

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 76
август
2010

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- БРУСИЛОВЕЦЬ О.А., КЛІШИН М.О., ЛАМПЕКА Р.Д., БРУСИЛОВЕЦЬ А.І. Реакції алкокситрихлоридів германію зі сполуками двокоординованого фосфору, які містять кратні $P=N$ зв'язки 73
- ФРИЦЬКИЙ І.О., ГОЛЕНЯ І.О., БОЙКО О.М., ХАУККА М. Будова та магнітні властивості координаційного полімеру міді (II) з 2-піколіновою кислотою — продуктом гідролітичної деструкції 2-піколінгідроксамової кислоти 75
- ШОВКОВА Г.В., ТРУНОВА О.К., ГУДИМА А.О. Синтез та дослідження комплексоутворення нового фосфорвмісного комплексону з 3d-металами 79
- ФАЙДЮК Н.В., СОКОЛЬСЬКИЙ В.Е., РОЇК О.С., БЛИЗНЮК А.В., САВЧУК Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Діаграма стану системи $NaF-LiF-LaF_3$ 85
- СТАРОКАДОМСЬКИЙ Д.Л. Вплив дисперсності та концентрації аеросилу в складі поліепоксидних композицій на їх набухання в кислих середовищах 89
- КОСТЮКОВ В.В., ХОМУТОВА Н.М., ЄВСТИГНЄВ М.П. "Калібровка" гідрофобного внеску у вільну енергію реакцій комплексоутворення ароматичних молекул у розчині 96

Органічна хімія

- СЛИВКА Н.Ю., ГЕВАЗА Ю.І., СТАНІНЕЦЬ В.І., КОРОЛЬЧУК С.І. Галогеноциклізація алілтїосечовин, одержаних на основі 2-метил-(2'-алкенілтіо)-4,6-діамінопіримідинів 102
- БРАТЕНКО М.К., ПАНАСЕНКО Н.В., ВОВК М.В. Нові функціоналізовані похідні 1-(2-тіазоліл)-піразолу 107
- ЛОМОВ Д.О., СМОЛЯР М.М., ДУДАРЕНКО Г.В. Синтез і міжмолекулярна поліциклізація N^2 -[4-(2-метил-3H-імідазо[4,5-b]піридин-3-іл)-феніл]піридин-2,3-діаміну 111

Хімія високомолекулярних сполук

- БРАТИЧАК М.М., ШУСТ О.В., АСТАХОВА О.Т., ЯГУПОЛЬСЬКИЙ Ю.Л. Хімічна модифікація епоксидних смол флуорвмісними спиртами-теломерами 116
- КОЗАК Н.В., ЛОБКО Є.В., ПЕРЕПЕЛИЦИНА Л.М., БАБІЧ В.Ф., ХАРЧЕНКО Н.М. Поверхневі властивості поліуретанів, що містять β -дикетонат європію(3+) 121

Інформація. Хроніка

- Пам'яті Віктора Васильовича Скопенка 127

Содержание

Неорганическая и физическая химия

БРУСИЛОВЕЦ А.А., КЛИШИН Н.А., ЛАМПЕКА Р.Д., БРУСИЛОВЕЦ А.И. Реакции алкокситрихлоридов германия с соединениями двукоординированного фосфора, содержащими кратные $P=N$ связи	73
ФРИЦКИЙ И.О., ГОЛЕНЯ И.О., БОЙКО О.М., ХАУККА М. Строение и магнитные свойства координационного полимера меди (II) с 2-пиколиновой кислотой — продуктом гидролитической деструкции 2-пиколингидроксамовой кислоты	75
ШОВКОВАЯ А.В., ТРУНОВА Е.К., ГУДИМА А.О. Синтез и исследование комплексообразования нового фосфорсодержащего комплексона с 3d-металлами	79
ФАЙДЮК Н.В., СОКОЛЬСКИЙ В.Э., РОИК А.С., БЛИЗНЮК А.В., САВЧУК Р.Н., ОМЕЛЬЧУК А.А. Диаграмма состояния системы $NaF-LiF-LaF_3$	85
СТАРОКАДОМСКИЙ Д.Л. Влияние дисперсности и концентрации аэросила в составе полиэпоксидных композиций на их набухание в кислых средах	89
КОСТЮКОВ В.В., ХОМУТОВА Н.М., ЕВСТИГНЕЕВ М.П. “Калибровка” гидрофобного вклада в свободную энергию реакций комплексообразования ароматических молекул в растворе	96

Органическая химия

СЛИВКА Н.Ю., ГЕВАЗА Ю.И., СТАНИНЕЦ В.И., КОРОЛЬЧУК С.И. Галогеноциклизация аллилтиомочевин, полученных на основе 2-метил-(2'-алкенилтио)-4,6-диаминопиримидинов	102
БРАТЕНКО М.К., ПАНАСЕНКО Н.В., ВОВК М.В. Новые функционализированные производные 1-(2-тиазолил)-пиразола	107
ЛОМОВ Д.А., СМОЛЯР Н.Н., ДУДАРЕНКО Г.В. Синтез и межмолекулярная полициклизация N^2 -[4-(2-метил-3 <i>H</i> -имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-3-ил)фенил]пиридин-2,3-диамина	111

Химия высокомолекулярных соединений

БРАТЫЧАК М.Н., ШУСТ Е.В., АСТАХОВА Е.Т., ЯГУПОЛЬСКИЙ Ю.Л. Химическая модификация эпоксидных смол флуорсодержащими спиртами-теломерами	116
КОЗАК Н.В., ЛОБКО Е.В., ПЕРЕПЕЛИЦЫНА Л.Н., БАБИЧ В.Ф., ХАРЧЕНКО Н.Н. Поверхностные свойства полиуретанов, содержащих β -дикетонат европия(3+)	121

Информация. Хроника

Памяти Виктора Васильевича Скопенко	127
---	-----

Contents № 8

Inorganic and Physical Chemistry

BRUSYLOVETS A.A., KLISHIN N.O., LAMPEKA R.D., BRUSILOVETS A.I. Reaction of germanium trichloroalkoxides with two-coordinate phosphorus compounds containing P=N multiple bonds	73
FRITSKY I.O., GOLENYA I.A., BOYKO A.N., HAUKKA M. Structure and magnetic properties of copper (II) coordination polymer with 2-picolinic acid – a product of hydrolytic destruction of 2-picolinehydroxamic acid	75
SHOVKOVA A.V., TRUNOVA Ye.K., GUDIMA A.O. Synthesis and investigation of complexes formation of new phosphorus-containing complexon with 3d-metals	79
FAIDYUK N.V., SOKOLSKY V.E., ROIK A.S., BLIZNYUK A.V., SAVCHUK R.N., OMELCHUK A.A. Phase diagram of the system NaF—LiF—LaF ₃	85
STAROKADOMSKY D.L. Influence of dispersion and concentration of aerosile in polyepoxide compositions on their swelling in acid mediums	89
KOSTJUKOV V.V., KHOMYTOVA N.M., EVSTIGNEEV M.P. Referencing of hydrophobic contribution to the free energy of the complexation reactions of aromatic molecules in solution	96

Organic Chemistry

SLIVKA N.Yu., GEVAZA Yu.I., STANINETS V.I., KOROL'CHUK S.I. Galogen ring formation of allyl thioureas synthesized on base of 2-methyl-(2'-alkenylthio)-4,6-diaminopyrimidines	102
BRATENKO M.K., PANASENKO N.V., VOVK M.V. New functionalization 1-(2-thiazolyl)-pyrazole derivatives	107
LOMQV D.A., SMOLYAR N.N., DUDARENKO G.V. Synthesis and intermolecular polycyclization of N ² -[4-(2-methyl-3H-imidazo[4,5-b]pyridine-3-yl)-phenyl]pyridine-2,3-diamine	111

Chemistry of High Molecular Compounds

BRATYCHAK M.M., SHUST O.V., ASTAHOVA O.T., YAGUPOLSKY Yu.L. Chemical modification of epoxy resins by fluorine-containing alcohols-telomers	111
KOZAK N.V., LOBKO Ye.V., PEREPELITSYNA L.N., BABICH V.F., KHARCHENKO N.N. Surface properties of polyurethanes that contain β-diketonate of europium(3+)	121

Information. News Items

In memory of Viktor Vasilyevich Skopenko	127
--	-----

УДК 546.18+546.289+54-142

О.А. Брусиловець, М.О. Клішин, Р.Д. Лампека, А.І. Брусиловець

РЕАКЦІЇ АЛКОКСИТРИХЛОРИДІВ ГЕРМАНІЮ ЗІ СПОЛУКАМИ
ДВОКООРДИНОВАНОГО ФОСФОРУ, ЯКІ МІСТЯТЬ КРАТНІ Р=N-ЗВ'ЯЗКИ

Показано, що при взаємодії алкокситрихлоридів германію складу $\text{Ge}(\text{OR}'')\text{Cl}_3$ ($\text{R}'' = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$) зі сполуками $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ та $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNCMe}_3$ у середовищі бензену відбуваються реакції в декілька етапів, кінцевим результатом яких є утворення триметилхлорсилану та сполук двовалентного трикоординованого германію, що стабілізовані за рахунок хелатного ефекту. Висновки про перебіг хімічних реакцій та будову одержаних сполук зроблено на основі ЯМР-спектрів (^{31}P , ^{13}C , ^1H).

ВСТУП. Раніше [1] нами було показано, що при взаємодії сполук $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ (1) і $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNCMe}_3$ (2) з тетраалкоксидами германію складу $\text{Ge}(\text{OR})_4$, де $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$, утворюються чотиричленні германійовмісні гетероцикли, замкнуті містковим атомом кисню алкоксигрупи $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NP}(\text{OR})\text{N}(\text{R}')\text{Ge}(\text{OR})_3$.

В останні роки сполуки подібного типу, а саме п'яти- та чотиричленні германовмісні гетероцикли застосовуються як каталізatori та кополімери при отриманні полімерних органічних сполук [2].

З урахуванням сказаного вище цікаво було дослідити взаємодію алкокситрихлоридів германію зі сполуками 1 та 2.

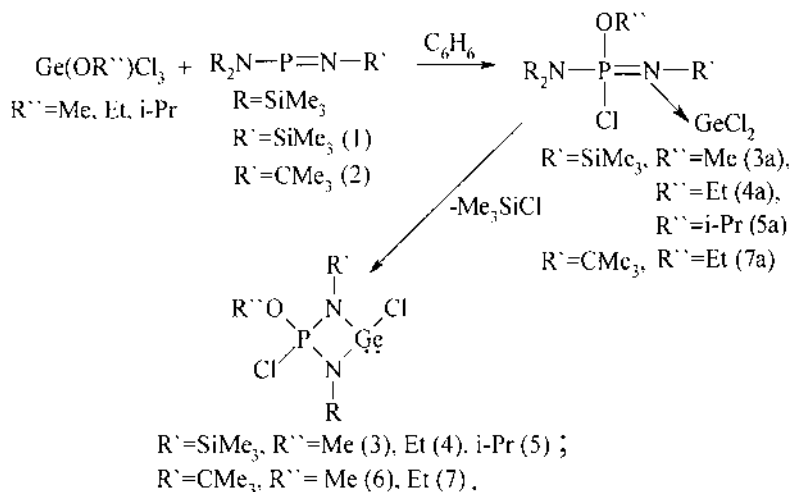
У даній роботі представлені результати вивчення взаємодії алкокситрихлоридів германію складу $\text{Ge}(\text{OR}'')\text{Cl}_3$ ($\text{R}'' = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$) зі сполуками 1 та 2.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Оскільки досліджувані сполуки мають високу чутливість до води та кисню, вся експериментальна робота була проведена в атмосфері аргону за стандартними методиками Шленка. Використані в роботі розчинники були ретельно абсолютовані за відомими методиками.

ЯМР-спектроскопічні дослідження проведені на приладі Varian Mercury з робочою частотою 400 МГц. Як дейтерований розчинник використовувався C_6D_6 . Хімічні зсуви приведені в м.ч. по відношенню до SiMe_4 як внутрішнього стандарту (^1H , ^{13}C) і до 85 % H_3PO_4 як зовнішнього стандарту (^{31}P). Вихідні сполуки низькокоордино-

ваного фосфору 1 та 2 одержані, як описано в літературі [3, 4]. Алкокситрихлориди германію синтезовані за методиками роботи [5].

Було показано, що алкокситрихлориди германію складу $\text{Ge}(\text{OR}'')\text{Cl}_3$ досить легко взаємодіють у середовищі бензола зі сполуками 1 та 2 і кінцевим результатом цієї взаємодії є утворення сполук 3—7, які містять у своєму складі двовалентний трикоординований германій, стабілізований за рахунок хелатуючого ефекту NR-груп:



Реакція між $\text{Ge}(\text{OMe})\text{Cl}_3$ та сполукою 1 протікає швидко і супроводжується утворенням проміжного продукту 3а, $\delta^{31}\text{P}$ 15.36 м.ч.. Аналіз даних ЯМР-спектроскопії ^{31}P , ^{13}C (таблиця) дозволяє нам стверджувати, що продукт 3а має будову, що приведена на схемі. Сполука 3а при кімнатній температурі за одну добу повністю перетворюється в сполуку 3, при цьому також продуктом

Результати ЯМР-спектроскопії досліджених сполук

Сполук а	ЯМР-спектроскопічні дані (δ , м.ч.; J , Гц)	Формула та вміст елементів, % *
3а	^{31}P 15.36 с; ^{13}C 3.37 (д, $^3J_{\text{PC}}=4$ Гц $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 3.55 (д, $^3J_{\text{PC}}=2$ Гц $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 53.15 (д, $^2J_{\text{PC}}=6$ Гц $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	
3	^{31}P 14.31 (кв, $^3J_{\text{PH}}=14.6$ Гц); ^{13}C 0.47 (д, $^3J_{\text{PC}}=4$ Гц $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 54.03 (д, $^2J_{\text{PC}}=6$ Гц $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); ^1H 0.215 (с, 18H ($\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$)), 3.62 (д, 3H $^3J_{\text{PH}}=14.6$ Гц $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{OPSi}_2\text{Ge}$: C 22.16/22.02 H 5.54/5.31 N 7.38/7.26 Ge 18.99/18.81
4а	^{31}P 13.56 с; ^{13}C 3.53 (д, $^3J_{\text{PC}}=5$ Гц $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 3.75 (д, $^3J_{\text{PC}}=2$ Гц $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 14.74 (д, $^3J_{\text{PC}}=11$ Гц $\text{POCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 64.07 (м, $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$)	
4	^{31}P 12.39 (т, $^3J_{\text{PH}}=8$ Гц); ^{13}C 0.47 (д, $^3J_{\text{PC}}=5$ Гц $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 15.19 (д, $^3J_{\text{PC}}=9$ Гц $\text{POCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 64.64 (д, $^2J_{\text{PC}}=2$ Гц $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); ^1H 0.244 (с, 18H ($\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$)), 0.992 (м, 3H POCH_2CH_3), 4.126 (м, 2H POCH_2CH_3)	$\text{C}_8\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{OPSi}_2\text{Ge}$: C 24.42/24.21 H 5.85/5.66 N 7.12/6.97 Ge 18.32/18.15
5а	^{31}P 10.11 с; ^{13}C 3.62 (д, $^3J_{\text{PC}}=4$ Гц $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 3.90 (д, $^3J_{\text{PC}}=4$ Гц $\text{N}(\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3)_2$), 22.55 (д, $^3J_{\text{PC}}=4$ Гц $\text{POCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 73.43 (д, $^2J_{\text{PC}}=6$ Гц $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$)	
5	^{31}P 10.44 (д, $^3J_{\text{PH}}=9.7$ Гц); ^{13}C 0.79 (д, $^3J_{\text{PC}}=5$ Гц $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 23.49 (д, $^3J_{\text{PC}}=4$ Гц $\text{POCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 74.82 (д, $^2J_{\text{PC}}=8$ Гц $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); ^1H 0.265 (с, 18H ($\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$)), 1.137 (д, 6H $^3J_{\text{PH}}=9.7$ Гц) $\text{POCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 3.594 (м, 1H $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$)	$\text{C}_9\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{OPSi}_2\text{Ge}$: C 26.53/26.34 H 6.14/5.98 N 6.87/6.69 Ge 17.69/17.54
6	^{31}P 10.95 (кв, $^3J_{\text{PH}}=13$ Гц); ^{13}C 0.76 (д, $^3J_{\text{PC}}=4$ Гц $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 31.12 (д, $^2J_{\text{PC}}=5$ Гц $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 52.95 (д, $^3J_{\text{PC}}=10$ Гц $\text{NC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 54.05 (д, $^2J_{\text{PC}}=6$ Гц $\text{N}\underline{\text{C}}\text{CH}_3$); ^1H 0.245 (с, 9H $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$), 1.230 (с, 9H $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 3.506 (м, 3H $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{OPSi}_2\text{Ge}$: C 26.44/26.25 H 5.78/5.64 N 7.71/7.59 Ge 19.83/19.71
7а	^{31}P 10.20 с; ^{13}C 3.34 (д, $^3J_{\text{PC}}=4$ Гц $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 3.58 (д, $^3J_{\text{PC}}=6$ Гц $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 14.82 (д, $^3J_{\text{PC}}=11$ Гц $\text{POCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 32.05 (д, $^3J_{\text{PC}}=5$ Гц $\text{NC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 62.91 (д, $^2J_{\text{PC}}=7$ Гц $\text{N}\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 64.88 (д, $^2J_{\text{PC}}=6$ Гц $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$)	
7	^{31}P 8.87 (м, $^3J_{\text{PH}}=8$ Гц); ^{13}C 0.84 (д, $^3J_{\text{PC}}=4$ Гц $\text{NSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 15.18 (д, $^3J_{\text{PC}}=9$ Гц $\text{POCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 31.19 (д, $^3J_{\text{PC}}=9$ Гц $\text{PNC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 52.91 (д, $^2J_{\text{PC}}=5$ Гц $\text{PN}\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 62.95 (д, $^2J_{\text{PC}}=5$ Гц $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); ^1H 0.273 (с, 9H $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$), 0.982 (м, 3H $\text{POCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.263 (с, 9H $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 4.266 (м, 2H $\text{PO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$)	$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{OPSi}_2\text{Ge}$: C 28.64/28.49 H 6.10/5.97 N 7.42/7.31 Ge 19.09/18.93

* У чисельнику — розраховано, в знаменнику — знайдено, %.

реакції є Me_3SiCl (схема). Висновки про таку будову сполуки були зроблені на основі спектрів ЯМР ^{31}P , ^{13}C та ^1H та за даними наших попередніх досліджень. Ця реакція являється альтернативним методом одержання сполук двовалентно-

го трикоординатного германію, а саме важливого класу сполук — герміленів, які останнім часом інтенсивно вивчаються [6].

У випадку $\text{Ge}(\text{OEt})\text{Cl}_3$ і $\text{Ge}(\text{Oi-Pr})\text{Cl}_3$ взаємодія зі сполукою 1 протікає подібно до

Ge(OMe)Cl₃, але у випадку Ge(OEt)Cl₃ реакція завершується через дві доби, а у випадку Ge(Oi-Pr)Cl₃ — через три доби з утворенням відповідно сполук 4 і 5. Сполуки 3—5 можуть бути очищені шляхом відгонки розчинника та Me₃SiCl у вакуумі та ідентифіковані згідно із ЯМР-спектрами ³¹P, ¹³C та ¹H і за даними елементного аналізу. Ці сполуки представляють собою в'язкі безбарвні рідини.

Подібним чином також відбуваються реакції Ge(OMe)Cl₃ та Ge(OEt)Cl₃ зі сполукою 2, але у випадку Ge(OMe)Cl₃ реакція протікає настільки швидко, що не вдається зафіксувати проміжну форму. Сполуки 6 та 7 були виділені та ідентифіковані, як описано вище.

Отже, нами було досліджено взаємодію між алкокситрихлоридами германію типу Ge(OR')Cl₃ (R' = Me, Et, i-Pr) та сполуками двокоординатного тривалентного фосфору, які містять кратні зв'язки фосфор—нітроген. Показано, що в середовищі бензену дана взаємодія приводить до утворення герміленів, які не містять об'ємних замісників при атомі металу.

РЕЗЮМЕ. Показано, що при взаємодії алкокситрихлоридів германію состава Ge(OR')Cl₃ (R' = Me, Et, i-Pr) с соединениями (Me₃Si)₂NPNSiMe₃ и

(Me₃Si)₂NPNCMe₃ в среде бензена реакции проходят несколько этапов, конечным результатом которых является образование триметилхлорсилана и соединений двухвалентного трикоординированного германия, которые стабилизированы за счет хелатного эффекта. Выводы о прохождении химических реакций и строении полученных соединений сделаны на основе ЯМР-спектров (³¹P, ¹³C, ¹H).

SUMMARY. The interaction of germanium trichloroalkoxides Ge(OR')Cl₃ (R' = Me, Et, i-Pr) with compounds (Me₃Si)₂NPNSiMe₃ and (Me₃Si)₂NPNCMe₃ in benzene solution lead to formation of three-coordinate germanium (II) compounds and Me₃SiCl. These compounds were stabilized by nitrogen of NR group. All interactions were investigated by ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectroscopy.

1. Брусиловець О.А., Вініченко О.В., Брусиловець А.І., Лампека Р.Д. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 11—15.
2. Neumann W.P. // Chem. Rev. -1991. -**91**. -Р. 311—334.
3. Niecke E., Flick W. // Angew. Chem. -1973. -**85**, № 13. -S. 586—587.
4. Scherer O.J., Kuhn N. // J. Organometal. Chem. -1974. -**92**, № 1. -Р. C3—C6.
5. Mazerolles M., Gregoire F. // Synth. react. Inorg. met-chem. -1986. -**16**. -Р. 905.
6. Aman A., Byrne J. J., Saur I. et al. // J. Organometal. Chem. -2001. -**622**. -Р. 190—198.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 11.02.2010

УДК 541.49

І.О. Фрицький, І.О. Голень, О.М. Бойко, М. Хаукка

БУДОВА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНОГО ПОЛІМЕРУ МІДІ (II) З 2-ПІКОЛІНОВОЮ КИСЛОТОЮ — ПРОДУКТОМ ГІДРОЛІТИЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ 2-ПІКОЛІНГІДРОКСАМОВОЇ КИСЛОТИ

Встановлено, що при взаємодії 2-піколінгидроксамової кислоти з солями міді (II) у водному розчині відбувається гідролітичне розщеплення гідроксаматних груп до карбоксилатних з утворенням координованих аніонів піколінової кислоти (o-Pica). За даними рентгеноструктурного аналізу та криомагнетохімічного дослідження, продукт гідролізу складу [Cu(o-Pica-H)₂]_n·2nH₂O є координаційним полімером, у якому спостерігається слабка антиферомагнітна взаємодія між йонами міді (II), опосередкована через подовжені аксіальні контакти Cu—O (карбоксилат).

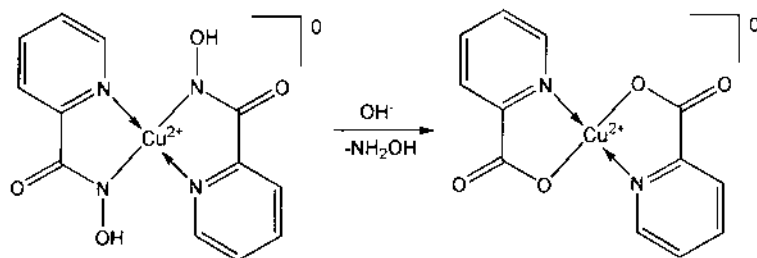
ВСТУП. Гідроксамові кислоти (ГК) є високоефективними хелатуючими лігандами по відношенню до багатьох йонів металів, що обумовило їх широке застосування в аналізі, а також як ефек-

тивних інгібіторів металовмісних ферментів [1, 2]. В останні роки ГК привертають значну увагу також у зв'язку зі своєю здатністю виступати як місткові ліганди та утворювати поліядерні сполу-

© І.О. Фрицький, І.О. Голень, О.М. Бойко, М. Хаукка, 2010

ки із специфічними властивостями, наприклад, мідьвмісні металокрауни [3]. Однак комплексоутворення ГК із солями міді (II) нерідко ускладнюється процесами гідролітичної деструкції гідроксаматних груп у протонодонорних розчинниках. Каталіз йонами міді (II) гідролізу амідів та гідроксаматів неодноразово спостерігався раніше і був предметом наших попередніх досліджень [4].

У ході вивчення реакцій комплексоутворення міді (II) з 2-піколінгідроксамовою кислотою (о-РyMHA) нами було відмічено, що у нейтральних і лужних розчинах відбувається поступовий гідроліз гідроксаматного ліганду до відповідної карбонової (о-піколінової) кислоти та гідроксиламіну. Про це свідчить поступова зміна кольору розчинів (з темно-зеленого на синій), кристалізація поряд із зеленими синіх кристалів комплексів, а також помітно понижений вміст азоту в останніх. В ІЧ-спектрах зразків синіх кристалів виявляються смуги $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ та $\nu_s(\text{COO}^-)$, характерні для депротонованих карбоксилатів. У водних та водно-метанольних розчинах гідроліз є досить помітним, тому не вдається виділити в індивідуальному стані аніонних комплексів о-РyMHA, не забруднених домішками карбоксилатних сполук. Так, при спробі отримати різноманітні внутрішньокмплесні сполуки та аніонні комплекси в результаті опосередкованого йонами міді (II) гідролізу о-РyMHA у слабколужному середовищі нами неодноразово були ізольовані кристали, забарвлені в нетиповий для піридилгідроксаматів міді (II) яскраво-синій колір. Кристали складу $[\text{Cu}(\text{o-Pica-H})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ містять продукт гідролізу о-РyMHA — 2-піколінову кислоту (о-Pica). Реакція, що приводить до утворення зазначеного комплексу, може бути представлена наступною схемою:



Очевидно, підвищення ефективності гідролітичного розщеплення гідроксаматів при їх взаємодії з солями міді (II) може пояснюватися наступними факторами. По-перше, координація гідроксаматної групи приводить до істотної додат-

кової поляризації $\text{C}=\text{O}$ -групи і, відповідно, зменшення порядку зв'язку. Результатом цього є підвищення ефективного позитивного заряду δ^+ на атомі вуглецю та полегшення нуклеофільної атаки гідроксид-йонів. По-друге, місця в аксіальних позиціях координаційної сфери міді (II) можуть займати молекули води, які при координації виявляють здатність депротонуватися навіть у нейтральних розчинах, тобто фактично гідроксид-йони можуть генеруватися в координаційній сфері і бути просторово наближеними до зв'язку $\text{C}=\text{O}$. Тому нуклеофільна атака OH^- на карбонільний атом вуглецю є внутрішньомолекулярною. В результаті швидкість реакції не залежить від концентрації OH^- і тому механізм гідролізу імітує дію металовмісних гідролітичних ферментів (наприклад, аміно- та карбоксипептидаз), а самі комплекси можуть розглядатися як їх функціональні моделі [5].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ. Ліганд 2-піколінгідроксамової кислоти (о-РyMHA) було синтезовано згідно з опублікованою методикою [6].

Розраховано: С 52.17; Н 4.38; N 20.28. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_2$ (138.13). Знайдено: С 52.40; Н 4.33; N 20.09. СІ-MS: 138.1 $[\text{M}^+]$ (100 %). ІЧ (cm^{-1}): 910, 1026 ($\nu_{\text{N-O}}$), 1566 (амід II), 1651 ($\nu_{\text{C=O}}$, амід I), 3341 ($\nu_{\text{O-H}}$).

Сполуку *катена*- $[\text{Cu}(\text{o-Pica-H})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ було одержано при додаванні 0.1 М водного розчину солі $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 мл, 0.1 ммоль) до 0.1 М розчину о-РyMHA в метанолі (2 мл, 0.2 ммоль), після чого одержаний прозорий зелений розчин залишали упарюватися на повітрі при кімнатній температурі. По мірі упарювання розчину протягом декількох годин його колір поступово змінювався на блакитний. Через 24—36 год з розчину виділялися яскраво-сині кристали, які відфільтровували, промивали холодною водою та висушували на повітрі. Придатні для рентгеноструктурного аналізу кристали було отримано шляхом розчинення одержаного продукту в 5 мл ДМСО з наступною кристалізацією методом повільної дифузії пари ізопропанолу у розчин сполуки. Вихід 76 %.

Розраховано: С 41.93; Н 3.52; N 8.15; Cu 18.48. $\text{CuC}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ (343.78). Знайдено: С 41.95; Н 3.34; N 8.31; Cu 18.39.

Вміст вуглецю, азоту та водню визначали з допомогою аналізатора МОД-1106 фірми Carlo Erba Strumentazione (Італія). Аналіз на вміст міді проводили методом атомно-абсорбційної спект-

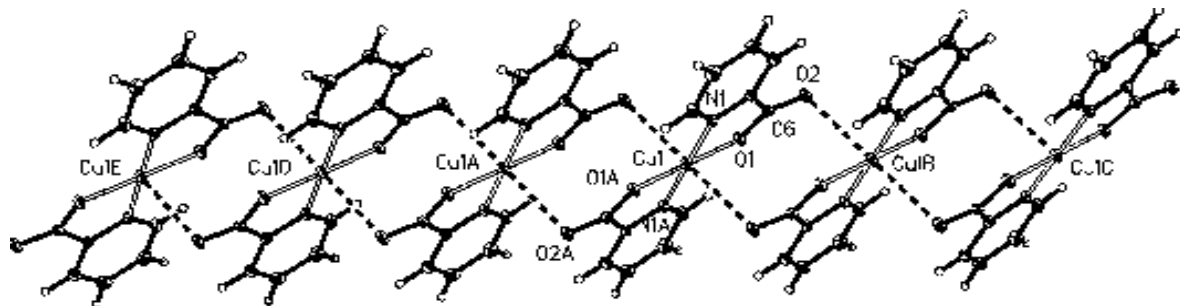


Рис. 1. Будова полімерних ланцюгів у структурі *катена*-[Cu(o-Pica-H)₂]_n·2nH₂O.

роскопії. Спектри дифузного відбиття (СДВ) та електронні спектри поглинання (ЕСП) отримували на приладі Specord UV-VIS M-40 (Carl Zeiss Jena) в діапазоні 30000—11000 см⁻¹ при температурі 293 К. ІЧ-спектри записували на приладі UR-10 в області 400—4000 см⁻¹ із використанням таблеток KBr.

Магнітну сприйнятливість вимірювали в інтервалі температур 1.7—300 К на автоматичному магнетометрі Quantum Design MPMS-5 SQUID при напруженості зовнішнього поля 0.2 та 0.5 Тл. Перед вимірюванням зразок ретельно розтирали у порошок, після чого поміщали у пластикову капсулу. При перерахунку масових на молекулярні сприйнятливості враховували поправки на діамагнетизм (константи Паскаля [7]) та температурно-незалежний парамагнетизм іонів 3d-металів [7], а також сприйнятливості капсули та утримувача зразка.

Рентгеноструктурний аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі Nonius Карра CCD методом ψ -сканування на MoK α -випромінюванні. Структура була розшифрована прямим методом з використанням програми SHELXS-97 та уточнена в повноматричному варіанті в анізотропному режимі для неводневих атомів за програмою SHELXL-97 [8]. Атоми водню молекул води було локалізовано об'єктивно з диференційних Фур'є-синтезів, їх позиційні та ізотропні термальні параметри включали в подальші стадії уточнення. Координати C—H протонів розраховували з ідеалізованої геометрії відповідних груп, до яких входили дані протони.

Будову сполуки *катена*-[Cu(o-Pica-H)₂]_n·2nH₂O було встановлено за допомогою РСТА. Слід відмітити, що хоча структура є відомою [9—11], не було проведено її детального магнетохімічного дослідження. Тому ми наводимо стислий опис цієї структури, що є необхідним для подальшого

розгляду її магнітних властивостей. Структура складається з одновимірних полімерних ланцюгів [Cu(o-Pica-H)₂]_n та сольватних молекул води, що поєднані між собою водневими зв'язками. У полімерних ланцюгах (рис. 1) мономерні біс(*o*-піколінатні) фрагменти виявляються поєднаними у координаційний полімер за рахунок аксіальних зв'язків Cu(1)—O(2)(*x*+1, *y*, *z*) = 2.697(1) Å, які центральний атом утворює з карбоксилатними атомами кисню сусідніх моноядерних комплексів. Останні утворені йоном міді (II), який знаходиться у центрі інверсії, і двома *транс*-розташованими *o*-піколінат-аніонами, координованими до йона міді (II) хелатним способом через атоми азоту піридинового кільця і карбоксилатного атома кисню. Відстані Cu(1)—O(1) і Cu(1)—N(1) в екваторіальній площині лише незначно відрізняються між собою і дорівнюють 1.944(1) і 1.960(1) Å відповідно. Відстані Cu(1)···Cu(1)(*x*+1, *y*, *z*) вздовж полімерних ланцюгів дорівнюють 5.0953(2) Å.

Карбоксилатні групи координовані бідентатно-містковим способом з утворенням ортогональних містків Cu(1)—O(1)C(6)O(2)—Cu(1)(*x*+1, *y*, *z*). Кут Cu(1)—O(2)*—C(6)* дорівнює 103.2(1)^o. Таким чином, йони міді виявляються пов'язаними двома триатомними ортогональними містками, які можуть опосередковувати обмінну взаємодію між ними. Довжини зв'язків і значення валентних кутів приведені в таблиці.

Як зазначалося вище, незважаючи на той факт, що структура *катена*-[Cu(o-Pica-H)₂]_n·2nH₂O була відома раніше [9—11], криомагнетохімічне дослідження цієї сполуки не проводилося. В роботі [10] повідомлялося лише значення магнітного моменту даної сполуки при кімнатній температурі, яке дорівнює 1.90 М.Б. і практично співпадає із знайденим нами (див. нижче). У зв'язку з тим, що сполука *катена*-[Cu(o-Pica-H)₂]_n·2nH₂O за своєю будовою є полімерною, цікаво було дослідити

Довжини зв'язків (Å) та валентні кути (°) у структурі *катена*-[Cu(o-Pica-H)₂]_n·2nH₂O

Зв'язок	Кут	Зв'язок	Кут	Зв'язок	Кут
Cu(1)–O(1)	1.944(9)	O(1)*–Cu(1)–O(1)	180.00(6)	C(5)–N(1)–C(1)	119.68(12)
Cu(1)–N(1)	1.960(1)	O(1)–Cu(1)–N(1)	83.81(4)	N(1)–C(1)–C(2)	122.21(13)
O(1)–C(6)	1.280(2)	O(1)–Cu(1)–N(1)*	96.19(4)	N(1)–C(1)–C(6)	113.84(11)
O(2)–C(6)	1.236(2)	N(1)–Cu(1)–N(1)	180.00(1)	C(2)–C(1)–C(6)	123.94(12)
N(1)–C(5)	1.338(2)	O(1)–Cu(1)–O(2)**	94.70(4)	N(1)–C(5)–C(4)	121.13(13)
N(1)–C(1)	1.346(2)	O(1)*–Cu(1)–O(2)**	85.30(4)	O(2)–C(6)–O(1)	125.24(12)
Cu(1)–O(2)**	2.697(1)	N(1)–Cu(1)–O(2)**	90.70(4)	O(2)–C(6)–C(1)	119.68(12)
Cu(1)***Cu(1)**	5.0953(2)	N(1)*–Cu(1)–O(2)**	89.30(4)	O(1)–C(6)–C(1)	115.07(11)

Операція симетрії для генерування еквівалентних атомів: * $-x+2, -y, -z+2$; ** $x+1, y, z$.

її кріомагнітну поведінку. Зокрема, важливо було з'ясувати, наскільки ефективно можуть опосередковувати обмінну взаємодію триатомні ортогональні карбоксилатні містки, включені до подовжених аксіальних ян-теллерівських контактів мідь—кисень.

Катена-[Cu(o-Pica-H)₂]_n·2nH₂O виявляє температурно-незалежний ефективний магнітний момент протягом температурного інтервалу 10–300 К (рис. 2). При 300 К його значення складає 1.914 М.Б., що потрапляє в діапазон нормальних експериментальних значень для йонів міді (II) (1.7–2.2 М.Б.). Збільшення величини знайденого магнітного моменту порівняно з чисто спіновим значенням (1.73 М.Б.) пояснюється помітно більшою, ніж 2, величиною середнього *g*-фактора (див. нижче). При пониженні температури магнітний момент спочатку дуже незначно зростає (до 1.945 М.Б. при 100 К), а потім дещо зменшується (до 1.889 при 10 К). Зазначені ефекти зміни величини магнітного моменту є дуже незначними і можуть пояснюватися ефектами преференційної орієнтації мікрокристалів зразка у магнітному полі.

При зниженні температури нижче 10 К магнітний момент починає різко зменшуватися і при 1.8 К його значення складає 1.629 М.Б. Даний ефект може пояснюватися проявом дуже слабкої антиферромагнітної взаємодії між йонами міді (II) вздовж полімерного ланцюга, опосередкованої ортогональними карбоксилатними містками.

Температурна залежність зворотної магнітної сприйнятливості (рис. 3) підпорядковується закону Кюрі: графік проходить через початок координат з точністю до похибки вимірювань. Розрахована з використанням константи Кюрі (*C*) вели-

чина середнього *g*-фактору складає 2.219, підстановка її у вираз для розрахунку очікуваного магнітного моменту ($\mu = g\sqrt{S(S+1)}$) для $S = 1/2$ дає 1.922 М.Б., що фактично співпадає зі спостереженою при кімнатній температурі величиною ефективного магнітного моменту. Дослідження залежності магнетизації зразка від напруженості зовнішнього поля свідчить про

те, що при 5 Тл приблизно на 95 % досягається очікувана величина магнетизації насичення для йонів міді, що не взаємодіють ($M/N\beta = gS \approx 1.1$).

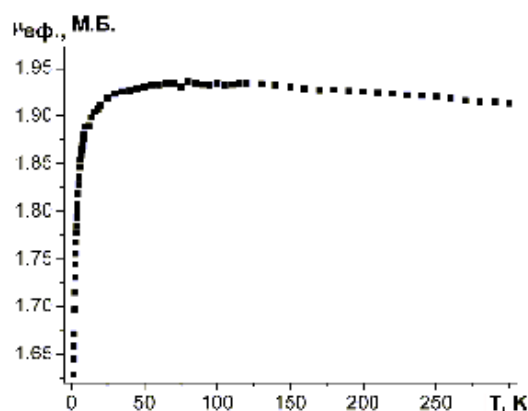
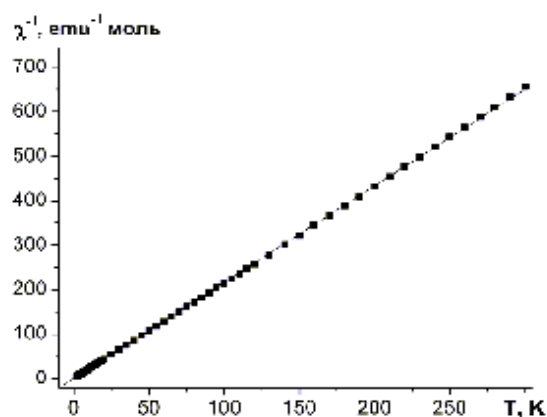


Рис. 2. Температурна залежність магнітного моменту на один йон міді.

Рис. 3. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості для *катена*-[Cu(o-Pica-H)₂]_n·2nH₂O. $C=0.4615$, $\theta=0$ К, $g=2.219$.

Це ще раз підтверджує, що обмінна взаємодія між йонами міді (II) вздовж полімерного ланцюга є дуже слабкою.

Спроби описати магнітну поведінку за допомогою моделі Боннера–Фішера [7] для одновимірних полімерів виявилися безуспішними і були відкладені, оскільки кривизна залежностей магнітної сприйнятливості та добутку χT від температури для даної сполуки є відмінними від характерних для систем, що підпорядковуються згаданий моделі.

РЕЗЮМЕ. Установлено, що при взаємодії 2-пиколингідроксамової кислоти з солями міді (II) в водних розчинах відбувається гідролітичне розщеплення гідроксамових груп до карбоксилатних з утворенням координованих аніонів пиколинової кислоти (o-Pica). По даним рентгеноструктурного аналізу і криоманетохімічного дослідження, продукт гідролізу складу $[\text{Cu}(\text{o-Pica-H})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ має будову координаційного полімера, в якому спостерігається слабе антиферромагнітне взаємодія між йонами міді (II), опосередоване через удлинненні аксиальні контакти.

SUMMARY. Reaction of 2-picolinehydroxamic acid with copper (II) salts in aqueous solution was shown to proceed with consequent hydrolytic decomposition of the hydroxamic groups to carboxylic with formation of the

coordinated anions of 2-picolinic acid (o-Pica). According to X-ray single crystal analysis and cryomagnetochemical measurements results, the product of hydrolysis of composition $[\text{Cu}(\text{o-Pica-H})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ is the coordination polymer in which a weak antiferromagnetic interaction between the copper (II) ions mediated by the elongated axial contacts Cu–O (carboxylate) is observed.

1. Пилипенко А.Т., Зулфигаров О.С. Гидроксамовые кислоты. -М: Наука, 1989.
2. Chemistry and biology of hydroxamic acids / Ed. H. Kehl H. -New York: Karger, 1982.
3. Gumienna-Kontecka E., Golenya I.A., Dudarenko N.M. et al. // New J. Chem. -2007. -31, № 10. -P. 1798—1805.
4. Фрицький І.О., Дударенко М.М., Єфетова О.П. та ін. // Доп. НАН України. -1999. -№ 11. -С. 144—147.
5. Kaim W., Schwederski B. Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. -Chichester: Wiley, 1994.
6. Hynes J.B. // Med. Chem. -1970. -13, № 8. -P. 1235—1237.
7. Kahn O. Molecular Magnetism. -New York: VCH, 1994.
8. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. -University of Gottingen, Germany, 1997.
9. Segla P., Jamnicky M., Koman M. et al. // Polyhedron. -1998. -17, № 25–26. -P. 4525—4533.
10. Du M., Bu X.-H., Shionoya M., Shiro M. // J. Mol. Struct. -2002. -607, № 2–3. -P 155—161.
11. Faure R., Loiseleur H., Thomas-David G. // Acta Crystallogr., Sect. B. -1973. -29, № 9. -P. 1890—1893.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 11.02.2010

УДК 54-386 : 546.711:546.73:546.74:546.56:546.47

Г.В. Шовкова, О.К. Трунова, А.О. Гудима

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НОВОГО ФОСФОРВМІСНОГО КОМПЛЕКСОНУ З 3d-МЕТАЛАМИ

Вперше синтезовано новий, не описаний у літературі комплексон — фосфометиламіноянтарну кислоту (phmas) з DL-аспарагінової і йодметилфосфонової кислот. Методом рН-потенціометричного титрування досліджено кислотні властивості комплексону та процеси комплексоутворення в еквімолярних системах phmas з 3d-металами (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). За одержаними результатами встановлено утворення комплексних форм різного протонного складу, розраховано константи стійкості комплексів та побудовано діаграми розподілу комплексних форм. У комплексах складу ML збільшення констант стійкості порівняно з протонованими комплексами MH_nL ($n=0-3$) пов'язане з формуванням додаткових хелатних циклів за рахунок нових зв'язків йонів металу з атомом азоту phmas.

ВСТУП. Одним із напрямків сучасної координаційної хімії є створення нових сполук, яким при-

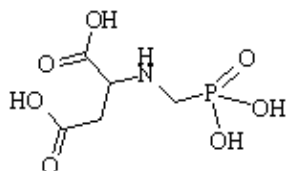
таманна біологічна активність. Представниками таких біологічно-активних сполук є комплексони

© Г.В. Шовкова, О.К. Трунова, А.О. Гудима, 2010

та комплексонати металів [1, 2]. Відомо, що етилендіаміндіантарна кислота, яка містить у складі молекули фрагменти янтарної та аспарагінової кислот, і комплекси 3d-металів на її основі проявляють фізіологічну дію (є біологічно активними речовинами) та використовуються в рослинництві, тваринництві і медицині [3—5]. Водночас відомо, що комплекси, що містять фосфонові групи, також являються біологічно активними сполуками та відіграють важливу роль у процесах життєдіяльності живих організмів [6]. Яскравим представником фосфорвмісних комплексонів є оксіетилідендифосфонові кислота, що є регулятором росту, має антимікробні та антивірусні властивості [1].

Можливість об'єднання в одній молекулі ліганду різних за своєю хімічною природою функціональних груп (карбоксильних, фосфонових та аміногруп) дозволяє одержати нову сполуку з рядом унікальних властивостей.

Метою даної роботи є синтез, дослідження властивостей та вивчення комплексоутворення з біологічно активними мікроелементами (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) нового фосфорвмісного комплексу фосфометиламіноянтарної кислоти (phmas, H_4L):



ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для вивчення процесів комплексоутворення у системах $M : phmas = 1:1$ ($M = Mn^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) використано водні розчини нітратів і сульфатів відповідних 3d-металів кваліфікації х.ч. Точну концентрацію йонів металів визначено методом комплексонометричного титрування [7]. Робочі розчини phmas готували по точно взятій наважці. рН вимірювали з допомогою рН-метра 150-МА, точність визначення — ± 0.05 . Потенціометричне титрування проводили розчином $NaOH$ ($C_{NaOH} = 0.1$ моль/дм³) при 20 °С та постійній йонній силі 0.1 ($NaNO_3$).

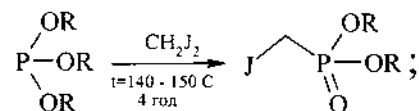
Вміст Н, С, N встановлено на CHN-аналізаторі за стандартними методиками. Вміст фосфору визначали методом гравіметрії. ЯМР-дослідження на ядрах ^{31}P , ^{13}C , 1H проводили на приладі Avance 400 фірми Bruker.

Вперше синтезовано не описаний раніше в

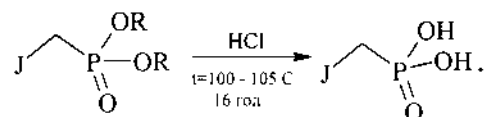
літературі комплексон (фосфометиламіноянтарну кислоту), який містить в своєму складі фрагменти аспарагінової та метилфосфонові кислот. В основі синтезу покладено реакцію N-алкілювання молекули аспарагінової кислоти електрофільним агентом — йодметилфосфонові кислотою, оскільки відповідний естер виявився непридатним для алкілювання.

Спочатку одержували фосфорилуючий агент — йодметилфосфонові кислоту, синтез якої проходить в 2 стадії:

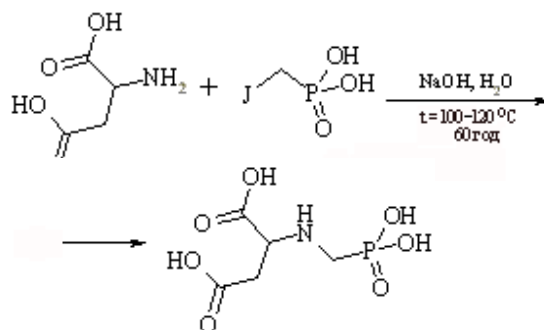
1) діізопропіловий ефір йодметилфосфонові кислоти синтезували за реакцією Арбузова нагріванням еквімолярної суміші триізопропілфосфіта $(RO)_3P$ і йодистого метилену CH_2I_2 у струмені аргону для видалення утворюваного йодистого ізопропілу. Продукт реакції переганяли у вакуумі, збираючи фракцію з $t_{кип} = 72\text{—}74$ °С / 0.02 мм. рт. ст.:



2) йодметилфосфонові кислоту одержували кислотним гідролізом діізопропілового ефіру йодметилфосфонові кислоти (кип'ятіння з чотирьохкратним надлишком HCl (1:1) протягом 10 год):

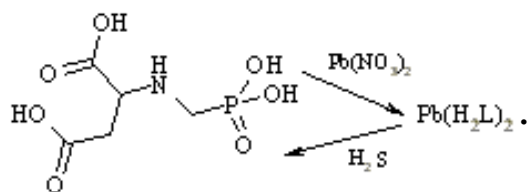


Синтез фосфометиламіноянтарної кислоти проводили, нагріваючи суміш DL-аспарагінової і йодметилфосфонові кислот у сильнолужному середовищі (рН 11—12). Хід реакції контролювали по ЯМР ^{31}P до зникнення сигналу натрієвої солі йодметилфосфонові кислоти ($\delta_P = 12$ м.ч., триплет $^3J_{HP} = 7.6$ Гц):



Очищення phmas після видалення натрієвих

солей з підкисленого розчину проводили шляхом обробки відфільтрованого розчину надлишком насиченого розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ з одержанням осаду білої дрібнокристалічної свинцевої солі комплексу аналогічно описаному в роботі [8]. Далі суспензію свинцевої солі у воді насичували струмом газоподібного сірководню для кількісного видалення чорного осаду сульфиду свинцю. Прозорий водний розчин після фільтрування упарювали в вакуумі при 60—70 °С до утворення поруватої склоподібної маси чистого комплексу:



Одержану сполуку phmas ідентифікували за даними хімічного аналізу та ЯМР (^{13}C , ^1H) (рис. 1, а, б).

Знайдено: N 6.11; C 26.42; H 4.46; P 13.60. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_7\text{P}$. Розраховано: N 6.17; C 26.44; H 4.461; P 13.64.

В спектрах ЯМР ^{13}C (рис. 1, а) в області сильних полів (33—59 м.ч.) розташовані сигнали аліфатичних атомів вуглецю. В слабкому полі (171—173 м.ч.) зафіксовано 2 сигнали нерівноцінних карбоксильних груп: $-\text{COOH}$ і ацетатна — $-\text{CH}_2\text{COOH}$ відповідно.

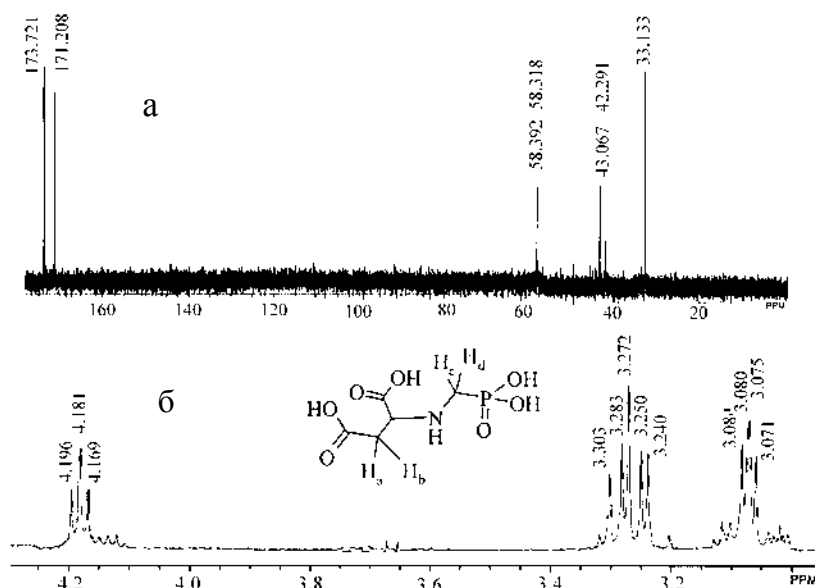
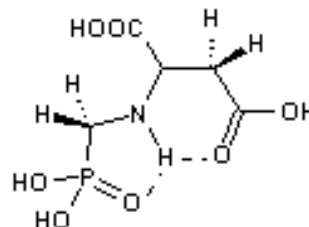


Рис. 1. Спектр ЯМР фосфометиламіноянтарної кислоти: а — ^{13}C ; б — ^1H .

Спектри ^1H phmas (рис. 1, б) набагато складніші очікуваного спектру першого порядку (дублет $-\text{CH}_2\text{COOH}$, триплет $-\text{CH}-$, дублет метилфосфонової $-\text{CH}_2\text{P}$). Вони свідчать про нееквівалентність всіх протонів у молекулі phmas , що проявляється у вигляді двох спінових систем: АВХ для CH_2P -групи і АВМ — для CHCH_2 -фрагменту аспарагінової кислоти. В спектрі ЯМР ^1H phmas спостерігається псевдо-триплет $-\text{CH}-\text{N}$ (4.15—4.20 м.ч.) і два складних мультиплети: $-\text{CH}_2\text{P}$ (3.20—3.35 м.ч.); $-\text{CH}_2\text{COOH}$ (3.05—3.15 м.ч.).

Нерівноцінність всіх протонів у молекулі можна пояснити утворенням внутрішньо- і міжмолекулярних водневих зв'язків з реалізацією міцних 5- і 6-членних хелатних циклів, в яких нееквівалентні протони по-різному розташовані відносно циклів в аксіальних і екваторіальних положеннях:



Дослідження кислотних властивостей phmas проводилося методом рН-потенціометрії. При розчиненні phmas у воді вихідне значення рН становило 3.42, тому кислотні властивості в сильно-кислій області досліджували окремо шляхом ацидометричного титрування ($\text{C}_{\text{HCl}}=0.1 \text{ н.}$).

На кривій титрування phmas розчином NaOH (рис. 2, крива 1) спостерігаються два стрибки рН при додованні 1 і 2 екв. NaOH і три буферні області дисоціації протонів. Перший стрибок рН має розмитий вигляд і відповідає дисоціації двох кислотних груп, які мають близькі значення констант дисоціації, другий, більш виражений стрибок рН, — дисоціації останньої протонованої групи, а саме бетаїнового протону аміногрупи.

Визначення констант дисоціації phmas за даними потенціометричного титрування прямим методом розрахунку неможливо, оскільки рК кислих протонів фосфонової і карбоксильних груп відрізня-

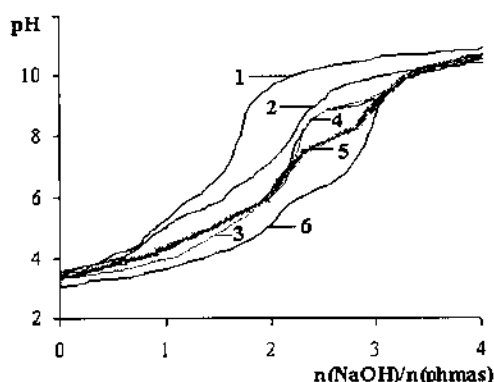


Рис. 2. Криві потенціометричного титрування 3d-металів з phmas ($M : \text{phmas} = 1:1$, $C_{\text{phmas}} = 10^{-3}$ моль/дм³): 1 – phmas; 2 – Mn(II)—phmas; 3 – Co(II)—phmas; 4 – Ni(II)—phmas; 5 – Zn(II)—phmas; 6 – Cu(II)—phmas.

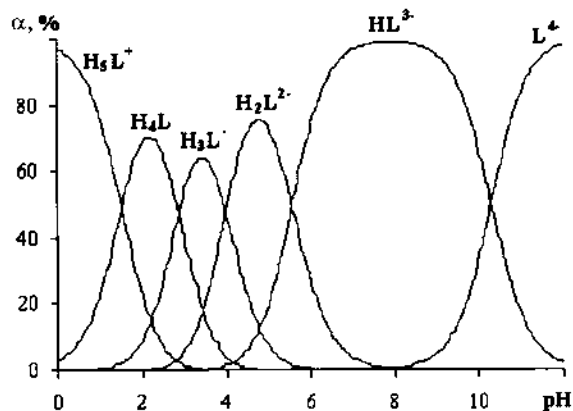


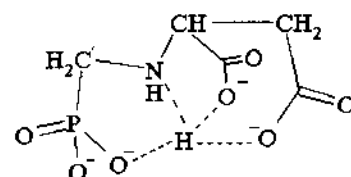
Рис. 3. Діаграма розподілу дисоційованих форм phmas у залежності від рН розчину.

ються менше, ніж на 2.8 порядку. Тому $pK_{\text{дис}}$ були розраховані двома незалежними методами — методом Нойеса [9] і графічним методом Шварценбаха [10] (табл. 1).

На основі одержаних значень констант дисоціації була побудована діаграма процентного розподілу дисоційованих форм phmas у залежності від рН розчину (рис. 3).

У сильноокислому середовищі (рН 0—3) молекула phmas існує у катіонній формі H_5L^+ , яка містить протоновану аміногрупу. В області рН 0—4.5 молекула комплексону має цвіттер-йонну будову з позитивним зарядом на амонійному вузлі і негативним на фосфоновій групі. Подіб-

на будова характерна для всіх аміноалкілкарбонових і амінофосфонових кислот [11]. Підвищення рН приводить до подальшої ступінчастої дисоціації phmas з утворенням форм H_3L^- (рН 1—6) і H_2L^{2-} (рН 2.5—7.5). Слід зазначити, що при рН 6—11 у розчині домінує HL^{3-} -форма ліганду, яка, ймовірно, має звернуту конформацію і здатна утворювати стійкі 5- і 6-членні цикли за рахунок лабільного протону і є найбільш придатною для комплексоутворення:



Утворення повністю депротонованої форми phmas відбувається при рН > 8.

Дослідження процесів комплексоутворення фосфометиламіноянтарної кислоти з 3d-металами (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) проводили методом рН-потенціометричного титрування (рис. 2, криві 2—6 відповідно).

Криві титрування еквімолярних систем M —phmas значно відрізняються від кривої титрування чистого ліганду. Так, у першій буферній області ($0 < a < 1$, де $a = n(\text{NaOH})/n(\text{phmas})$) криві титрування комплексів знаходяться в більш кислій області рН відносно кривої титрування phmas, що, ймовірно, пов'язане з утворенням комплексів складу MH_nL ($n = 0$ —3).

Форми кривих титрування йонів кобальту, нікелю і цинку з phmas (рис. 2, криві 3—5) мають однаковий вигляд: розмитий стрибок рН при $1 < a < 2$ і два чітких стрибки титрування в області $2 < a < 4$. Остання буферна область відповідає утво-

Т а б л и ц я 1

Значення констант дисоціації фосфометиламіноянтарної кислоти

рК	Метод Нойеса		Графічний метод Шварценбаха	
	10^{-3} М	10^{-2} М	10^{-3} М	10^{-2} М
$pK_1(\text{O}_1\text{P})$	1.49 ± 0.03	1.50 ± 0.03	1.56 ± 0.04	1.47 ± 0.04
$pK_2(\text{COO})$	2.82 ± 0.05	2.86 ± 0.04	2.93 ± 0.04	2.87 ± 0.05
$pK_3(\text{COO})$	3.99 ± 0.07	3.85 ± 0.05	3.74 ± 0.05	3.94 ± 0.04
$pK_4(\text{O}_2\text{P})$	5.58 ± 0.04	5.49 ± 0.03	5.38 ± 0.04	5.15 ± 0.06
$pK_5(\text{N})$	10.24 ± 0.06	10.29 ± 0.07	10.56 ± 0.05	10.18 ± 0.05

ренню депротонованих комплексів, в яких присутній зв'язок М–N. Більш чіткий перегиб при $2 < a < 4$ для системи Zn—phmas, вірогідно, пов'язаний з утворенням комплексів з мінімальним викривленням октаедричної будови.

Найбільш виражено проходить комплексоутворення для системи Cu^{2+} —phmas (рис. 2, крива б). Крива титрування йонів міді з phmas має два чітких стрибки рН, зміщених у більш кислу область рН порівняно з іншими системами M^{2+} —phmas, тобто мідь утворює більш стійкі комплексо-нати, внаслідок більшої спорідненості міді до атома азоту порівняно з іншими 3d-металами.

Різко відрізняється від усіх досліджуваних систем комплексоутворення йонів марганцю з phmas (рис. 2, крива 2). Процеси комплексоутворення в даній системі проходять найбільш слабо — крива титрування системи Mn^{2+} —phmas має нечіткий стрибок титрування ($0 < a < 2$) і один більш виражений при $2 < a < 4$. Слід зазначити, що при дисоціації бетаїнового протону NH^+ -групи не зафіксовано перегибу на кривій титрування системи Mn^{2+} —phmas, що може свідчити про досить слабкий зв'язок Mn–N у марганцевих комплексах.

Загалом, для всіх досліджуваних систем найбільш повно процес комплексоутворення проходить в області $\text{pH} > 4$, в якій утворюються ди- та монопротоновані комплекси.

Аналіз кривих титрування розчинів систем M^{2+} : phmas = 1:1 показує, що кількість NaOH, яка витрачається на титрування ($a=4$), не можна пояснити утворенням лише по-різному протонованих комплексів, оскільки в цьому випадку необхідно, щоб a дорівнювало 3. Це може бути пов'язане з утворенням у лужному середовищі також гідроксокомплексів можливого складу: $[\text{M}(\text{HL})(\text{OH})]^{2-}$, $[\text{M}(\text{HL})(\text{OH})_2]^{3-}$, $[\text{M}(\text{L})(\text{OH})]^{3-}$, $[\text{M}(\text{L})(\text{OH})_2]^{4-}$.

Розрахунок констант стійкості всіх комплексних форм у розчинах для еквімолярних систем М—phmas здійснювали за допомогою математичної програми CLINP 2.1 [12] (табл. 2).

З табл. 2 видно, що phmas утворює з досліджуваними 3d-металами достатньо стійкі, по-різному протоновані комплекси. Слід зазначити, що стійкість більш протонованих комплексів значно нижча, ніж депротонованих. Це пов'язано з утворенням додаткових зв'язків центрального атома з донорними групами ліганду при їх послідовній дисоціації. В протонованих аніонах комплексів зв'язок з йоном металу здійснюється з атома-

Т а б л и ц я 2

Значення логарифмів констант стійкості комплексонатів 3d-металів з phmas

Форма комп-лексу	Катіон				
	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
MH_2L	4.86	4.31	7.04	5.24	3.72
MHL	10.87	10.14	13.36	11.09	9.15
ML	18.60	18.33	22.25	19.32	16.59

ми кисню депротонованих фосфонових і карбоксильних груп. Різке збільшення стійкості нормальних комплексонатів відносно протонованих пов'язане з координуванням центральним атомом аміногрупи комплексу з утворенням додаткових хелатних циклів. Тобто при підвищенні рН розчинів збільшується реалізована дентатність ліганду по мірі зменшення ступеня його протонування до насичення координаційної ємності центрального атома. Близькі значення констант стійкості комплексів металів свідчать про однакову будову їх внутрішньої координаційної сфери.

На основі розрахованих значень $\lg K_{\text{ст}}$ були побудовані діаграми розподілу комплексних форм у розчині для еквімолярних систем M^{2+} —phmas. На рис. 4 представлені діаграми розподілу комплексних форм для систем Mn^{2+} —phmas і Cu^{2+} —phmas.

З діаграм видно, що phmas утворює з досліджуваними йонами металів по-різному протоновані комплекси в широкому інтервалі рН, області існування яких значною мірою перекриваються між собою.

При збільшенні рН розчинів проходить послідовне утворення менш протонованих форм комплексів за схемою: MnH_3L (рН 3—7) $\rightarrow$ MnH_2L (рН 3—9) $\rightarrow$ MnHL (рН 3—10.5) $\rightarrow$ MnL (рН > 5.5) $\rightarrow$ $\text{Mn}(\text{OH})\text{L}$ (рН > 9.5).

У системі Cu : phmas = 1:1 (рис. 4, б) області існування три- та дипротонованих форм комплексів зміщені в більш кислу область, а також зафіксовано утворення димерних форм комплексу $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2$ (рН 3—9). Моно- та дипротоновані комплекси існують у більш широкому інтервалі рН, за рахунок цього в системі Cu—phmas незафіксовано утворення значної кількості гідроксокомплексів.

Як видно з табл. 2, практично всім досліджу-

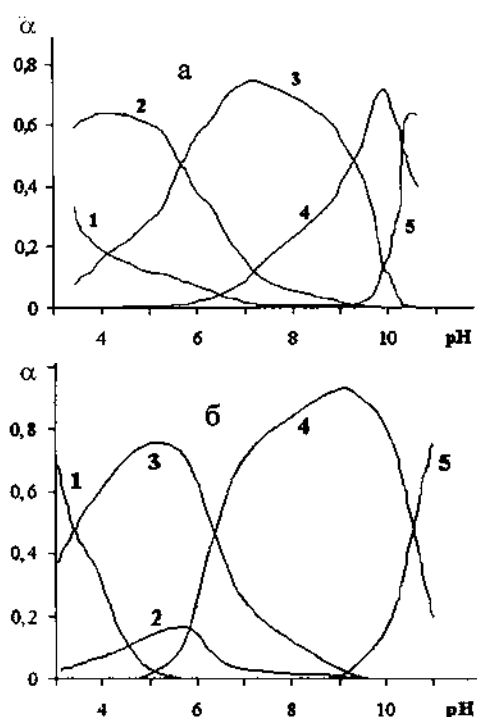


Рис. 4. Діаграма розподілу комплексних форм у системах M^{2+} —phmas ($C_{M(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ М) у залежності від рН розчину. а — Mn^{2+} : phmas = 1:1: 1 — MnH_3L ; 2 — MnH_2L ; 3 — $MnHL$; 4 — MnL ; 5 — $Mn(OH)L$; б — Cu^{2+} : phmas = 1:1: 1 — CuH_3L ; 2 — $Cu_2(H_2L)_2$; 3 — CuH_2L ; 4 — $CuHL$; 5 — CuL .

ваним комплексним формам притаманний єдиний порядок зміни стійкості комплексонатів. Максимальне значення констант стійкості комплексів спостерігається для йона міді, мінімальне — для йона марганцю.

Очевидно, що по мірі формування 3d-оболонки та зменшення йонного радіусу відбувається зміцнення зв'язків метал—ліганд і в першу чергу М—N, а у йонів міді за рахунок ефекту Яна—Теллера виникає сильне викривлення октаедричної структури і тому реалізується можливість більш ефективної координації йона міді функціональними групами комплексону, особливо аміногрупи, внаслідок більшої спорідненості міді до атома азоту [13].

Менше значення констант стійкості комплексів цинку відносно міді пов'язано з тим, що йон цинку має заповнений d-підрівень і викривлення октаедричної структури комплексів цинку буде мінімальним, що зменшує додаткові можливості стабілізації координаційного поліедру.

З одержаних результатів випливає, що фосфометиламіноянтарна кислота проявляє добре виражені комплексоутворюючі властивості в широкому інтервалі рН і утворює стійкі комплекси з досліджуваними 3d-металами (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}).

РЕЗЮМЕ. Впервые синтезирован новый, не описанный в литературе комплексон — фосфометиламиноянтарная кислота на основе DL-аспарагиновой и иодметилфосфоновой кислот. Методом рН-потенциометрического титрования исследованы кислотные свойства комплексона и процессы комплексообразования в эквимольных системах phmas с 3d-металлами (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). По полученным результатам установлено образование комплексных форм различного протонного состава, рассчитаны константы устойчивости комплексов и построены диаграммы распределения комплексных форм. В комплексах состава ML увеличение констант устойчивости по сравнению с протонированными комплексами MH_nL ($n = 0—3$) связано с формированием дополнительных хелатных циклов за счет связи ионов металла с атомом азота phmas.

SUMMARY. New complexone bearing different donor groups — phosphonomethylaminosuccinic acid was prepared starting from DL-aspartic and iodmethylphosphonic acids. The acid properties of complexone and complexes formation processes in equimolar systems phmas with 3d-metals (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) were investigated by pH-potentiometric methods. Formation of different protonated complexes have been established by experimental data. Stability constants of complexes have been calculated and their distribution diagrams are presented. Increased stability of deprotonated complexes ML compared to protonated species MH_nL ($n = 0—3$) is rationalized in terms of formation of additional chelate rings due to extra-bonding of metal ions to nitrogen atom of phmas.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты. -М.: Химия, 1988.
2. Сейфуліна І.Й., Марцінко О.Е., Песарогло О.Г., Пожарицький О.П. // Вісн. ОНУ. -2004. -9, вип. 2. -С. 5—13.
3. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Роговцев А.А., Макотрик Т.А. // Хім. промисловість України. -2006. -№ 5. -С. 19—22.
4. Мазуренко Е.А., Трунова Е.К. // Укр. хім. журн. -2001. -67. -№ 7. -С. 24—32.
5. Мартыненко Л.И., Митрофанова Н.Д., Кузьмина Н.П., Ковалева И.Б. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва. -1991. -36. -С. 327(71)—331(75).
6. Биологические аспекты координационной химии / Под ред. К.Б. Яцимирского. -Киев: Наук. думка, 1979.
7. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.

8. *Westerback S., Rajan K.S., Martell A.E.* // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**, № 12. -Р. 2567—2572.
9. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. -Л.: Химия, 1978.
10. *Инциди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. -М.: Мир, 1979.
11. *Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А.* // Успехи химии. -1990. -**59**, № 7. -С. 1111—1143.
12. *Холин Ю.В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
13. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.М.* Медь. -М.: Наука, 1990.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 02.03.2010

УДК 544.344.3-546.654.33-34.16

Н.В. Файдюк, В.Е. Сокольський, О.С. Роїк, А.В. Близнюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук **ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ NaF—LiF—LaF_3**

Методами диференціально-термічного, рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії досліджено потрійну систему NaF—LiF—LaF_3 та взаємодію між компонентами. Побудовано діаграму стану, що характеризується наявністю евтектики складу (% мол.) $\text{NaF}(44)\text{—LiF}(42)\text{—LaF}_3(14)$, з температурою плавлення $580 \pm 5^\circ\text{C}$, перитектики $\text{NaF}(45)\text{—LiF}(39)\text{—LaF}_3(16)$ ($T_{\text{пл}} = 595 \pm 5^\circ\text{C}$, яка відповідає сполуці NaLaF_4 з інконгруентним характером плавлення).

ВСТУП. Світове наукове співтовариство розробило концепцію розвитку ядерних енергетичних систем нового покоління [1, 2]. Серед можливих технічних рішень ядерні реактори, що працюють на розплавлено-сольових паливних композиціях, є найбільш придатними для створення систем такого ряду, бо характеризуються більш високою екологічною безпекою, не накопичують у відходах довгоживучі радіонукліди, зокрема плутоній, в них можна використовувати як паливо відходи діючих атомних електростанцій [1—3].

Розплавлені суміші фторидів деяких металів (наприклад літію, натрію, цирконію тощо) з невеликим перетином захвату теплових нейтронів застосовують у таких реакторах в якості носія ядерного палива [4].

Під час роботи цих реакторів у розплавлено-сольовій паливній композиції накопичуються продукти ядерних перетворень, серед яких, зокрема, сполуки *d*- та *f*- елементів [5—7].

Таким чином, в реальних умовах розплавлено-паливна композиція буде багатокомпонентною системою фторидів різних елементів. Необхідною умовою надійної експлуатації реакторів, що працюють на розплавлених фторидних композиціях,

є забезпечення гомогенного стану паливної суміші, в зв'язку з цим дослідження фазових перетворень у багатокомпонентних фторидних системах є актуальною не лише науковою, але й прикладною задачею.

Якщо на сьогодні детально вивчені фазові рівноваги в переважній більшості бінарних фторидних систем [8], то трьохкомпонентні, а тим більше багатокомпонентні фторидні системи практично не вивчені, обмежена інформація про експериментальні дослідження діаграм стану потрійних систем, компоненти яких входять до складу паливних сумішей розплавлених реакторів.

У даному повідомленні приведені результати дослідження діаграми стану потрійної системи NaF—LiF—LaF_3 .

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Фазові перетворення в системі NaF—LiF—LaF_3 вивчали методом диференціально-термічного аналізу (ДТА) на дериватографі Q-1500 в атмосфері аргону. Швидкість нагрівання (охолодження) зразків складала 5—10 град/хв. Рентгенографічні дослідження (РФА) сумішей проводили при кімнатній температурі та в інтервалі температур 100—750 °C на рентгенівських установках

ДРОН-3М та ДРОН-ЗУМ з $\text{CuK}\alpha$ - або $\text{MoK}\alpha$ -випроміненням методом порошку в інертній атмосфері (аргон). Розшифровку кристалічних рентгенограм здійснювали за допомогою пакету комп'ютерних програм — PowderCell, Mercury, Retrieve.

Дослідження проводили в платинових або скловуглецевих тиглях в атмосфері аргону, в температурному інтервалі 700—980 °С. Зразки масою 1.0—1.5 г відпалювали при температурі 580—650 °С протягом 5—10 год.

При дослідженні евтектичних (E_1 , E_2 , E_3) та перитектичного (P_2) розрізів системи NaF—LiF—LaF_3 концентрацію вихідних компонентів у сумішах змінювали на 1 % мол., розрізів R_x — на 0.5 % мол. (рис. 1).

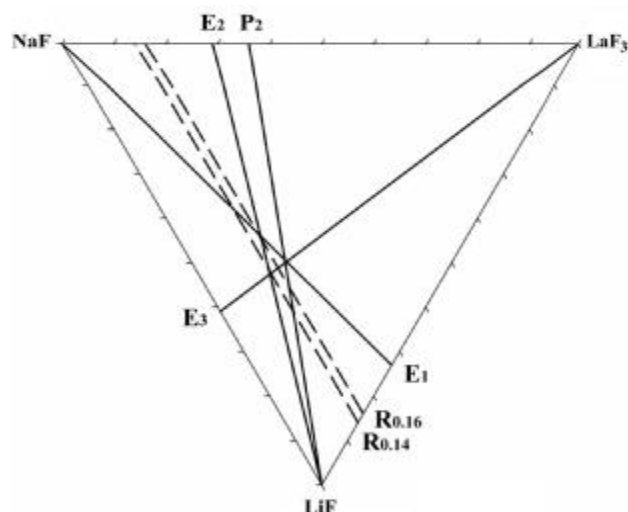


Рис. 1. Концентраційний трикутник та досліджувані розрізи системи NaF—LiF—LaF_3 .

Для вивчення хімічних перетворень у системі фторидів натрію, літію та лантану використовували відповідні реактиви кваліфікації ч.д.а., х.ч.

Досліджено двадцять чотири політермічних розрізи системи NaF—LiF—LaF_3 : $\text{NaF—}E_1$, $\text{LiF—}E_2$, $\text{LaF}_3\text{—}E_3$, $\text{LiF—}P_2$ та R_x , де x — концентрація, % мол. LaF_3 ($10 \leq x \leq 20$) (рис. 1). Слід відмітити, що E_1 , E_2 , E_3 та P_2 є нон-варіантними точками систем складу LiF—LaF_3 (E_1), NaF—LaF_3 (E_2 , P_2), NaF—LiF (E_3). Аналіз літературних даних [8, 9] показав, що вказані бінарні суміші є евтектичними і лише в системі NaF—LaF_3 , окрім евтектичної суміші, утворюється сполука NaLaF_4 , яка має інконгруентний характер плавлення. Відмічено, що на відміну від фториду натрію, фторид

літію не взаємодіє з трифторидом лантану [8—10].

Результати рентгенофазового аналізу продуктів взаємодії системи NaF—LiF—LaF_3 показали, що в хімічних перетвореннях системи із фторидів натрію, літію та лантану приймають участь фази як NaLaF_4 , LiF , NaF , LaF_3 (таблиця). Розраховані параметри кристалічної ґратки фази NaLaF_4 ($a=6.181$, $c=9.54$ Å), які добре погоджуються з літературними даними [11].

На типових кривих нагрівання (охолодження) розрізів системи NaF—LiF—LaF_3 , окрім термоефектів плавлення (кристалізації) подвійних евтектичних сумішей та вихідних компонентів, реєстрували ефекти хімічної взаємодії потрійної суміші фторидів натрію, літію та лантану. Виявлено, що температури ефектів зростають зі збільшенням концентрації трифториду лантану в суміші і наближаються до температури плавлення чистого LaF_3 . В інтервалі температур 570—590 °С на кривій ДТА спостерігаємо інтенсивний термоэффект (580 °С) (рис. 2, крива 1), який свідчить про плавлення (кристалізацію) зразків системи NaF—LiF—LaF_3 . У ході запису термограм було помі-

Результати рентгенофазового аналізу суміші складу $\text{NaF(45)—LiF(39)—LaF}_3(16)$

Експериментальні дані		Літературні дані [11]							
		NaLaF_4		LiF		NaF		LaF_3	
d , Å	I , %	d , Å	I , %	d , Å	I , %	d , Å	I , %	d , Å	I , %
5.35	60	5.38	65	—	—	—	—	—	—
3.11	100	3.11	100	—	—	—	—	—	—
2.68	15	2.69	16	—	—	2.68	3	—	—
2.40	17	2.40	20	—	—	—	—	—	—
2.31	40	—	—	2.33	95	2.31	100	—	—
2.19	67	2.19	90	—	—	—	—	—	—
2.06	11	—	—	—	—	—	—	2.07	50
2.02	29	2.02	16	2.01	100	—	—	2.02	55
1.91	11	1.91	16	—	—	—	—	—	—
1.78	66	1.78	80	—	—	—	—	—	—
1.75	9	—	—	—	—	—	—	1.75	20
1.62	13	1.63	16	—	—	—	—	—	—
1.55	11	1.55	12	—	—	—	—	—	—
1.43	6	—	—	1.42	48	—	—	—	—
1.38	13	1.38	20	—	—	—	—	—	—
1.34	6	—	—	—	—	1.34	17	1.34	16

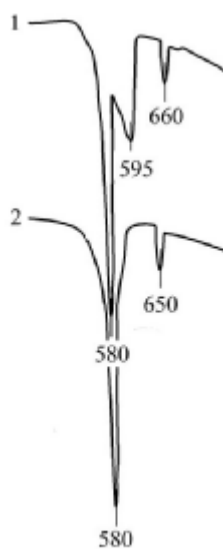
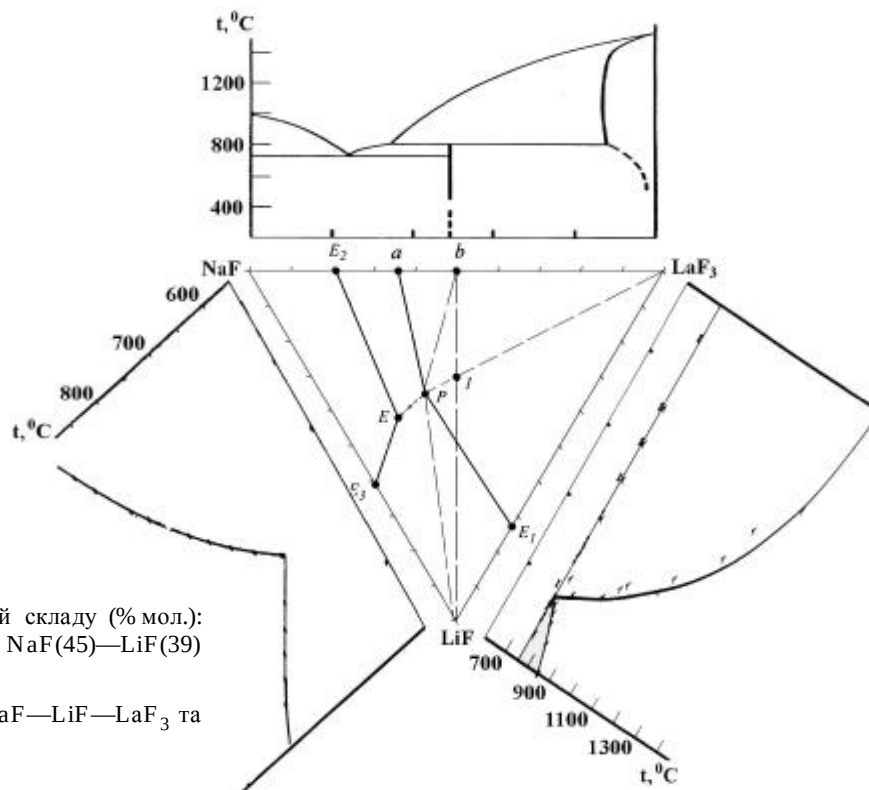


Рис. 2. Криві охолодження сумішей складу (% мол.): NaF(55)—LiF(31)—LaF₃(14) (1) та NaF(45)—LiF(39)—LaF₃(16) (2).

Рис. 3. Діаграма стану системи NaF—LiF—LaF₃ та її бінарні складові.



чено, що найбільшу інтенсивність даний ефект має при концентрації (% мол.) NaF(31–50)—LiF (36–55)—LaF₃(14). При температурі 595–600 °C на кривих нагрівання (охолодження) реєструється термоэффект, який вказує на протікання фазових, хімічних перетворень у потрібній суміші фторидів натрію, літію та лантану. Встановлено, що даний ефект відсутній при концентрації (% мол.) NaF(38–50)—LiF(34–46)—LaF₃(16) (рис. 2, крива 2). Це можна пояснити тим, що при певній температурі та співвідношенні компонентів досліджуваної суміші в розплаві існує така кількість твердого трифториду P3E, яка необхідна для повної взаємодії з рідким розплавом, щоб утворити подвійну хімічну сполуку складу NaLaF₄. В інтервалі температур 650–660 °C спостерігаємо термоэффект плавлення (кристалізації) бінарної евтектичної суміші складу (% мол.) NaF(61)—LiF(39), температура якого задовільно узгоджується з літературними даними [9].

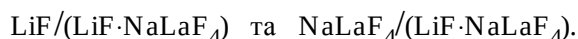
У роботах [12, 13] було показано, що за допомогою площі термоэффекту, а також кількості теплоти, яка виділяється чи поглинається під час фізико-хімічних перетворень, можна визначити склад нон-варіатних точок потрібних систем. У

результаті детальних досліджень розрізів та обрахунку теплових ефектів встановлено, що суміш складу (% мол.) NaF(44)—LiF(42)—LaF₃(14) (E) відповідає евтектиці і має температуру плавлення 580 ± 5 °C. Перитектична суміш відповідає складу (% мол.) NaF(45)—LiF(39)—LaF₃(16) (P) і має температуру фазового переходу 595 ± 5 °C (рис. 3).

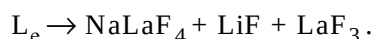
За допомогою виконаних високотемпературних рентгенофазових досліджень сумішей встановлено склад розплавів та визначено їх основні кристалохімічні характеристики. Виявлено, що основу структури розплаву складає щільна упаковка атомів фтору, в октаедричних пустотах якої знаходяться катіони натрію, лантану та, частково, літію. Встановлено, що в момент плавлення суміші складу (% мол.) NaF(44)—LiF(42)—LaF₃(14), а також у результаті можливого часткового розчинення компонентів один в одному, атомна доля фторид-йона в NaLaF₄ та в LaF₃ знижується, тоді як в NaF та LiF, навпаки, зростає. Виявлено, що головним фактором у будові розплаву є впорядкованість катіонів лантану в середині октаедричних пустот аніонної матриці чи комплексних аніонів [LaF₆]³⁻.

Аналіз отриманих результатів дослідження

хімічної поведінки трифториду лантану в розплаві фторидів натрію та літію показав, що на відрізку (LaF₃)—Р (рис. 3) відбувається зміна складу фторидного розплаву, яка викликана зменшенням закристалізованого твердого трифториду РЗЕ в напрямку перетиктектичної точки Р. Слід зазначити, що кристалізація NaLaF₄ відбувається на відрізку 1—Р, причому концентрація компонентів у даній області описується наступними співвідношеннями:



Утворення евтектичної суміші відбувається на відрізку Р—Е і описується наступним рівнянням:



Таким чином, у ході виконаних досліджень виявлено, що суміш NaF—LiF—LaF₃ відноситься до систем з однією подвійною сполукою, що має інкогруентний характер плавлення. Встановлені склади та температури нон-варіантних точок системи. Суміш складу (% мол.) NaF(44)—LiF(42)—LaF₃(14) відповідає евтектиці і має температуру плавлення 580 ± 5 °С. Визначено основні продукти взаємодії. Показано, що фторид літію не утворює сполуки складу LiLaF₄.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференциально-термического, рентгенофазового анализ, а также ИК-спектроскопии исследована тройная система NaF—LiF—LaF₃ и взаимодействие между компонентами. Построена диаграмма состояния, которая характеризуется присутствием эвтектики состава (% мол.) NaF(44)—LiF(42)—LaF₃(14), с температурой плавления 580 ± 5 °С перетектики NaF(45)—LiF(39)—LaF₃(16) ($T_{\text{пл}} = 595 \pm 5$ °С), соответствующей соединению NaLaF₄ с инкогруэнтным характером плавления.

SUMMARY. The ternary system NaF—LiF—LaF₃ and interaction between its compounds have been in-

vestigated by differential thermal and X-ray phase analyses and IR spectroscopy. A phase diagram has been constructed, which is characterized by the presence of a eutectic of the composition (% mol.) NaF(44)—LiF(42)—LaF₃(14) (melting point 580 ± 5 °С) and a peritectic NaF(45)—LiF(39)—LaF₃(16) (melting point 595 ± 5 °С), which corresponds to the incongruently melting compound NaLaF₄.

1. A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems Issued by the U.S. DOE Nuclear Energy Res. Adv. Committee and the Generation IV Int. Forum. -December 2002.
2. Bowman C.D. // Proc. III Int. Conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. -Praha, June 7–11, 1999.
3. Audowski W. // Acta Phys. B. -2000. -**31**, № 1. -P. 107–120.
4. Новиков В.М., Игнатьев В.В., Федоров В.И., Черединых В.Н. Жидкосольевые ЯЭУ: перспективы и проблемы. -М.: Энергоатомиздат, 1990.
5. Naumov V.S., Bychkov A.V. // In Enviromental Res. Forum-Trantec. Publ. -Switzerland. -1996. -Vol. 1–2. -P. 181–188.
6. Яковлев Г.Н., Мясоедов Б.Ф., Духовенская Л.Д., Силин В.И. // Радиохимия. -1975. -№ 5. -С. 687–693.
7. Furukawa K., Lecocq A., Kato Y. et al. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 7. -С. 456–472.
8. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. -1999. -**44**, № 11. -С. 1792–1818.
9. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей // Под ред. Н.К. Воскресенской. -М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
10. Файдюк Н.В., Савчук Р.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 5. -С. 16–19.
11. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committce on Powder Diffraction Standards // American Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
12. Громаков С.Д. О некоторых закономерностях равновесных систем. -Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1961.
13. Диогенов Г.Г. // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**, № 3. -С. 528–532.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 05.12.2009

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ АЭРОСИЛА В СОСТАВЕ ПОЛИЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ НАБУХАНИЕ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Методом набухания исследованы композиты на основе смолы ЭД-20, содержащие 1—20 % мас. немодифицированных пирогенных кремнезёмов (аэросилов) с различной дисперсностью (удельная поверхность от 50 до 460 м²/г). Установлено, что в 1 М растворах соляной и азотной кислот композиты набухают интенсивнее, чем в воде — соответственно в 1.5—3 и в 2—6 раз. Набухание полиэпоксидов в 1 М растворах азотной и соляной кислот описывается немонотонно возрастающей кривой с возможной точкой перегиба, соответствующей участку квазинасыщения. Интенсивность набухания усиливается с ростом концентрации кислоты, достигая 40—60 % в концентрированной азотной кислоте. Как правило, наполнение аэросилами способно ослаблять набухание в воде и концентрированной азотной кислоте и усиливать — в 1 М растворах соляной и азотной кислот. Независимо от типа аэросила существуют концентрации, при которых прямая зависимость наполнение—набухание нарушается (ослабление набухания при 5 % мас. и т.д.). Методами микроскопии (СЭМ, АСМ) показано, что влияние аэросила на набухание может быть связано со снижением количества пор и изменением их распределения, а также появлением микроостровков наполнителя в композите и структур типа “агломераты аэросила в полимере” и “полимер в агломератах аэросила”.

ВВЕДЕНИЕ. В процессе эксплуатации эпоксиполимерных (ЭП) материалов возникает необходимость повышения их стойкости (к разложению, растворению, набуханию) в различных жидких средах. При использовании материалов и адгезивов в полиграфии требуется их инертность в органических растворителях, в судостроении — к соляному раствору, в автопромышленности — к кислым и щелочным средам. К примеру, потеря адгезионной устойчивости эпоксидными клеями в полиграфическом деле приводит к перерасходу средств на восстановление головок принтеров и плоттеров. Высокая устойчивость к кислым средам требуется в строительной и транспортной отраслях.

Известно [1, 2], что эпоксиполимеры довольно устойчивы в воде, углеводородах, щелочных средах, однако неустойчивы в ряде практически важных сред, например в концентрированных растворах соляной и азотной кислот. Это, несомненно, сужает спектр их применения. Поэтому вопрос улучшения устойчивости эпоксиполимерных изделий и адгезивов в различных средах актуален. Одним из технологически простых методов оптимизации свойств полиэпоксидов является их наполнение.

Литературные данные [1—4] по влиянию аэросилов и других наполнителей на стойкость полимеров в жидких средах нередко ограничиваются качественными оценками, например двух- или трехбалльной шкалой [2]. Между тем, большин-

ство изделий из композитов при эксплуатации подвергаются воздействию атмосферы или агрессивных сред, что непредсказуемо влияет на их свойства. Этим объясняется интерес исследователей к проблеме химической стойкости наполненных полиэпоксидов в последние годы как в Украине [8, 11—13], так и за рубежом [14—17].

Цель данной работы — комплексное исследование влияния пирогенных высокодисперсных кремнезёмов (далее — аэросилов) различной дисперсности на набухание в кислых средах. Исходя из химии поверхности такого промышленного нанонаполнителя, как аэросил [6, 10], можно ожидать, что его добавки будут ощутимо влиять на набухание эпоксиполимеров. Причем особенности самоструктурирования аэросила в олигомерах и мономерах позволяют предположить, что он даже в немодифицированном виде мог бы улучшить стойкость ЭП в агрессивных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве опытных образцов брали стандартную эпоксиполимерную матрицу на основе ЭД-20 + 12.5 % мас. ПЭПА, которую наполняли аэросилами А-50, А-100, А-175, А-300, А-455 (число соответствует значению удельной поверхности в м²/г). Использовали аэросилы: А-50 — производства Degussa (Германия), остальные — Калушского завода ИХП НАНУ (Украина). Концентрация наполнителей составляла 1, 3, 5, 10, 20 % мас. Аэросилы вводили в прогретую полимерную матрицу, перемешивали и выдерживали в течение 1—2 мес, периоди-

чески осуществляя дозамесы прогретой композиции. По окончании процесса “созревания” композиции прогревали, вводили 12.5 % мас. ПЭПА, интенсивно перемешивали 5—10 мин. Отметим, что из-за высоких вязкости композиций (особенно высоконаполненных) и скорости первичного гелеобразования процесса отверждения вакуумирование окончательного замеса было признано неэффективным и не проводилось. Для недопущения в систему макропузырьков воздуха замес осуществляли заостренной палочкой спиральными движениями (“мини-миксер”), затем для максимального удаления одиночных макропузырьков воздуха композицию кратковременно (2—3 мин) про-

гревали (70—90 °C). По окончании гомогенизации состава его отверждали на воздухе при комнатной температуре с последующей выдержкой отвержденных образцов при нормальных условиях в течение 3—4 мес. После этого, без дополнительной термообработки, образцы помещали в жидкую среду. Для изучения процесса набухания наполненных композиций использовали отвержденные образцы — линзовидные пластинки диаметром 1 см, толщиной 2—3 мм и средним весом 0.2—0.3 г. Набухание оценивали по изменению веса образцов (в течение 10 мес) в воде, 1 М растворах азотной и соляной кислоты, а также концентрированной азотной кислоте. После 40—60

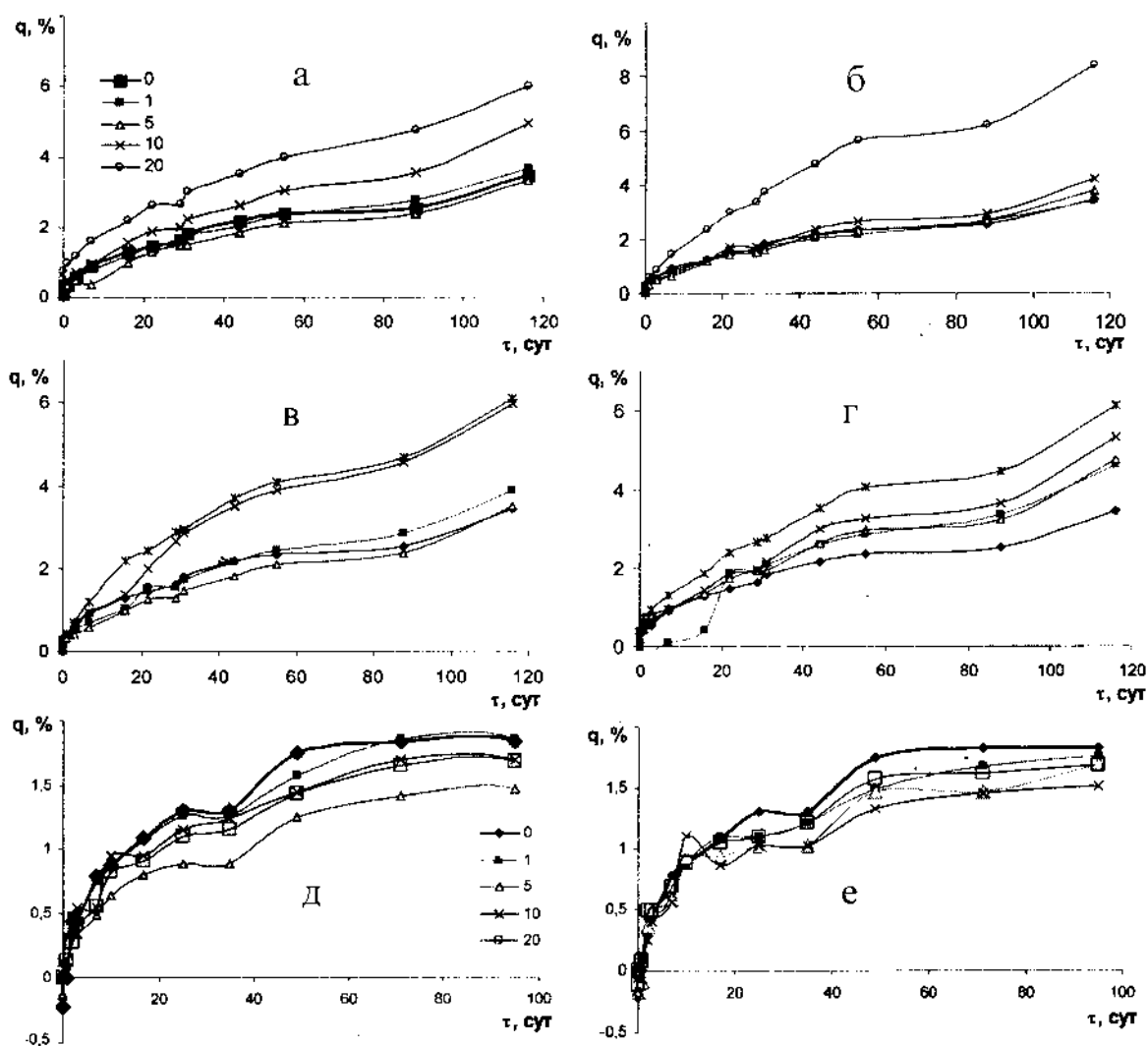


Рис. 1. Набухание эпоксидных полимеров с 0—20 % мас. аэросилов в 1 М соляной кислоте (а–г), а также в воде (д, е). Числа 0, 1, 5, 10, 20 обозначают соответствующие концентрации аэросила в полиэпоксиде. а–г — аэросилы А-100, А-175, А-300, А-455; д — А-175; е — А-455.

мин сушки образцов при комнатной температуре степень набухания измеряли по изменению массы: $q = (m_1 - m_0 / m_0) \cdot 100 \%$ (m_1 и m_0 — текущая и начальная масса образца). Аналогичные исходные образцы анализировали методами СЭМ- и АСМ-микроскопии по стандартной методике. ИК-спектры отражения порошков полимеров снимали на приборе Thermo-Nicolett.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Как известно, эпоксидные полимеры водоустойчивы — например, согласно работе [2] предельное водопоглощение составляет до 2 %. Это видно и из рис. 1, *д,е* для данных образцов. Однако в ряде агрессивных сред, прежде всего в кислой, набухание происходит гораздо интенсивнее, чем в воде. Уже в течение первых 60 сут показатель q и эффективная скорость набухания в кислотах оказываются в 2—3 раза выше, чем в воде (рис. 1). В воде проявляется кратковременный участок вымывания в первые часы выдержки (в течение первых 10—30 мин значение q отрицательно), что не заметно при выдержке в кислотах. В отличие от водной среды в кислых средах проявляется общая особенность — отсутствие на кривой порога предельного набухания. Как видно (рис. 1,2), кривые набухания $q(t)$ в кислоте не выходят на плато насыщения, а имеют точку перегиба (рис. 1) или замедления набухания (рис. 2), после которой рост $q(t)$ возобновляется, вероятно, вследствие процессов растворения (разложения). Это позволяет считать, что в кислоте объединяются два процесса — набухания и (постепенно ускоряющегося) растворения/разложения. Действительно, образцы спустя 3—4 мес желтеют в соляной кислоте, а в азотной — буреют, приобретают пластичность и при высоких наполнениях рассыпаются. Этим, очевидно, обусловлено и очень быстрое набухание с разложением через 7—10 сут в концентрированной азотной кислоте (рис. 2, *е*). Согласно полученным данным, в азотной кислоте происходит более интенсивное набухание/разложение композитов, чем в соляной. Так, эффективная скорость набухания и значение q в азотной кислоте (особенно на поздних стадиях) в 1.5—2 раза выше (рис. 1,2, таблица).

Проследим зависимости степени набухания q от концентрации аэросила C , в ходе которых прослеживается ряд интересных закономерностей. Зависимость $q(C)$ чаще всего не является линейной, а в ряде случаев она немонотонна. Так, ожидавшаяся корреляция $q \sim C$ повышения степени набухания с ростом концентрации аэросила на-

блюдается для тонкодисперсных аэросилов (то есть с наименьшим размером частиц) А-455 и (для азотной кислоты) А-300, в остальных случаях она нарушается уже при 5 % мас. (таблица, рис. 1, 2).

$C_{\text{аэр}},$ % мас.	HCl	HNO ₃	H ₂ O	HCl	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃
	А-100			А-175			А-50
0	2.55	3.19	1.83	2.55	3.19	1.83	3.19
1	2.77	4.08	1.76	2.65	3.36	1.85	4.57
3		4.88			3.94		5.92
5	2.38	4.51	1.38	2.68	5	1.47	5.20
10	3.56	6.04	1.67	2.96	6.19	1.69	7.7
20	4.77	8.87	1.43	6.23	11.94	1.68	9.11
	А-300			А-455			
0	2.55	3.19	1.83	2.55	3.19	1.83	
1	2.84	3.45	1.60	3.37	5.05	1.76	
3		6.27			4.76		
5	2.38	7.65	1.54	3.24	7.07	1.69	
10	4.54	9.59	1.76	3.68	8.19	1.51	
20	4.68	14.21	2.25	4.45	20.19	1.69	

блюдается для тонкодисперсных аэросилов (то есть с наименьшим размером частиц) А-455 и (для азотной кислоты) А-300, в остальных случаях она нарушается уже при 5 % мас. (таблица, рис. 1, 2).

Малые добавки (в пределах 1 % мас.) не всегда приводят к заметному изменению кривой набухания, и тогда она почти совпадает с кривой ненаполненного композита (рис. 1, *а,б*; рис. 2, *в,г*). Но для большинства аэросилов в азотной и соляной кислоте (а для высокодисперсных А-300 и А-455 — и в воде, рис. 1, *д,е*), уже при 1 % мас. отличия от исходной (0 % мас.) кривой хорошо заметны (рис. 1, 2, таблица).

При 5 % мас. в растворах кислот и в воде нередко характерно менее интенсивное набухание по сравнению с соседними концентрациями (3 и 10 % мас.). Это, по-видимому, объясняется уплотнением полимерной сетки и появлением каркаса из частиц аэросила (см. таблицу, рис. 1, 2). Регулярно наблюдаемое в большинстве случаев (до 25 композитов из 4—5 видов аэросилов) снижение степени набухания в окрестности 5 % мас. может свидетельствовать о существовании оптимальной концентрации аэросила, с точки зрения химической стойкости композитов к действию агрессивных сред. Тенденция к снижению набухания в области 5 % мас. уменьшается с ростом удельной поверхности аэросилов, особенно это заметно в 1 М

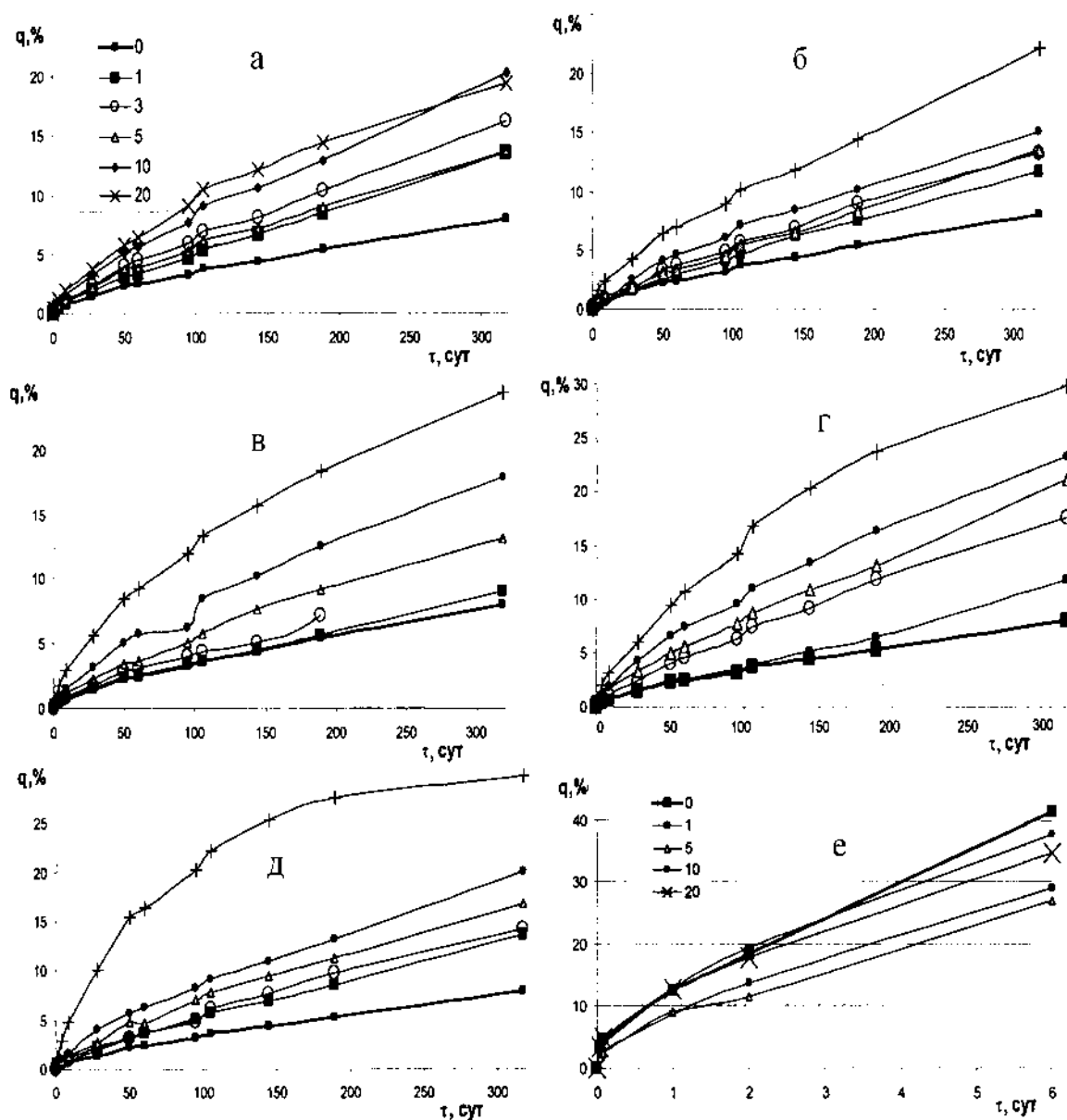


Рис. 2. Набухание эпоксидных полимеров с 0—20 % мас. аэросилов (немодифицированных) в 1 М азотной кислоте (а–д) и (для сравнения) в концентрированной азотной кислоте (е). Числа 0, 1, 3, 5, 10, 20 обозначают соответствующие концентрации аэросила в полиэпоксиде. а–д — аэросилы А-50, А-100, А-175, А-300, А-455; е — А-100.

азотной кислоте, где уже для композитов со среднедисперсным А-175 и высокодисперсными А-300, А-455 набухание возрастает с ростом наполнения (рис. 2, в–д). Отсюда следует, что при определенных концентрациях аэросила и в зависимости от его удельной поверхности может формироваться специфическая структура композита с повышенной плотностью полимерной сетки.

При высоких наполнениях (10—20 % мас.) на-

блюдается увеличение степени набухания по сравнению как с 0 % мас., так и с 1—5 % мас. (рис. 1, 2). Как правило, при переходе от наполнения 5 % мас. к 10 и, особенно, к 20 % мас. наблюдается четкая положительная корреляция $q \sim C$ (рис. 1, а, б, г, рис. 2, б–д, таблица), иногда с многократным ростом q (рис. 1, а, б, рис. 2, б–д). Видимо, определяющим фактором набухания в растворах кислот при высоких наполнениях становится разрых-

ление как полимерной сетки, так и агрегатного (коагуляционного) каркаса частиц наполнителя, с наличием (тем больше, чем выше наполнение) островковых включений наполнителя (просматриваются на рис. 4, $n-k$). Вместе с тем это правило положительной корреляции $q \sim C$ имеет немало исключений, например, кривые для образцов с 10 и 20 % мас. А-300 в соляной и А-50 в азотной кислоте идентичны (рис. 1, $в$, рис. 2, $а$). При росте или снижении концентрации кислоты закономерность $q \sim C$ перестает проявляться, что видно на примере композитов в концентрированной азотной кислоте и воде (рис. 1, $д,е$, рис. 2, $е$). Отметим, что рост набухания при наполнении 10 % мас. (сравнительно с 0 % мас.) не означает ухудшения прочности композита. Например, по нашим данным (в статье не приведены), прочность на сжатие композитов (с А-100) и прочность на адгезионный сдвиг (при склейках стеклопластиковых пластин с А-100 и А-300) не снижаются по сравнению с ненаполненным полимером.

Универсальных закономерностей влияния удельной поверхности на набухание в данной работе не выявлено, но систематизировать полученный массив экспериментальных данных можно, условно разделив по характеру влияния аэросилы на грубодисперсную и тонкодисперсную группы. Поведение композитов с А-175 (рис. 1, 2) показывает, что может существовать и промежуточная группа среднелдисперсных аэросилов, обобщающая свойства других групп. Тонкодисперсные аэросилы чаще проявляют свое влияние уже при малых концентрациях (в особенности для А-455) и для них характерна зависимость $q \sim C$, которая усиливается с ростом удельной поверхности аэросила. Действительно, для тонкодисперсных аэросилов, как правило, увеличение концентрации приводит к росту набухания (рис. 1, 2). Для грубодисперсных аэросилов закономерно сравнительное снижение интенсивности набухания при 5 % мас., когда кривая набухания ложится ниже кривых для 3 % мас. (рис. 2, $а,б$) и даже для 0 и 1 % мас. (рис. 1, $а,в$).

Видна также положительная корреляция степени набухания и удельной поверхности наполнителя при 20 % мас. Это, возможно, объясняется усилением самоагрегации аэросила в полимере и, соответственно, неравномерным распределением наполнителя с ростом удельной поверхности частиц. Как видно из рис. 1, степень набухания q образцов в соляной кислоте (после 100 сут — 3—5 %) в 2—3 раза превышает показатели q (1.5—2 %) в

воде. В азотной кислоте показатель q еще выше, что особенно заметно при высоких наполнениях, для которых после 100 сут $q=9—15$ %, а иногда и 17—20 % (рис. 2, $д$). Для кислот в несколько раз выше и значения эффективной скорости набухания (соответственно 0.05 и до 0.1 %/сут соответственно в соляной и азотной), чем в воде (0.025 %/сут). Аналогичные данные $q(t)$ получены для других аэросилов в соляной и азотной кислотах. В целом наполнение интенсифицирует процесс набухания в кислотах, в то время как в воде (рис. 1, $д,е$) ослабляет его.

Экспериментально наблюдаемое изменение набухания вследствие наполнения должно происходить из-за перестройки структуры полимера под действием наполнения. Действительно, как из СЭМ-фото, так и из АСМ-изображений видно (рис. 3), что поверхность ненаполненного эпоксиполимера вся покрыта порами. Пористость не связана с применением порообразователя и качеством реагентов (проявляется в образцах из разных партий смолы и отвердителя) и является характерной для эпоксиполимера, получаемого в быту, сервисе и на производстве. Возможно, появление пор связано с наличием микропузырьков воздуха (попадающих с аэросилом или во время замесов), наличием влаги и примесей в реагентах, локальных экзотерм при отверждении и др. По микроструктуре, как видим, полимер скорее похож не на камнеподобный монолит (как на многих СЭМ и ТЭМ-фото в литературе), а на хлеб или сыр в разрезе. Поры представляют собой параболоидные образования диаметром сечения 0.5—1 мкм (по данным СЭМ) и менее (по данным АСМ). Концентрация их довольно значительна — иногда до 70—80 на 100 мкм² (рис. 3, $а$), или 20—25 % об. по методу Розиваля (отношение длины пересекающего поверхность отрезка, проходящего через поры, к общей длине [5]). Пористость, очевидно, и определяет сравнительно интенсивный характер набухания в кислых средах для ненаполненного полимера.

Очевидно, что снижение количества пор и влияние на их расположение позволит усилить стойкость композита и уменьшить набухание. Это и достигается введением аэросила, при котором наночастицы формируют оптимальную структуру собственного каркаса в полимере.

Из литературных данных [3—6] известно, что аэросил способен образовывать в неотвержденном полимере и других жидких средах собствен-

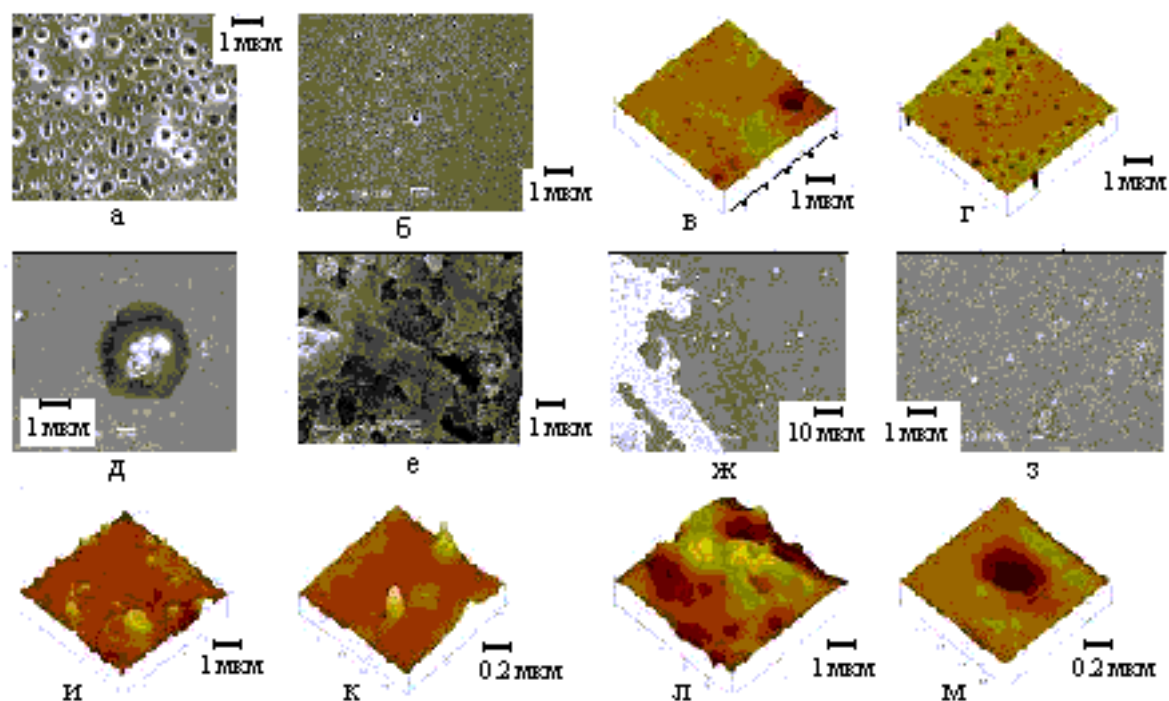


Рис. 3. СЭМ- и АСМ-фото ненаполненного (а–г) и наполненного эпоксиполимеров (в различных масштабах): а–г — ненаполненные полимеры (различных партий — соответственно 2006, 2008, 2005, 2004 гг.); д–ж — с 1 % мас. А-100; з — с 10 % мас. А-300; и,к — с 1 % мас. А-300; л,м — с 3 % мас. А-300.

ные структуры (цепочки, скопления) из агрегатов, формирующих агломераты. Как видно из рис. 3, введение даже малых количеств аэросила (1—3 % мас.) приводит к заметному снижению количества и укрупнению пор. На АСМ-изображениях (рис. 3, и,к), видны также микро(нано)островки агломератов аэросила размером до 0.1—0.5 мкм, перемежающиеся с редкими крупными порами. При этом поверхность полимера из пористой, но сравнительно гладкой (когда размеры неоднородностей не превышают 0.3 мкм, рис. 3) превращается в гораздо более шероховатую (рис. 3, и,л). Укрупнение пор хорошо заметно и на СЭМ-микрофотографиях (рис. 3, д). Как видим, уже при 1 % мас. наполнения композит имеет две фазы: условно это “аэросил в полимере” (рис. 3, д) и “полимер в аэросиле” (рис. 3, е) — в последней агломераты аэросила имеют губчатую (хрящеподобную) структуру. В фазе “аэросил в полимере” видим значительно меньшее, чем в ненаполненном полимере, количество пор, в которых могут располагаться отдельные частицы или агломераты аэросила: на рис. 3, д заметна единственная на площади 100 мкм² такая пора. На более крупномасштабном снимке (рис. 3, ж) четко различаются обе

фазы полимерного композита.

Как видно из рис. 4, ИК-спектры образцов после выдержки в азотной кислоте мало отличаются от ИК-спектров исходных — некоторые отличия просматриваются только в области 2200—2800 и 1757 см⁻¹ (их интенсивность усиливается). При этом положение всех сигналов не изменяется, новые полосы не появляются. Примерно то же имеет место после наполнения полимера. Влияние наполнителя проявляется в том, что изменяется сравнительная интенсивность некоторых сигналов (без изменения положения) — например 1885, иногда 2200 см⁻¹. В то же время интенсивность сигналов 1885 (деформационные колебания бензольного кольца [6]), 2800—3000 (ОН-, СН₂-, СН₃-), 1610 см⁻¹ остаются без изменения. Отсюда можно заключить, что выдержка в разбавленной азотной кислоте наполненного эпоксикомпозита не изменяет его химического состава.

Вместе с тем можно говорить о существенных изменениях структуры композита с наполнением, индикатором которых становится набухание. Прежде всего, речь идет об укрупнении агломератов с ростом концентрации наполнителя. Уже при 1 % мас. наполнения агломераты четко видны на

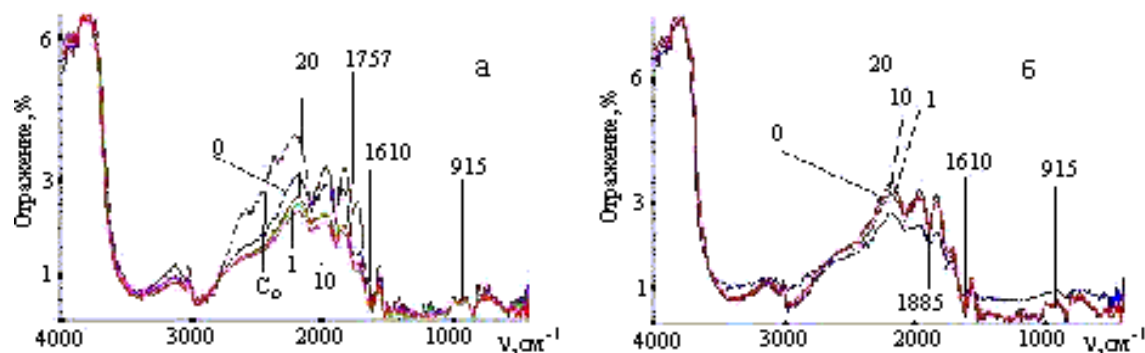


Рис. 4. ИК-спектры (отражения) эпоксиполимеров — без выдержки в азотной кислоте (а) и выдержанных 4 мес в 1 М растворе азотной кислоты (б). а — 0, 1, 10 и 20 % мас. А-100; б — 0, 1, 10 и 20 % мас. А-455. Числами 0, 1, 10, 20 обозначены концентрации аэросилов.

полученных СЭМ- и АСМ-фото (рис. 3). Влияние собственных структур аэросила при малых наполнениях (1 % мас.) проявляется в заметном росте степени набухания, особенно в азотной кислоте (рис. 2). Укрупнение агломератов, возможно, сначала приводит к упорядочению, а затем с увеличением концентрации — к разрыхлению полимерной сетки и каркаса из агрегатов наполнителя. Наложение этих двух влияний — структурирования и разрыхления, наиболее явно проявляется при наполнении 5 % мас., когда происходит снижение степени набухания (причем не только в полиэпоксидах, но и полиэфиракрилатах [4]), а также при 10–20 %, когда из-за явного разрыхления набухание резко возрастает.

ВЫВОДЫ. Поведение наполненных полиэпоксидов в 1 М растворах кислот характеризуется отсутствием предельной степени набухания: на кривой набухания на 60–80-е сутки выдержки появляется участок “квазинасыщения”, после которого набухание возобновляется. Вне зависимости от удельной поверхности все кремнеземы влияют на набухание в каждой среде подобным образом. При этом можно выделить три группы аэросилов — грубодисперсные (удельная поверхность до $100 \text{ м}^2/\text{г}$), среднелдисперсные ($100\text{—}300 \text{ м}^2/\text{г}$) и тонкодисперсные ($300\text{—}500 \text{ м}^2/\text{г}$). По данным исследований, низкодисперсные кремнеземы отличаются более сильным и выраженным влиянием на набухание (и следовательно, на структуру) эпоксиполимера, чем высокодисперсные. Причем с ростом удельной поверхности аэросила все более выраженной становится прямая зависимость между его концентрацией и степенью набухания композита.

Набухание эпоксиполимеров в кислотах не-

монотонно зависит от концентрации аэросила и в некоторой мере — от его удельной поверхности. Малые добавки (в пределах 1 % мас.) не всегда заметно влияют на кривую набухания, но с ростом наполнения набухание в соляной и азотной кислотах усиливается. При этом имеется участок концентраций аэросила (в окрестности 5 % мас.), где набухание в кислых и водной средах ослабляется, особенно для грубодисперсных аэросилов. Наиболее активно набухание в кислоте происходит при высоких концентрациях аэросила — при 10 и, особенно, 20 % мас. При наполнении 20 % мас. четко видна корреляция роста набухания в 1 М азотной кислоте с ростом удельной поверхности наполнителя.

Полученные методом атомно-силовой микроскопии изображения поверхности эпоксикомпозитов свидетельствуют о неравномерности распределения наночастиц в полимере и формировании “наноостровков” из агломератов кремнезема. С усилением рельефности поверхности размер пор увеличивается, а количество их снижается. Это может свидетельствовать о формировании в наполненном композите как уплотнений в структуре полимера, так и собственного каркаса из частиц наполнителя, а также разнообразных дефектов, при разных концентрациях изменяющих набухание композитов. Существенную роль в нивелировании эффекта упрочнения вследствие наполнения может играть неоптимальная агрегация и неравномерное распределение частиц нанокремнезема в полимере.

РЕЗЮМЕ. Методом набухання досліджено композити на основі смоли ЕД-20, які містять 1—20 % мас. немодифікованих пірогенних кремнеземів (аеросилів)

різної дисперсності (питома поверхня від 50 до 460 м²/г). Встановлено, що в 1 М розчинах соляної та азотної кислот композити набухають інтенсивніше, ніж у воді, — відповідно у 1.5—3 та 2—6 раз. Набухання поліепоксидів у 1 М розчинах азотної та соляної кислот описується немонотонно зростаючою кривою з можливим існуванням точки перегину, яка відповідає ділянці квазінасичення. Інтенсивність набухання посилюється з ростом концентрації кислоти, досягаючи 40—60 % у концентрований азотній кислоті. Як правило, наповнення аеросилами здатне послабляти набухання у воді та концентрований азотній кислоті, і посилювати — у 1 М розчинах кислот. Незалежно від типу аеросила існують концентрації, за яких пряма залежність наповнення-набухання порушується (зниження набухання при 5 % мас. та ін.). Методами мікроскопії (СЕМ, АСМ) показано, що вплив аеросилу на набухання може бути пов'язаний із зниженням кількості пор та зміною їх розподілу, а також появою мікроостровків наповнювача в композиті й структур типу “агломерати аеросилу в полімері” і “полімер в агломератах аеросилу”.

SUMMARY. The swelling of 1—20 % wt silica (50—460 м²/g) filled epoxy polymers on a base of DER epoxy-resin were investigated. It is established that in 1 M HCl and HNO₃ swelling occurs more intensively, than in water — accordingly in 1.5—3 and in 2—6 times. Intensity of swelling amplifies with growth of concentration of acid, and reach to 40—60 % in the concentrated nitric acid. Swelling of polyepoxide in 1 M HCl and HNO₃ is described by non-monotonous increasing curve, with the possible point of an excess corresponding to quasisaturation stage. Filling by fumed silica can decrease swell process in water (0 % acide) and concentrated HNO₃, and increase — in 1 M acides. Irrespective of silica type, there are concentration at which direct dependence filling-swelling is broken (at 5 % wt etc). SEM- and ASM-images show that silica influence in polyepoxide matrix can be caused by decrease in quantity of pores, change of their distri-

bution, and also formation structures "SiO₂ in polymer" and "polymer in SiO₂".

1. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. -М.: Химия, 1972.
2. Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимеров. -М.: Химия, 1981.
3. Гордиенко В.П., Подлесный Р.В., Сичкар Т.Г. // Пласт. массы. -2008. -№ 6. -С. 14—18.
4. Старокадомский Д.Л. // Там же. -2008. -№ 2. -С. 33—36.
5. Гузев В.В., Шулаткина Л.А. // Там же. -2008. -№ 4. -С. 23—27.
6. Химия поверхности кремнезема / Под ред. акад. А.А. Чуйко. -Киев: Изд-во ИХП НАНУ, 2004. -Ч. 1,2.
7. Светикова Е.С., Чальчиева И.А., Панова А.Г. // Пласт. массы. -2008. -№ 1. -С. 29—31.
8. Старокадомский Д.Л. // Журн. прикл. химии. -2008. -81, № 12. -С. 2045—2051.
9. Старокадомский Д.Л. // Сб. “Композиционные материалы в промышленности” / Под ред. З.Ю.Главацкой. -Киев; Ялта: Изд-во УНЦ НТИ, 2008. -С. 226—230.
10. Липатов Ю.С. Физикохимия наполненных полимеров. -Киев: Наук.думка, 1991.
11. Білогубка О.Р., Малахова І.В., Шийчук О.В. // Полімер. журн. -2005. -27, № 4. -С. 268—271.
12. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Віленський В.О. // Там же. -2009. -31, № 3. -С. 235—243.
13. Мышак В.Д., Семинов В.В., Гомза Ю.П. и др. // Там же. -2008. -№ 2. -С. 146—153.
14. Krakovsky I., Plesil J., Almsy L. // Polymer. -2006. -47, № 1. -P. 218—226.
15. Lee McKague E.J., Reynolds J.D., Halkias J.E. // J. Appl. Polymer Science. -2003. -22, № 6. -P. 1643—1654.
16. Yim H., Kent M., McNamara W.F. // Macromolecules. -1999. -32, № 23. -P. 7932—7938.
17. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamashita T., Akimo A. // Fuel. -2006. -85, № 14—15. -P. 2064—2070.

Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко
НАН Украины, Киев

Поступила 09.12.2009

УДК 541.49

В.В. Костюков, Н.М. Хомутова, М.П. Евстигнеев

“КАЛИБРОВКА” ГИДРОФОБНОГО ВКЛАДА В СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

Проведена калибровка значения микроскопического коэффициента поверхностного натяжения (γ) для последнего расчета гидрофобного вклада в свободную энергию реакции ассоциации ароматических молекул в растворе. Коэффициент γ оценен на основании сравнения расчетных (по методу доступной для растворителя

© В.В. Костюков, Н.М. Хомутова, М.П. Евстигнеев, 2010

площади поверхности комплекса) и экспериментальных значений энтропийного вклада в энергию Гиббса реакции димеризации ароматических красителей профлавина и акридинового оранжевого. Результатом анализа является значение γ 278 Дж/(моль·Å²). Процедура верификации подтвердила корректность использованного подхода для расчета гидрофобной энергии.

ВВЕДЕНИЕ. Бимолекулярные реакции нековалентного типа, происходящие в водной среде с участием ароматических соединений, являются предметом исследования во многих химических приложениях, в частности, в химии красящих соединений [1], химии полимеров [2] и, особенно в последнее время, в биохимии [3]. Поскольку рассматриваемые реакции протекают в водной среде, одним из основных вкладов в свободную энергию комплексообразования является гидрофобный вклад ($\Delta G_{\text{гф}}$), обусловленный высвобождением части молекул воды, связанных с молекулами взаимодействующих соединений.

Несмотря на важность учета $\Delta G_{\text{гф}}$ для оценки сродства молекул друг к другу, в настоящее время не существует единого подхода к расчету энергетики гидрофобных взаимодействий. Возможны как минимум два способа оценки их эффективности: вычислительный, с применением молекулярной динамики [4] и вероятностных методов [5], и эмпирический, использующий факт существования корреляции энергии гидрофобного растворения с изменением площади поверхности, доступной растворителю (SASA) [6], либо с изменением теплоемкости (ΔC_p) [7] в реакции комплексообразования. Вычислительный подход является чрезвычайно критичным к ресурсам используемого компьютерного кластера и времени моделирования [4], и в связи с этим не получил пока широкого распространения. Метод корреляции гидрофобной энергии с ΔC_p применим в основном для молекул большой молекулярной массы (ДНК или белки), для которых представляется возможным экспериментальное измерение ΔC_p с достаточной степенью точности [7, 8]. И, наконец, метод корреляции $\Delta G_{\text{гф}}$ и SASA в настоящее время наиболее часто используется при оценке гидрофобного вклада в реакциях бимолекулярного типа.

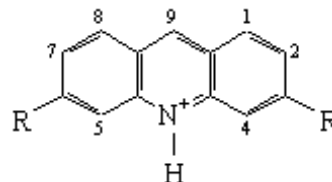
Расчет $\Delta G_{\text{гф}}$ по методу SASA проводится с помощью линейной корреляции вида [6]

$$\Delta G_{\text{гф}} = \gamma \Delta A, \quad (1)$$

где γ имеет физический смысл микроскопического коэффициента поверхностного натяжения; ΔA — изменение SASA при образовании молекулярного комплекса. Основная сложность использования выражения (1) заключается в том, что разными

авторами применяются различные значения коэффициента γ , отличающиеся иногда на порядок (см., например, работы [6, 9]).

В настоящей работе нами предлагается способ "калибровки" коэффициента γ на основании сравнения расчетных и экспериментальных значений изменения энергии Гиббса и энтропии реакции димеризации ароматических красителей акридинового ряда — акридинового оранжевого (АО), $R=N(\text{CH}_3)_2$ и профлавина (PF), $R=\text{NH}_2$:



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ. Данные о структурах димеров, а также значения термодинамических параметров самоассоциации АО и PF взяты из работы [10]. Пространственные структуры молекул красителей и их самоассоциатов построены при помощи программы X-PLOR [11] с использованием параметров атом-атомных взаимодействий, соответствующих силовому полю AMBER [12]. Величины ван-дер-ваальсовых радиусов атомов также соответствовали полю AMBER. Водное окружение ароматических молекул моделировалось явно в виде кубического бокса с ребром 35 Å, первоначально содержащем 1423 молекулы воды модели TIP3P [13]. При совмещении центров масс лигандов или их димерных комплексов из водного бокса удалялись все молекулы воды, находившиеся на расстоянии менее 2.7 Å от неводородных атомов молекул красителей [14]. Оптимизация геометрии димеров проводилась путем минимизации полной потенциальной энергии системы комплекс—растворитель методом сопряженных градиентов в два этапа [14]. Первый этап осуществлялся при фиксированных координатах атомов молекул красителей для релаксации водного окружения вокруг комплексов, затем выполнялась минимизация полной энергии взаимодействий в системе без ограничений на движение атомов. Процедура молекулярной динамики (МД) выполнялась также в пакете X-PLOR при постоянной температуре $T=298$ К с моделируемым временем эво-

люции $t=2$ нс, временным шагом $\Delta t=2$ фс и ограничением движений атомов водорода по алгоритму SHAKE [15]. Интегрирование уравнений движения в процессе МД проводилось по алгоритму Verlet [16]. Величины зарядов атомов PF и АО взяты из работы [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Базовая идея процедуры “калибровки” энергии гидрофобных взаимодействий, реализуемая в настоящей работе, заключается в следующем. Самоассоциация акридиновых красителей АО и PF изучена достаточно хорошо различными экспериментальными методами (см. [10] и ссылки в ней), что позволило получить значения термодинамических параметров димеризации (свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия), а также структуры димеров данных красителей с высокой степенью надежности. На основании структурного и термодинамического анализа в работе [10] было установлено, что различие в энтальпиях самоассоциации АО и PF относительно невелико и соизмеримо с погрешностью оценки термодинамических параметров методом ЯМР, в то время как различие в энтропиях самоассоциации этих молекул достигает 100 %, а равновесные константы самоассоциации различаются на порядок. Учитывая идентичность строения хромофоров молекул этих красителей, а также сходство структур димерных комплексов, наиболее разумное объяснение полученному результату, предложенное в работе [10], сводилось к существенно различным гидрофобным свойствам рассматриваемых молекул: АО содержит две гидрофобные диметильные группы в положениях 3, 6, в то время как PF в этих же положениях имеет гидрофильные аминокгруппы (см. приведенную выше структурную формулу). Поскольку гидрофобные взаимодействия преимущественно энтропийны по своей природе, можно считать, что разница экспериментальных значений $T\Delta S_{\text{эксп}}$ при самоассоциации красителей отражает “в чистом виде” гидрофобный вклад при замене аминокгрупп PF на диметильные группы АО. Эту же разницу $T\Delta S_{\text{эксп}}$ можно оценить по методу SASA (1) и, следовательно, “откалибровать” коэффициент γ : $(T\Delta S_{\text{эксп}})_{\text{АО}} - (T\Delta S_{\text{эксп}})_{\text{PF}} = \gamma(\Delta A_{\text{АО}} - \Delta A_{\text{PF}})$. (2)

Следует отметить, что в таком подходе фактически используется предположение об аддитивности вклада химических групп в суммарную энергию Гиббса. Допущение об аддитивности групп широко распространено в анализе реакций би-

молекулярного типа, в частности, сворачивания и гидратации белков [18] и связывания лигандов с ДНК [19].

Оценка параметра производилась следующим образом. Расчет изменения SASA при димеризации вычислялся как

$$\Delta A = A_{\text{д}} - 2A_{\text{м}}, \quad (3)$$

где $A_{\text{д}}$ и $A_{\text{м}}$ — величины SASA димера и мономера соответственно. Величины $A_{\text{д}}$ и $A_{\text{м}}$ рассчитывали при помощи программы GETAREA1.1 [20]. Молекула растворителя (воды) представлялась в виде сферы с радиусом 1.4 Å (величина ван-дер-ваальсового радиуса атома кислорода в молекуле H_2O [20]). SASA представляет собой площадь поверхности, образованной движением центра пробной сферы по ван-дер-ваальсовой поверхности молекулы растворенного вещества или комплекса [21]. В свою очередь, ван-дер-ваальсовая поверхность молекулы является совокупностью сфер с центрами, совпадающими с центрами соответствующих атомов и величинами радиусов, равными ван-дер-ваальсовым для данных атомов.

В результате для разности $(\Delta A_{\text{АО}} - \Delta A_{\text{PF}})$ было получено значение $48.3 \text{ \AA}^2$. В то же время на основании данных, опубликованных в работе [10], следует, что $(T\Delta S_{\text{эксп}})_{\text{АО}} - (T\Delta S_{\text{эксп}})_{\text{PF}} = 12.8 \text{ кДж/моль}$. Подставляя полученные числа в уравнение (2), получаем $\gamma = 265 \text{ Дж/моль} \cdot \text{\AA}^2$, которое и является искомой калибровочной величиной, рекомендуемой нами для расчетов гидрофобного вклада с участием ароматических соединений. Данное значение достаточно хорошо согласуется с используемым рядом авторов значением $\gamma = 221 \text{ Дж/моль} \cdot \text{\AA}^2$, учитывающем корректировку на различие в размерах молекул растворителя и растворенного вещества [6, 22].

Дальнейшее использование значения γ в уравнении (1) позволяет получить величину гидрофобной энергии почти в три раза выше, чем величина экспериментальной энергии реакции самоассоциации (таблица). Этот результат не является удивительным, поскольку ранее различными авторами неоднократно указывалось на то, что экспериментальное значение энергии нековалентного комплексообразования образуется суммой больших по величине, но противоположных по знаку энергетических составляющих [23—25].

Таким образом, используемый нами подход для расчета $\Delta G_{\text{гф}}$ должен быть верифицирован: если расчет по выражению (1) является коррект-

Расчетные значения энергетических составляющих свободной энергии Гиббса (кДж/моль) реакций димеризации профлавины и акридинового оранжевого при $T=298\text{ К}$

Краситель	$\Delta G_{\text{эл}}$		$\Delta G_{\text{в}}$		$\Delta G_{\text{Н}}$	$\Delta G_{\text{Гф}}$	$\Delta G_{\text{трв}}$				$\Delta G_{\text{расч}}$	$\Delta G_{\text{эксп}} [10]$
	$\Delta G_{\text{к}}$	$\Delta G_{\text{с}}$	$\Delta G_{\text{вм}}$	$\Delta G_{\text{вв}}$			$\Delta G_{\text{тр}}$	$\Delta G_{\text{рот}}$	$\Delta G_{\text{вибр1}}$	$\Delta G_{\text{вибр2}}$		
АО	51	-47	-65	72	0	-59	39	34	-15	-37	-28	-21
PF	51	-46	-50	41	20	-49	38	32	-13	-44	-19	-16

ным, то в результате суммирования $\Delta G_{\text{Гф}}$ с другими энергетическими составляющими должна быть получена величина, близкая к экспериментальной энергии Гиббса самоассоциации акридиновых красителей.

Нами была проведена верификация метода расчета гидрофобной энергии. Согласно современным представлениям [24, 25], основной вклад в свободную энергию Гиббса реакции нековалентного комплексообразования молекул дают следующие энергетические составляющие:

$$\Delta G_{\text{расч}} = \Delta G_{\text{эл}} + \Delta G_{\text{в}} + \Delta G_{\text{Н}} + \Delta G_{\text{Гф}} + \Delta G_{\text{трв}}, \quad (4)$$

где $\Delta G_{\text{эл}}$, $\Delta G_{\text{в}}$ — энергии электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий соответственно; $\Delta G_{\text{Н}}$ — энергия водородных связей; $\Delta G_{\text{трв}}$ — вклад в свободную энергию от изменения степеней свободы при образовании молекулярного комплекса.

Энергия электростатических взаимодействий $\Delta G_{\text{эл}}$ рассчитывалась методом решения нелинейного уравнения Пуассона–Больцмана с использованием программы DelPhi 4.0 [26] и представлялась в виде суммы энергии атом-атомных кулоновских взаимодействий внутри молекул красителей и их димеров $\Delta G_{\text{к}}$ и энергии взаимодействия атомных зарядов молекул растворенных веществ с индуцированными зарядами водного окружения (энергии сольватации) $\Delta G_{\text{с}}$:

$$\Delta G_{\text{эл}} = \Delta G_{\text{к}} + \Delta G_{\text{с}}, \quad (5)$$

при этом

$$\Delta G_{\text{к}} = G_{\text{к(д)}} - 2G_{\text{к(м)}}, \quad \Delta G_{\text{с}} = G_{\text{с(д)}} - 2G_{\text{с(м)}},$$

где $G_{\text{к(д)}}$, $G_{\text{к(м)}}$, $G_{\text{с(д)}}$, $G_{\text{с(м)}}$ — значения энергий кулоновских и сольватационных взаимодействий в димерах и мономерах соответственно.

Так же, как и электростатические взаимодействия, ван-дер-ваальсова энергия $\Delta G_{\text{в}}$ рассчитывалась как сумма межмолекулярного взаимодействия в димерах $\Delta G_{\text{вм}}$ и взаимодействия комплекса с водой $\Delta G_{\text{вв}}$:

$$\Delta G_{\text{в}} = \Delta G_{\text{вм}} + \Delta G_{\text{вв}}, \quad (6)$$

причем

$$\Delta G_{\text{вм}} = G_{\text{вм(д)}}, \quad \Delta G_{\text{вв}} = G_{\text{вв(д)}} - 2G_{\text{вв(м)}},$$

где $G_{\text{вм(д)}}$, $G_{\text{вв(д)}}$, $G_{\text{вв(м)}}$ имеют смысл энергий межмолекулярного взаимодействия в димере, взаимодействия димера и мономера с водой соответственно. Описанные величины энергий ван-дер-ваальсовых взаимодействий вычислялись при помощи программы X-PLOR как усредненные за последние 40 пс МД.

По данным ЯМР-эксперимента [10], в обоих димерах красителей не образуются межмолекулярные водородные связи. В связи с этим под составляющей $\Delta G_{\text{Н}}$ необходимо понимать изменение среднего числа водородных связей $\Delta N_{\text{Н}}$ с молекулами воды при образовании димера из мономеров: $\Delta N_{\text{Н}} = N_{\text{д}} - 2N_{\text{м}}$. Величина $\Delta G_{\text{Н}}$ была рассчитана как

$$\Delta G_{\text{Н}} = G_{1\text{Н}} \Delta N_{\text{Н}}, \quad (7)$$

где $G_{1\text{Н}}$ — энергия одной водородной связи молекулы красителя с водой.

Оценка величины $G_{1\text{Н}}$, к сожалению, представляет собой сложную задачу. В обзоре [27] был сделан вывод о том, что энергия Гиббса образования водородной связи в водной среде в среднем близка к 14 кДж/моль. Учитывая, что энергетика водородной связи уже отчасти учитывается в данной работе при расчете электростатической и ван-дер-ваальсовой энергии, целесообразно положить $G_{1\text{Н}}$ меньше этой величины. Примем в дальнейших расчетах $G_{1\text{Н}} = 10$ кДж/моль. В настоящей работе количества Н-связей с водой определялись как усредненные за последние 40 пс МД. Наличие водородных связей фиксировалось из расчетных траекторий МД по геометрическим критериям В.И. Полтева [28].

Энергетический вклад от изменения числа степеней свободы $\Delta G_{\text{трв}}$ при комплексообразовании молекул обусловлен изменением числа поступате-

льных (трансляционных) $\Delta G_{\text{тр}}$, вращательных (ротационных) $\Delta G_{\text{рот}}$ и колебательных (вибрационных) $\Delta G_{\text{вibr}}$, обусловленных изменением вибраций химических связей и появлением механических колебаний мономеров в комплексе $\Delta G_{\text{вibr}2}$ степеней свободы:

$$\Delta G_{\text{трв}} = \Delta G_{\text{тр}} + \Delta G_{\text{рот}} + \Delta G_{\text{вibr}1} + \Delta G_{\text{вibr}2} \quad (8)$$

Методика расчета $\Delta G_{\text{трв}}$ более подробно изложена в работе [29].

Наиболее важным результатом расчета энергетических вкладов (таблица), является то, что сумма 10 различных по величине и знаку компонент свободной энергии Гиббса дает значение, достаточно близкое к экспериментально измеряемому. Прежде всего, это свидетельствует о корректности использованного подхода для расчета не только $\Delta G_{\text{трф}}$, но также и остальных составляющих. Однако стоит отметить, что $\Delta G_{\text{экс}}$ определяется суммой больших по модулю, но разных по знаку энергий (таблица). Как указывалось выше, это также имеет место и для комплексов белок—ДНК [23—25] и лиганд—ДНК [30, 31]. Очевидно, что расчет каждой из этих величин сопряжен с погрешностью используемого метода и силовых полей, кроме этого, при расчете энергии Н-связи в работе (7) использовалось оценочное значение $G_{\text{1Н}} = 10$ кДж/моль. В связи с этим отличие расчетной энергии от экспериментальной для АО в таблице на 30 % (и тем более на 20 % для PF) можно считать хорошим совпадением.

Из таблицы следует также, что в целом электростатические взаимодействия дестабилизируют димеры молекул PF и АО ($\Delta G_{\text{эл}} > 0$). Факт энергетической невыгодности электростатических взаимодействий в стабилизации ароматических соединений ранее неоднократно отмечался по отношению к интеркаляции ароматических лигандов и стэкингу азотистых оснований в ДНК [30—32]. Суммарный вклад от изменения числа степеней свободы при агрегации в целом положителен ($\Delta G_{\text{трв}} > 0$) и в основном определяется энтропийной невыгодностью потери трансляционных и ротационных степеней свободы при образовании димеров. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия ($\Delta G_{\text{в}}$) в итоге оказываются энергетически выгодными для димера PF и невыгодными для димера АО. Однако гидрофобные взаимодействия ($\Delta G_{\text{трф}}$) для обоих красителей характеризуются существенно отрицательными энергиями и, по-видимому, дают основной вклад в стабилизацию димеров.

РЕЗЮМЕ. Проведено калібровку значення мікроскопічного коефіцієнту поверхневого натягу (γ) для наступного розрахунку гідрофобного внеску в вільну енергію реакції асоціації ароматичних молекул у розчині. Коефіцієнт γ оцінено на основі порівняння розрахункових (за методом доступної для розчинника площі поверхні комплексу) і експериментальних значень ентропійного внеску в енергію Гіббса реакції димерізації ароматичних барвників профлавіну та акридінового оранжевого. Результатом аналізу є значення γ 278 Дж/(моль·Å²). Процедура верифікації підтвердила коректність підходу розрахунку гідрофобної енергії.

SUMMARY. The referencing of the magnitude of microscopic surface tension coefficient (γ) for further computation of the hydrophobic contribution to the free energy of association reaction of aromatic molecules in solution was investigated. Estimation of coefficient γ was made on the basis of comparison of calculated (by the method of solvent accessible solvent area of a complex) and experimental values of entropic contribution the the Gibb's energy of the dimerization reaction of aromatic dyes, proflavine and arcidine orange. Such analysis has resulted in $\gamma = 278$ J/(mol·Å²). Verification confirmed a relevancy of the approach used for calculation of hydrophobic energy.

1. Zollinger H. Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. -New York: VCH, 1991.
2. Ciferri A. Supramolecular polymers. -Boca Raton, USA: Taylor and Francis, 2005.
3. Meyer E., Castellano R.K., Diederich F. // Angew. Chem. Int. Ed. -2003. -**42**. -P. 1210.
4. Kollman P. // Chem. Rev. -1993. -**93**. -P. 2395.
5. Соколов В.Ф., Чувп Г.Н. // Биофизика. -2006. -**51**. -С. 204.
6. Sharp K.A., Nicholls A., Fine R.F., Honig B. // Science. -1991. -**252**. -P. 106.
7. Dill K.A., Privalov P.L., Gill S.J., Murphy K.P. // Science. -1990. -**250**. -P. 297.
8. Sturtevant J.M. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. -1977. -**74**. -P. 2236.
9. Noskov S.Yu., Lim C. // Biophys. J. -2001. -**81**. -P. 737.
10. Davies D.B., Djimant L.N., Veselkov A.N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. -1996. -**92**. -P. 383.
11. Brunger A.T. X-PLOR. A system for X-ray crystallography and NMR. -Yale: Univ. Press., 1992.
12. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1995. -**117**. -P. 5179.
13. Jorgensen W., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. -1983. -**79**. -P. 926.
14. Reddy S.Y., Leclerc F., Karplus M. // Biophys. J. -2003. -**84**. -P. 1421.
15. Ryckaert J.-P., Ciccotti G., Berendsen H.J.C. // J. Comput. Phys. -1977. -**23**. -P. 327.
16. Verlet L. // Phys. Rev. -1967. -**159**. -P. 98.
17. Cieplak P., Rao S.N., Grootenhuis P.D.J., Kollman

-
- P.A. // Biopolymers. -1990. -**29**. -P. 717.
18. Ooi T., Oobatake M., Nemethy G., Scheraga H.A. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. -1987. -**84**. -P. 3086.
19. Cashman D.J., Scarsdale J.N., Kellogg G.E. // Nucl. Acids Res. -2003. -**31**. -P. 4410.
20. Fraczekiewicz R., Braun W. // J. Comp. Chem. -1998. -**19**. -P. 319.
21. Lee B., Richards F.M. // J. Mol. Biol. -1971. -**55**. -P. 379.
22. Sharp K.A., Nicholls A., Friedman R., Honig B. // Biochemistry. -1991. -**30**. -P. 9686.
23. Gilson M.K., Honig B. // Proteins. -1988. -**4**. -P. 7.
24. Noskov S.Yu., Lim C. // Biophys. J. -2001. -**81**. P. 737.
25. Jayaram B., McConnell K.J., Dixit S.B., Beveridge D.L.J. // Comp. Phys. -1999. -**151**.- P. 333.
26. Rocchia W., Alexov E., Honig B. // J. Phys. Chem. B. -2001. -**105**. -P. 6507.
27. Makhatadze G.I., Privalov P.L. // Adv. Protein Chem. -1995. -**47**. -P. 307.
28. Teplukhin A.V., Zhurkin V.B., Poltev V.I. // Mol. Biol. -1996. -**30**. -P. 75.
29. Костюков В.В., Хомутова Н.М., Евстигнеев М.П. // Хим. физика. -2009. -**28**. -С. 26.
30. Kostjukov V.V., Khomytova N.M., Davies D.B., Evstigneev M.P. // Biopolymers. -2008. -**89**. -P. 680.
31. Baginski M., Fogolari F., Briggs J. M. // J. Mol. Biol. -1997. -**274**. -P. 253.
32. Friedman R.A., Honig B. // Biophys. J. -1995. -**69**. -P. 1528.

Севастопольский национальный технический университет

Поступила 19.03.2009

УДК 547.854

Н.Ю. Сливка, Ю.І. Геваза, В.І. Станінець, С.І. Корольчук

ГАЛОГЕНОЦИКЛІЗАЦІЯ АЛІЛТІОСЕЧОВИН,
ОДЕРЖАНИХ НА ОСНОВІ 2-МЕТИЛ-(2'-АЛКЕНІЛТІО)-4,6-ДІАМІНОПІРИМІДИНІВ *

На основі реакцій електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації розроблено препаративні методи синтезу відповідних трибромідів і трийодидів тіазоло- та тіазино[3,2-*b*]піримідинію та бі- і трициклічних неконденсованих гетероциклічних систем. Встановлено основні фактори, які контролюють хемо- та регіоселективність утворення нових гетероциклів. Підбрано умови для селективного одержання тіазоло-, тіазінопіримідинів та неконденсованих гетероциклічних систем, які розширяють можливості цілеспрямованого синтезу функціонально заміщених сполук заданої будови з потенційно біологічною активністю.

ВСТУП. Відомо, що 2-алкенілтїопіримідини [1] та 2-алкенілтїопіримідин-6-они [2] вступають у реакції електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації, утворюючи при цьому похідні тіазоло[3,2-*b*]піримідинію та піримідо[3,2-*b*]тіазинію.

Досліджуючи вплив природи замісників у молекулах 2-алкенілтїопіримідинів на хемо- і регіоселективність утворення гетероциклічних систем, ми вивчили галогеноциклізацію 2-метилтїо-

піримідинів (3, 4) та 2-алкенілтїопіримідинів (7—10), які містять в своєму складі алїлтїосечовинні фрагменти [3—5] (схема 1).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Піримідини 3, 4 одержували постадійною взаємодією 2-метилтїо-4,6-діамінопіримідину 2 з алїлізотїоціанатом. Сполуку 2, у свою чергу, синтезували алкілюванням 2-тїо-4,6-діамінопіримідину 1 йодистим метилом (схема 1).

У спектрі сполуки 3 виявлені: сигнал двох протонів NCH₂-групи при 4.37 м.д., при 5.29, 5.32 м.д. — два дублети CH₂-групи і при 6.11 м.д. мультиплет SH-групи, синглет протону 6-NH-групи при 10.64 м.д, що вказує на приєднання алїлізотїоціанату тільки по одній аміногрупі.

Подальше введення сполуки 3 в реакцію з алїлізотїоціанатом приводить до утворення сполуки 4. В спектрі ПМР даної сполуки ідентифікуються додаткові сигнали 2-пропенїлтїокарбамойльного радикалу.

Дією на сполуку 3 бром у хлороформі та йоду в етанолі одержано відповідно гетероциклічні сполуки 5 а-в. Реакції галогеноциклізації проводили протягом 6 год при постійному перемішуванні та охолодженні льодом. Одержано осад 2-(2-метилтїо-4-аміно-6-піримідинїл)аміно-5-бромметил-4,5-дигїдротїазолу, який виділяється з розчину, незалежно від надлишку бром, що вводиться у реакцію, у

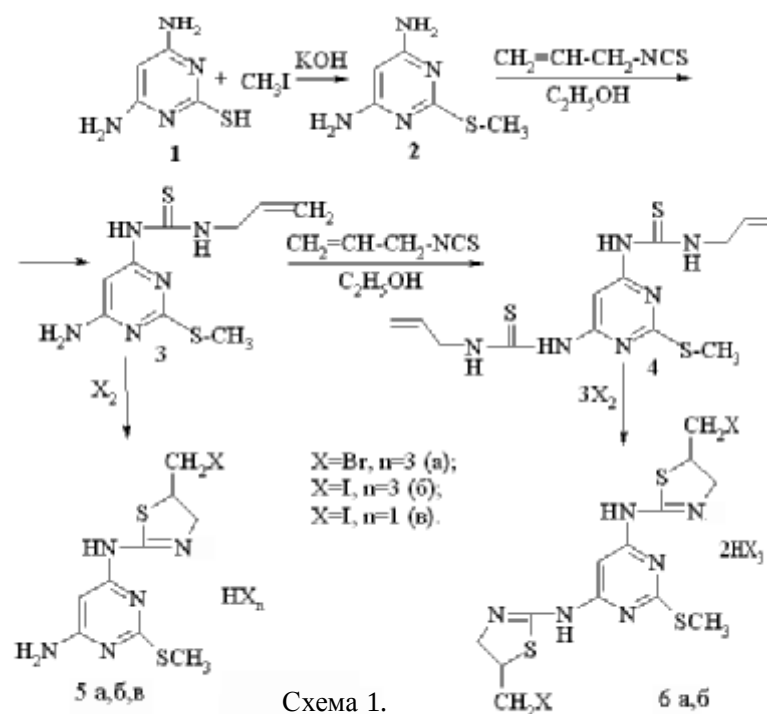


Схема 1.

* Роботу виконано при фінансовій підтримці гранту Президента України для молодих науковців.

вигляді триброміду 5а. Йодоциклізація сполуки 3 у розчині етанолу протікає аналогічним чином і приводить до утворення йодоводневої солі, склад аніонної частини якої залежить від кількості взятого в реакцію йоду. При молярному співвідношенні алілітіосечовини 3 і йоду 1:1 утворюється монойодид 5в, а при співвідношенні 1:2 — трийодид 5б.

У спектрах тригалогенідів 5а,б спостерігаються такі сигнали: мультиплет чотирьох протонів двох CH_2 -груп в області 4.40—4.72 м.д., мультиплет протону CH -групи, синглет протону групи NH - при 10.39—10.44 м.д., що надійно підтверджують будову отриманих гетероциклів.

Аналогічно в реакцію галогеноциклізації було введено діалкенілзаміщений піримідин 4. У результаті під дією бром у хлороформі та йоду в етанолі при температурі 3—7 °С з розчину було виділено трибромід 6а та трийодид 6б, незалежно від кількості галогену, введеного в реакцію.

Дані спектроскопії підтверджують утворення двох тiazольних циклів у синтезованих гетероциклах 6а,б, а саме в області 3.45—4.45 м.д. є мультиплет восьми протонів двох NCH_2 - і двох CH_2Nlg -груп, при 5.11—5.19 м.д. — мультиплет протону CH -групи і при 9.93 та 10.03 м.д. — синглет двох протонів NH -груп відповідно.

Для вивчення впливу природи алкенільних замічників біля атома сульфуру на селективність галогеноциклізації були синтезовані піримідини 7, 8 та 9, 10 (схема 2). Вихідні 2-алкенілтіо-4,6-діамінопіримідини 7, 8 одержували шляхом алкілювання хлористим алілом та хлористим цинамілом 2-тіо-4,6-діамінопіримідину 1. Відповідні тіосечовини 9, 10 синтезували конденсацією 2-

алкенілтіо-4,6-діамінопіримідинів 7, 8 з алілізотіоціанатом.

У спектрі сполуки 9 виявлено мультиплет двох протонів групи $-\text{NCH}_2$ при 4.22 м.д., мультиплет чотирьох протонів двох $=\text{CH}_2$ -груп при 5.11—5.39 м.д., мультиплет протонів двох груп $-\text{CH}$ при 5.89 м.д., у спектрі сполуки 10 характерними є сигнал двох протонів NCH_2 -групи при 4.42 м.д., мультиплет двох протонів при 5.20—5.48 м.д. групи $-\text{CH}_2$ і мультиплет протонів двох груп $-\text{CH}$ при 5.98 м.д., що підтверджує утворення продукту взаємодії сполук 7, 8 тільки з одним молекулою алілізотіоціанату. Зміна умов реакції, а саме заміна розчинника, що використовувався, і ко-

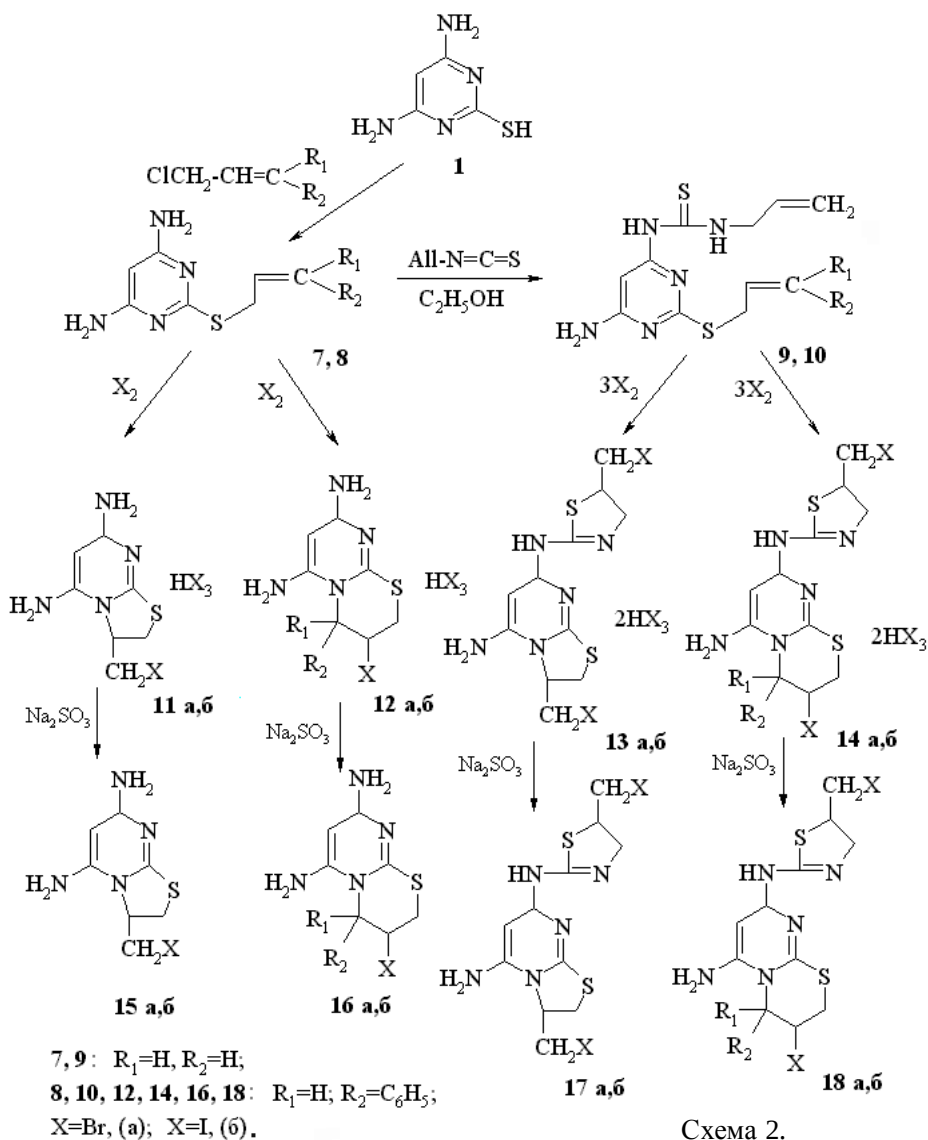


Схема 2.

релювання тривалістю проведення синтезу не привели до іншого результату. Галогеноциклізація 2-алілтїо- (7) та 2-цинамілтїо-4,6-діамінопіримідинів (8) під дією бром у в хлороформі та йоду в етанолі селективно приводить до утворення відповідно галогенідів тіазоло[3,2-*b*]піримідинію (11 а,б) та піримідо[3,2-*b*]тіазинію (12 а,б). Сигнали спектрів відповідних тригалогенідів підтверджують утворення тіазольного та тіазинового циклів.

Селективність реакції не змінюється при введенні у молекулу вихідних 2-алкенілтїопіримідинів (9, 10) у 4-те положення залишку алілтїосечовини. При взаємодії цих сполук з надлишком йоду та бром у протікає одночасна циклізація як алілтїосечовинного фрагменту з утворенням заміщеного тіазольного кільця, так і циклізація 2-аліл(цинаміл)тїопіримідинових груп з утворенням відповідно похідних тіазоло[3,2-*b*]піримідинію (13 а,б) і піримідо[3,2-*b*]тіазинію (14 а,б). Селективність цих реакцій визначається природою алкенільних замісників, зв'язаних з атомом сульфуру.

Будова 11 а,б—14 а,б доведена виділенням із цих солей відповідних основ 15 а,б—16 а,б шляхом обробки 11 а,б—14 а,б натрій сульфідом у розчині ДМСО.

Сигнали в ПМР-спектрі сполук 17 а,б: відповідно мультиплет восьми протонів двох груп CH_2 і двох груп $-\text{CH}_2\text{X}$ при 3.40—4.19 м.д., мультиплети двох протонів двох груп $-\text{CH}$ при 5.27—5.31 м.д., синглет 6-Н протону при 5.80, 5.85 м.д., синглет протону групи NH при 9.67, 9.70 м.д. підтверджують їх будову.

У спектрах сполук 18 а,б є сигнали тіазинового та тіазольного циклів, а саме мультиплет шести протонів груп $-\text{SCH}_2$, $-\text{NCH}_2$, $-\text{CH}_2\text{Br}$ при 3.40—4.33 м.д., мультиплет протону групи $-\text{SCH}$ при 5.14—5.19 м.д. та мультиплет протону $-\text{CHNHg}$ при 5.31—5.38 м.д.

Таким чином, на напрямок галогеноциклізації 2-алкенілтїопіримідинів, які містять у своєму складі один або два тїосечовинні фрагменти, істотний вплив має будова S-алкенільного замісника, що приводить до регіоселективного утворення похідних тіазолопіримідину або піримідотіазину. Встановлено, що утворення п'яти- або шестичленних гетероциклів у реакції галогеноциклізації алкенілтїозаміщених піримідинів у загальному може бути пояснене, виходячи з теоретичних уявлень правила Марковнікова.

Показана можливість селективного утворення бі- та трициклічних гетероциклічних систем у

результаті галогеноциклізації заміщених сечовин, які утворені на основі 2-метилтїо-4,6-діамінопіримідину.

Знайдені умови хемо- та регіоселективного синтезу тіазолопіримідинів і піримідотіазинів з декількома циклами у своєму складі, що розширює можливості цілеспрямованого синтезу функціонально заміщених потенційно біологічно активних сполук заданої будови.

Сpektри ЯМР ^1H розчинів отриманих речовин записані на спектрометрі Varian VXR-300 в ДМСО- d_6 ; ПМР — 299.95 МГц (внутрішній стандарт — ТМС).

Контроль за ходом реакції здійснювали методом ТШХ на пластинках Silufon UV-254 (елюент — хлороформ : ацетон = 14:4).

Методика одержання 2-тїо-4,6-діамінопіримідину (1) описана в роботі [6], 2-метилтїо-4,6-діамінопіримідину (2) — в роботі [7].

2-Метилтїо-4-аміно-6-(N-2-пропенілтїокарбамоїл)піримідин (3). Суміш 1.7 г (0.00817 моль) 2-метилтїо-4,6-діамінопіримідину (2) і 2.4 г (0.0109 моль) алілізотїоціанату розчиняли в 40 мл етилового спирту і кип'ятили на водяній бані 6 год (контроль за ТШХ, елюент — хлороформ : метанол = 14:4). Після охолодження осад, що утворився, відфільтровували, кристалізували, сушили.

Вихід 69.7 %. $T_{\text{пл}} = 191\text{—}193^\circ\text{C}$ (етанол : вода = 2:1). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J, Гц): 3.47 (3H, с, CH_3); 4.37 (2H, м, $-\text{CH}_2$); 5.29, 5.32 (2H, 2д, $=\text{CH}_2$); 5.93 (1H, с, 5-N); 6.11 (1H, м, $\text{CH}=\text{}$); 7.10 (2H, ш.с, NH_2); 10.64 (1H, с, 6-NH); 11.63 (1H, с, NH).

Знайдено, %: C 42.26; H 5.48; N 27.51; S 25.12; $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_5\text{S}_2$. Розраховано, %: C 42.18; H 5.46; N 27.34; S 25.00.

Аналогічно одержували сполуки 9, 10.

2-Метилтїо-4,6-ди-(N-2-пропенілтїокарбамоїл)піримідин (4). До 2.5 г (0.0098 моль) сполуки 3 у 30 мл етилового спирту додавали 1.5 г (0.013 моль) алілізотїоціанату. Суміш кип'ятили на водяній бані 12 год (контроль за ТШХ, елюент — хлороформ : метанол = 14:4). Після часткового випарювання розчинника осад, що утворився, відфільтровували, кристалізували, сушили.

Вихід 51 %. $T_{\text{пл}} = 208\text{—}209^\circ\text{C}$ (етанол : вода = 2:1). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J, Гц): 3.51 (3H, с, CH_3); 4.43 (4H, м, 2- CH_2); 5.31, 5.34 (4H, 2д, 2- $=\text{CH}_2$); 5.99 (1H, с, 5-N); 6.22 (2H, м, 2 $\text{CH}=\text{}$); 10.73 (2H, с, 4-NH, 6-NH); 11.68 (2H, с, 2NH).

Знайдено, %: C 43.99; H 5.42; N 23.61; S 27.12;

$C_{13}H_{19}N_6S_3$. Розраховано, %: С 43.94; Н 5.35; N 23.66; S 27.04.

Трибромід 2-(2'-метилтіо-4'-аміно-6'-піримідині)аміно-5-бромметил-4,5-дигідротіазолію (5 а). В плоскодонну колбу на 100 мл, обладнану магнітною мішалкою і крапельною лійкою, поміщали 0.15 г (0.00042 моль) сполуки 3 в 10 мл хлороформу. Розчин охолоджували до 0 °С і додавали при постійному перемішуванні розчин 0.04 мл (0.0017 моль) бром у 10 мл хлороформу (одна крапля в хвилину), перемішували протягом 6 год. Осад, що утворився, відфільтровували, кристалізували і сушили на повітрі.

Вихід 65 %. $T_{пл}=154-155$ °С (оцтова кислота). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J, Гц): 3.49 (3Н, с, SH_3); 4.40–4.70 (4Н, м, NCH_2 , CH_2Br); 5.20 (1Н, м, $CH=$); 5.98 (1Н, с, 6-Н); 7.12 (2Н, ш.с, NH_2); 10.44 (1Н, с, NH).

Знайдено, %: С 26.11; Н 3.12; Br 38.64; N 16.85; S 15.52; $C_9H_{13}Br_4N_5S_2$. Розраховано, %: С 26.09; Н 3.14; Br 38.64; N 16.91; S 15.46.

Аналогічно отримували триброміди 6 а, 11 а–14 а.

Трійодид 2-(2'-метилтіо-4'-аміно-6'-піримідині)аміно-5-йодметил-4,5-дигідротіазолію (5 б). До розчину 0.15 г (0.00042 моль) сполуки 3 в 10 мл етилового спирту при охолодженні до 0 °С та перемішуванні додавали розчин 0.43 г (0.0017 моль) йоду в 10 мл етанолу. Синтез проводили при постійному перемішуванні протягом 6 год. Осад, який випав, відфільтровували, кристалізували, сушили.

Вихід 77 %. $T_{пл}=169-170$ °С (хлороформ). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J, Гц): 3.47 (3Н, с, SH_3); 4.46–4.72 (4Н, м, NCH_2 , CH_2I); 5.23 (1Н, м, $CH=$); 5.96 (1Н, с, 6-Н); 7.14 (2Н, ш.с, NH_2); 10.39 (1Н, с, NH).

Знайдено, %: С 21.21; Н 2.61; I 50.11; N 13.69; S 12.58; $C_9H_{13}I_4N_5S_2$. Розраховано, %: С 21.26; Н 2.56; I 50.00; N 13.78; S 12.59.

Аналогічно одержували трійодиди 6 б, 11 б–14 б.

Трибромід 2-[2'-метилтіо-4'-(5''-бромметил-4'',5''-дигідро-2''-тіазоліламіно)-6'-піримідиніламіно]-4,5-дигідротіазолію (6 а). Вихід 63 %. $T_{пл}=133-134$ °С (оцтова кислота). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J, Гц): 3.58 (3Н, с, CH_3); 3.64–4.45 (8Н, м, $2NCH_2$, $2CH_2Br$); 5.11 (2Н, м, 2-CH); 5.78 (1Н, с, 5-Н); 10.03 (2Н, с, 4-NH, 6-NH); 11.70 (2Н, с, 2NH).

Знайдено, %: С 15.59; Н 2.04; Br 64.46; N 8.54; S 9.77. $C_{13}H_{19}Br_8N_6S_3$. Розраховано, %: С 15.69; Н 1.91; Br 64.28; N 8.45; S 9.65.

Трійодид 2-[2'-метилтіо-4'-(5''-йодметил-4'',5''-дигідро-2''-тіазоліламіно)-6'-піримідиніламіно]-4,5-дигідротіазолію (6 б). Вихід 70 %. $T_{пл}=156-158$ °С (хлороформ). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J, Гц): 3.45–4.36 (8Н, м, $2NCH_2$, $2CH_2I$); 5.19 (1Н, м, 2-CH); 5.99 (1Н, с, 5-Н); 9.93 (2Н, с, 4-NH, 6-NH); 11.68 (2Н, с, 2NH).

Знайдено, %: С 11.59; Н 1.53; I 74.49; N 6.24; S 7.15. $C_{13}H_{19}I_8N_6S_3$. Розраховано, %: С 11.37; Н 1.38; I 74.10; N 6.12; S 7.00.

2-Алілтіо-4,6-діамінопіримідин (7). До розчину 2 г (0.014 моль) 2-тіо-4,6-діамінопіримідину (1) в 60 мл етанолу додавали 1.04 г (0.0186 моль) КОН і 3.8 мл (0.0186 моль) аліл броміду. Суміш нагрівали 2.5 год при 60–70 °С. Після закінчення реакції (контроль за ТШХ, елюент — хлороформ : метанол = 14:4) калій бромід відфільтровували, спирт випарювали. До залишку додавали 100 мл води, осад, що випав, відфільтровували, кристалізували і сушили.

Вихід 67 %. $T_{пл}=147-149$ °С (етанол : вода = 2:1). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J, Гц): 3.56 (2Н, д, $J=8.6$, SCH_2); 5.12 (1Н, д, $J=10.4$, $CH=$); 5.2 (1Н, д, $J=10.6$, $CH=$); 5.67 (1Н, с, 5-Н); 5.79 (1Н, м, $CH=$); 7.06 (4Н, ш.с, $2NH_2$).

Знайдено, %: С 45.60; Н 5.39; N 30.47; S 17.56; $C_7H_{11}N_4S$. Розраховано, %: С 45.65; Н 5.43; N 30.43; S 17.39.

Аналогічно одержували сполуку 8.

4,6-Діаміно-2-цинамілтіопіримідин (8). Вихід 59 %. $T_{пл}=164-166$ °С (етанол : вода = 2:1). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J, Гц): 3.97 (2Н, д, $J=7.2$, SCH_2); 5.78 (1Н, с, 5-Н); 6.39 (1Н, м, $J=10.5$, $=CH$); 6.66 (1Н, д, $J=10.5$, $=CH-C_6H_5$); 6.90 (4Н, ш.с, $2NH_2$); 7.23–7.39 (5Н, м, $H_{аром}$).

Знайдено, %: С 59.86; Н 6.21; N 21.34; S 12.59. $C_{13}H_{15}N_4S$. Розраховано, %: С 59.97; Н 6.19; N 21.52; S 12.32.

2-Алілтіо-4-аміно-6-(N-2-пропенілтіокарбамоїл)піримідин (9). Вихід 57 %. $T_{пл}=181-183$ °С. (етанол : вода = 2:1). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J, Гц): 3.65 (2Н, д, $J=9.6$, SCH_2); 4.22 (2Н, м, NCH_2); 5.11–5.39 (4Н, м, $2=CH_2$); 5.79 (1Н, с, 5-Н); 5.89 (1Н, м, $2CH=$); 7.01 (2Н, с, NH_2); 10.28 (1Н, с, NH); 11.67 (1Н, с, NH).

Знайдено, %: С 46.66; Н 5.28; N 24.77; S 22.58. $C_{11}H_{16}N_5S_2$. Розраховано, %: С 46.64; Н 5.3; N 24.73; S 22.61.

2-Цинамілтіо-4-аміно-6-(N-2-пропенілтіокарбамоїл)піримідин (10). Вихід 77 %. $T_{пл}=190-191$ °С (етанол : вода = 2:1). Спектр ПМР у ДМСО- d_6

(δ , м.д., J , Гц): 4.02 (2H, д, $J=9.6$, SCH₂); 4.42 (2H, м, NCH₂); 5.20–5.48 (4H, м, 2CH₂); 5.86 (1H, с, 5-H); 5.98 (1H, м, 2CH=); 6.71 (1H, д, $J=9.6$, =CH–C₆H₅); 7.10 (2H, с, NH₂); 7.39–7.70 (5H, м, H_{аром}); 10.37 (1H, с, 6-NH); 11.63 (1H, с, NH).

Знайдено, %: С 56.76; Н 6.01; N 19.42; S 17.81 C₁₇H₂₀N₅S₂. Розраховано, %: С 56.79; Н 5.89; N 19.48; S 17.84.

3-Бромметил-5,7-діаміно-2,3-дигідро-8Н-тіазоло[3,2-*b*]-піримідин (15 а). До розчину 0.002 моль триброміду 11 а в 20 мл ДМСО додавали при перемішуванні невеликими кількостями 40–55 мл 5 %-го розчину натрій сульфіді. Через 10 год випав осад, який відфільтровували і для видалення маслянистих домішок розтирали з 0.5 мл ацетону. Білий осад, що утворився, фільтрували, промивали діетиловим етером, кристалізували і сушили.

Вихід 63 %. $T_{пл}=134–135^{\circ}\text{C}$ (оцтова кислота). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д.): 3.60 (2H, д, SCH₂); 4.46 (2H, м, BrCH₂); 5.11 (1H, м, 3-H); 5.70 (1H, с, 6-H); 7.11 (4H, ш.с, 2NH₂).

Знайдено, %: С 31.89; Н 2.57; Br 30.66; N 21.09; S 12.24. C₇H₁₀BrN₄S. Розраховано, %: С 31.93; Н 2.63; Br 30.42; N 21.29; S 12.16.

Аналогічно одержали основи 15 б–18 а,б.

3-Йодметил-5,7-діаміно-2,3-дигідро-8Н-тіазоло[3,2-*b*]-піримідин (15 б). Вихід 67 %. $T_{пл}=150–151^{\circ}\text{C}$ (хлороформ). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д.): 3.63 (2H, д, SCH₂); 4.48 (2H, м, CH₂I); 5.13 (1H, м, 3-H); 5.75 (1H, с, 6-H); 7.14 (4H, ш.с, 2NH₂).

Знайдено, %: С 27.17; Н 3.29; I 41.05; N 18.03; S 10.46. C₇H₁₀IN₄S. Розраховано, %: С 27.09; Н 3.23; I 40.96; N 18.06; S 10.32.

3-Бром-4-феніл-6,8-діаміно-2,3,4-тригідро-9Н-піримідо[3,2-*b*]-тіазин (16 а). Вихід 63 %. $T_{пл}=143–144^{\circ}\text{C}$ (оцтова кислота). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J , Гц): 3.63–3.78 (2H, м, SCH₂); 5.41 (1H, м, CHBr); 6.01 (1H, с, 7-H); 6.69 (1H, д, $J=10.5$, =CH–C₆H₅); 7.12 (4H, ш.с, 2NH₂); 7.37–7.82 (5H, м, H_{аром}).

Знайдено, %: С 45.89; Н 4.34; Br 23.76; N 16.54; S 9.57. C₁₃H₁₄BrN₄S. Розраховано, %: С 46.01; Н 4.24; Br 23.60; N 16.52; S 9.43.

3-Йод-4-феніл-6,8-діаміно-2,3,4-тригідро-9Н-піримідо[3,2-*b*]-тіазин (16 б). Вихід 70 %. $T_{пл}=156–158^{\circ}\text{C}$ (хлороформ). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J , Гц): 3.58–3.69 (2H, м, SCH₂); 5.38 (1H, м, CHI); 5.98 (1H, с, 7-H); 6.56 (1H, д, $J=10.2$, =CH–C₆H₅); 7.08 (4H, ш.с, 2NH₂); 7.23–7.64 (5H, м, H_{аром}).

Знайдено, %: С 40.29; Н 3.93; I 32.79; N 14.64;

S 8.25. C₁₃H₁₄IN₄S₂. Розраховано, %: С 40.41; Н 3.89; I 32.90; N 14.51; S 8.29.

3-Бромметил-5-аміно-7-(5'-бромметил-4',5'-дигідро-2'-тіазоліламіно)-2,3-дигідро-8Н-тіазоло[3,2-*b*]-піримідин (17 а). Вихід 85 %. $T_{пл}=163–164^{\circ}\text{C}$ (оцтова кислота). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J , Гц): 3.43–4.17 (8H, м, 2CH₂, 2CH₂Br); 5.27 (2H, м, 2CH); 5.86 (1H, с, 6-H); 8.80 (2H, с, NH₂); 9.70 (1H, с, NH).

Знайдено, %: С 36.41; Н 4.58; Br 22.32; N 19.60; S 17.81. C₁₁H₁₄BrN₅S₂. Розраховано, %: С 36.46; Н 4.42; Br 22.10; N 19.34; S 17.68.

3-Йодметил-5-аміно-7-(5'-йодметил-4',5'-дигідро-2'-тіазоліламіно)-2,3-дигідро-8Н-тіазоло[3,2-*b*]-піримідинію (17 б). Вихід 76 %. $T_{пл}=171–172^{\circ}\text{C}$ (хлороформ). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д.): 3.40–4.19 (8H, м, 2CH₂, 2CH₂I); 5.31 (2H, м, 2CH); 5.85 (1H, с, 6-H); 8.82 (2H, с, NH₂); 9.67 (1H, с, NH).

Знайдено, %: С 32.35; Н 3.94; I 31.25; N 7.29; S 15.68. C₁₁H₁₄IN₅S₂. Розраховано, %: С 32.27; Н 3.91; I 31.06; N 7.11; S 15.56.

3-Бром-4-феніл-6-аміно-8-(5'-бромметил-4',5'-дигідро-2'-тіазоліламіно)-2,3,4-тригідро-9Н-піримідо[3,2-*b*]-тіазин (18 а). Вихід 63 %. $T_{пл}=169–170^{\circ}\text{C}$ (оцтова кислота). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J , Гц): 3.40–4.33 (6H, м, SCH₂, NCH₂, CH₂Br); 5.14 (1H, м, SCH); 5.31 (1H, м, CHBr); 5.99 (1H, с, 7-H); 6.72 (1H, д, $J=10.2$, =CH–C₆H₅); 7.43–7.72 (5H, м, H_{аром}); 8.82 (2H, с, NH₂); 9.67 (1H, с, NH).

Знайдено, %: С 46.69; Н 4.04; Br 18.56; N 16.14; S 14.87. C₁₇H₁₈BrN₅S₂. Розраховано, %: С 46.78; Н 4.13; Br 18.36; N 16.05; S 14.68.

3-Йод-4-феніл-6-аміно-8-(5'-йодметил-4',5'-дигідро-2'-тіазоліламіно)-2,3,4-тригідро-9Н-піримідо[3,2-*b*]-тіазин (18 б). Вихід 70 %. $T_{пл}=182–183^{\circ}\text{C}$ (хлороформ). Спектр ПМР у ДМСО- d_6 (δ , м.д., J , Гц): 3.45–4.30 (6H, м, SCH₂, NCH₂, CH₂I); 5.19 (1H, м, SCH); 5.38 (1H, м, CHI); 5.97 (1H, с, 7-CH); 6.84 (1H, д, $J=10.2$, =CH–C₆H₅); 7.48–7.81 (5H, м, H_{аром}); 8.95 (2H, с, NH₂); 9.73 (1H, с, NH).

Знайдено, %: С 42.49; Н 3.63; I 26.46; N 15.82; S 13.45. C₁₇H₁₈IN₅S₂. Розраховано, %: С 42.27; Н 3.74; I 26.29; N 15.98; S 13.25.

РЕЗЮМЕ. На основе реакций электрофильной внутримолекулярной циклизации разработаны препаративные методики синтеза соответствующих трибромидов и трийодидов тиазоло-, тиазино[3,2-*b*]пиридиния и би-, трициклических неконденсированных гетероциклических систем. Установлены основные факторы, кото-

рые контролируют хемо- и региоселективность образования новых гетероциклов. Подобраны условия для селективного получения тиазоло-, тиазинопиримидинов и неконденсированных гетероциклических систем, которые расширят возможности целенаправленного синтеза функционально замещенных соединений заданного строения с потенциально биологической активностью.

SUMMARY. On the basis of electrophilic intermolecular cyclization preparational methods of synthesis of corresponding thiazolo-, thiazino[3,2-*b*]pyrimidinium tribromides and triiodides and bi-, tricyclic non-condensed heterocyclic systems were elaborated. Main factors, which govern the chemo-, regioselectivity of formation new heterocycles, were determined. Conditions in order to obtain thiazolo-, thiazinopyrimidines and non-condensed heterocyclic systems which will increase opportunities of purpo-

seful compounds synthesis of certain structure with potentially biological activity were selected.

1. Ким Д.Г., Шмыгарев В.И. Йодциклизация 2-аллил-тио-4(3Н)-пиримидинов // Химия гетероцикл. соединений. -1995. -№ 2. -С. 211—213.
2. Сливка Н.Ю., Геваза Ю.И., Станинец В.И. // Там же. -2004. -№ 5. -С. 776—783.
3. Орысык В.В., Зборовский Ю.Л., Станинец В.И. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 2. -С. 114—118.
4. Мизрах Л.И., Полонская Л.Ю., Гвоздецкий А.Н. и др. // Хим. фарм. журн. -1987. -№ 3. -С. 322—328.
5. Creeke P.I., Mellor J.M. // Tetrahedron. Lett. -1989. -30, № 9. -Р. 1644—1647.
6. Березовский В.М., Юркевич А.М. // Журн. орган. химии. -1962. -32, № 8. -С. 1655—1658.
7. Taylor E.C., Cain C.K. // J. Amer. Chem. Soc. -1952. -74. -Р. 1644—1647.

Волинський національний університет
ім. Лесі Українки, Луцьк
Київський національний торговельно-
економічний університет
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 12.02.2010

УДК 547.771+547.789.2

М.К. Братенко, Н.В. Панасенко, М.В. Вовк

НОВІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОХІДНІ 1-(2-ТІАЗОЛІЛ)ПІРАЗОЛУ

Встановлено, що N-(2-тіазоліл)гідразони фенол(гетарил)метилкетонів при дії реагенту Вільсмейєра–Хаака циклізуються до етилових естерів 2-(4-формілпіразол-1-іл)-1,3-тіазоліл-4-карбонових та оцтових кислот, які легко модифікуються у відповідні кислоти, оксими та нітрили.

Тіазольний цикл є типовим біофорним фрагментом, наявність якого в структурі органічних сполук часто зумовлює появу фармакологічної активності, наприклад, антимікобактеріальної [1, 2], антипаразитарної [3], антиішемічної [4], кардіопротекторної [5, 6], антиоксидантної [7] тощо. 4-заміщені похідні піразолу також характеризуються вираженою фармакологічною та фізіологічною дією [8]. В останні роки в літературі з'явилась серія публікацій [9—13], присвячених проблемі інкорпорування тіазольного циклу в піразольне ядро. Такого роду діазольні ансамблі видаються особливо привабливими для раціонального драг-дизайну, зокрема, для конструювання скафолдів при створенні фокусованих комбінаторних бібліотек.

Серед найважливіших вимог до таких скафолдів є наявність в них схильних до хімічної модифікації функціональних груп. Власне такій умові відповідають похідні 1-(2-тіазоліл)піразолу, в яких тіазольне ядро функціоналізоване етоксикарбонільною або етоксикарбонілметильною, а піразольне — альдегідною групами, отримання яких стало предметом поданого дослідження.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. З цією метою вихідними об'єктами були обрані тіосемікарбазони ацетофенону (I а), 2-(5-метил)фурилметилкетону (I б) та 2-тієнілметилкетону (I в). Їх конденсацією за Ганчем з етиловим естером бромопіруватної кислоти (II а) або 4-хлороацетатоцтовим естером (II б) одержані з вихода-

© М.К. Братенко, Н.В. Панасенко, М.В. Вовк, 2010

ми 73—90 % N-(2-тіазоліл)гідрозони (III а–е). Показано, що останні, подібно до N-арилгідрозонів ацетофенону [14], в умовах реакції Вільсмейєра-Хаака піддаються внутрішньомолекулярній циклізації з наступним формілюванням і утворенням етилових естерів 2-(4-формілпіразол-1-іл)-1,3-тіазоліл-4-карбонових та оцтових кислот (IV а–е) з виходами 66—78 %. Сполуки типу IV є оригінальними синтетичними блоками, потенціал яких визначається різноманітними перетвореннями альдегідної та естерної груп. На прикладах реакції гідролізу та оксимування нами продемонстрована їх легка модифікація в кислоти (V а,б) та оксими (VI а–д). Сполуки VI а,г при обробці хлористим тіонілом легко перетворюються в нітрили (VII а,б). Зрозуміло, що синтетичні можливості естерів

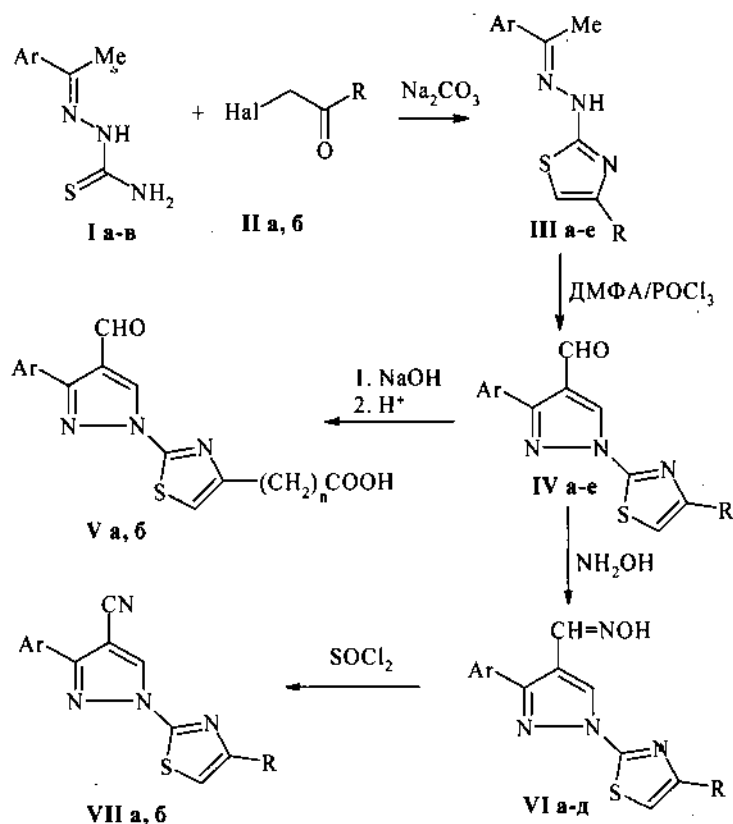
альдегідокислот типу IV набагато ширші і при потребі вони можуть бути використані для спрямованого формування різноманітних комбінаторних бібліотек.

Склад та структура проміжних III а–е та цільових IV а–е сполук, а також продуктів їх перетворень (V а,б, VI а–д, VII а,б) підтверджені результатами елементного аналізу, хроматомас-спектрів (табл. 1), ІЧ- та ЯМР ^1H спектрів (табл. 2). Зокрема, для сполук IV а–е, V а,б, VII а,б протон у положенні 5 тіазольного циклу прописується синглетом у діапазоні 8.24—8.53 м.ч. у разі естерів тіазолілкарбонових кислот і 7.36—7.44 м.ч. — у разі естерів тіазолілоцтових кислот. На інтервал поглинання протона в положенні 5 піразольного циклу практично не впливає природа замісника R у тіазольному ядрі і він фіксується при 9.12—9.46 м.ч. Альдегідна група сполук IV а–е, V а,б ідентифікується синглетним сигналом у вузькій області 10.01—10.09 м.ч. В свою чергу, для оксимів VI а–д спостерігається подвоєння практично всіх сигналів, що підтверджує їх існування у вигляді суміші Z,E-ізомерів, найвірогідніше, із переважанням вмістом більш стабільного E-ізомера.

ІЧ-спектри сполук у KBr записані на приладі UR-20. Спектри ЯМР ^1H у $\text{DMSO}-d_6$ виміряні на спектрометрі Bruker Avance DRX-500 (500 МГц), внутрішній стандарт — ТМС. Хроматомас-спектри отримані на приладі PE SCXAPI150EX, детектори UV (250 нм) та ELSOJ.

Етил 2-{2-[1-феніл(гетарил)етиліден]гідразино}-1,3-тіазол-4-карбоксилати (III а, в,д) та етил 2-{2-[1-феніл(гетарил)етиліден]гідразино}-1,3-тіазол-4-іл)ацетати (III б,з,е). Суміш 0.06 моль тіосемикарбазону (I а–в) та 0.06 моль етилового естеру (II а) або ацетооцтового естеру (II б) кип'ятили в 40 мл етанолу протягом 1.5 год і охолоджували до кімнатної температури. Утворений осад відфільтрували, переносили в 50 мл води, додавали 50 мл насиченого розчину Na_2CO_3 , перемішували впродовж 2 год, відфільтровували осад, промивали водою, сушили на повітрі і кристалізували з етанолу.

Етил 2-[4-форміл-3-феніл(гетарил)-1H-піразол-1-іл]-1,3-тіазол-4-карбоксилати (IV а,в,д) та етил {2-[4-форміл-3-феніл(ге-



I: Ar = Ph (а), 5-метилфурил-2 (б), тієніл-2 (в); II: Hal = Br, R = C(O)OEt (а); Hal = Cl, R = $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ (б); III, IV: Ar = Ph, R = C(O)OEt (а), $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ (б); Ar = 5-метилфурил-2; R = C(O)OEt (в), $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ (г); Ar = тієніл-2, R = C(O)OEt (д), $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ (е); V: n = 0 (а), 1 (б); VI: Ar = Ph, R = C(O)OEt (а), $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ (б); Ar = 5-метилфурил-2; R = C(O)OEt (в); Ar = тієніл-2, R = C(O)OEt (г), $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ (д); VII: Ar = Ph, R = C(O)OEt (а); Ar = тієніл-2, R = C(O)OEt (б).

Т а б л и ц я 1

Виходи та константи сполук III а–е, IV а–е, V а,б, VI а–д, VII а,б

Сполука	Вихід, %	$T_{\text{топл}}, ^\circ\text{C}$	Формула	Знайдено розраховано, %			[M+1] ⁺
				C	H	N	
III а	91	76–77	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂ S	<u>58.02</u> 58.11	<u>5.12</u> 5.22	<u>14.48</u> 14.52	290
б	89	105–106	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₂ S	<u>59.17</u> 59.38	<u>5.58</u> 5.65	<u>13.69</u> 13.85	304
в	79	81–82	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₃ S	<u>53.08</u> 53.22	<u>5.11</u> 5.15	<u>14.27</u> 14.32	293
г	83	115–116	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₃ S	<u>54.48</u> 54.71	<u>5.41</u> 5.57	<u>13.42</u> 13.67	308
д	85	122–123	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₂ S ₂	<u>48.62</u> 48.79	<u>4.37</u> 4.44	<u>14.17</u> 14.23	295
е	90	98–99	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂ S ₂	<u>50.29</u> 50.46	<u>4.77</u> 4.89	<u>13.41</u> 13.58	310
IV а	78	112–113	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	<u>58.51</u> 58.70	<u>3.92</u> 4.00	<u>12.63</u> 12.84	328
б	73	92–93	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₃ S	<u>59.99</u> 59.81	<u>4.37</u> 4.43	<u>12.41</u> 12.31	348
в	66	152–153	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₄ S	<u>54.11</u> 54.37	<u>3.80</u> 3.95	<u>12.51</u> 12.68	332
г	67	133–135	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₄ S	<u>55.82</u> 55.64	<u>4.54</u> 4.38	<u>12.32</u> 12.17	346
д	72	166–167	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ S ₂	<u>50.16</u> 50.44	<u>3.17</u> 3.33	<u>12.47</u> 12.60	334
е	78	162–163	C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₃ S ₂	<u>52.07</u> 51.86	<u>3.83</u> 3.77	<u>12.31</u> 12.10	348
V а	81	219–220	C ₁₄ H ₉ N ₃ O ₃ S	<u>56.12</u> 56.18	<u>2.94</u> 3.03	<u>14.17</u> 14.04	299
б	88	192–193	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	<u>57.74</u> 57.50	<u>3.68</u> 3.54	<u>13.30</u> 13.41	314
VI а	92	205–207	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₃ S	<u>56.27</u> 56.13	<u>4.21</u> 4.12	<u>16.52</u> 16.36	343
б	89	182–183	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₃ S	<u>57.11</u> 57.29	<u>4.42</u> 4.52	<u>15.59</u> 15.72	357
в	89	234–236	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	<u>51.79</u> 52.01	<u>4.20</u> 4.07	<u>16.23</u> 16.17	347
г	94	201–203	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₃ S ₂	<u>48.43</u> 48.26	<u>3.52</u> 3.47	<u>16.24</u> 16.08	349
д	95	175–177	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₃ S ₂	<u>49.58</u> 49.71	<u>3.79</u> 3.90	<u>15.31</u> 15.46	363
VII а	89	167–168	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	<u>59.07</u> 59.25	<u>3.62</u> 3.73	<u>17.08</u> 17.27	325
б	85	179–180	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₂ S ₂	<u>50.98</u> 50.89	<u>3.19</u> 3.05	<u>17.07</u> 16.95	331

тарил)-1H-піразол-1-іл]-1,3-тіазол-4-іл]ацетати (IV б,з,е). До 20 мл ДМФА при перемішуванні і

перемішували при 40–45 °С впродовж 2 год, охолоджували до кімнатної температури, осад від-

охолодженні (0–5 °С) додавали 13 г (0.08 моль) POCl₃ з такою швидкістю, щоб температура не перевищувала 10 °С. Через 20 хв до суміші додавали 0.03 моль гідразону (III а–е), перемішували, поступово піднімаючи температуру до 70 °С, і витримували при ній 2 год. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури, виливали в 200 мл крижаної води, нейтралізували Na₂CO₃ до рН 7.5–8. Отриманий осад відфільтровували, промивали водою, сушили на повітрі та кристалізували з етанолу.

2-(4-Форміл-3-феніл-1H-піразол-1-іл)-1,3-тіазол-4-карбонова (V а) та 2-(4-форміл-3-феніл-1H-піразол-1-іл)-1,3-тіазол-4-іл]оцтова (V б) кислоти. До суспензії 0.003 моль естеру (IV а,б) в 50 мл води додавали 0.25 г (0.006 моль) NaOH і перемішували при 50 °С впродовж 24 год. Утворений розчин фільтрували, фільтрат підкислювали 10 %-ю соляною кислотою, осад відфільтровували, промивали водою і кристалізували з оцтової кислоти.

Етил (2-{4-[(гідроксимино)метил]-3-феніл(гетарил)-1H-піразол-1-іл}-1,3-тіазол-4)-карбоксилати (VI а,в,з) та етил (2-{4-[(гідроксимино)метил]-3-феніл(2-тієніл)-1H-піразол-1-іл}-1,3-тіазол-4-іл)ацетати (VI б,д). Суспензію 0.001 моль альдегіду (IV а–в,д,е), 0.0015 моль гідрохлориду гідроксиламіну та 0.12 г (0.0015 моль) гідроксиду натрію в 5 мл етанолу нагрівали до кипіння, охолоджували до кімнатної температури, утворений осад відфільтровували і кристалізували з етанолу.

Етил 2-[4-ціано-3-феніл(2-тієніл)-1H-піразол-1-іл]-1,3-тіазол-4-карбоксилати (VII а,б). До розчину 0.0015 моль оксиму (VI а,г) в 10 мл метиленхлориду додавали 0.4 г (0.003 моль) тіонілхлориду,

Т а б л и ц я 2

ІЧ- та ЯМР-спектри сполук ІІІ а-е, ІV а-е, V а,б, VI а-д, VII а,б

Спо-лука	ІЧ-спектр, КВг, см ⁻¹	Спектри ЯМР ¹ H, δ, м.ч., J, Гц
ІІІ а	1665, 1725	1.32 т (3H, CH ₃ , J=7.5), 2.28 с (3H, CH ₃), 4.25 кв (2H, CH ₂ , J=7.5), 7.34–7.39 м (3H _{аром}), 7.66 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 7.71–7.75 м (2H _{аром}), 11.03 с (1H, NH)
б	1660, 1725	1.24 т (3H, CH ₃ , J=7.2), 2.29 с (3H, CH ₃), 3.57 с (2H, CH ₂), 4.11 кв (2H, J=7.2), 6.56 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 7.33–7.40 м (3H _{аром}), 7.75 д (2H _{аром} , J=7.5), 11.09 (1H, NH)
в	1665, 1730	1.18 т (3H, CH ₃ , J=7.2), 2.34 с (3H, CH ₃), 2.37 с (3H, CH ₃), 4.15 кв (2H, J=7.2), 6.34 с (1H _{фуран}), 6.91 с (1H _{фуран}), 7.56 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 11.05 с (1H, NH)
г	1660, 1730	1.26 т (3H, J=7.5), 2.30 с (3H, CH ₃), 2.35 с (3H, CH ₃), 3.67 с (2H, CH ₂), 4.15 кв (2H, J=7.5), 6.19 с (1H _{фуран}), 6.68 с (1H _{фуран}), 6.83 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 11.10 с (1H, NH)
д	1665, 1720	1.25 т (3H, CH ₃ , J=7.2), 2.46 с (3H, CH ₃), 2.34 с (3H, CH ₃), 4.13 кв (2H, J=7.2), 7.11 д (1H _{тіофен} , J=3.0), 7.41 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 7.20 с (1H _{тіофен}), 8.08 д (2H _{тіофен} , J=3.0), 10.93 с (1H, NH)
е	1660, 1720	1.26 т (3H, CH ₃ , J=7.2), 2.47 с (3H, CH ₃), 3.77 с (2H, CH ₂), 4.14 кв (2H, CH ₂ , J=7.2), 6.85 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 7.08 д (1H _{тіофен} , J=3.3), 7.56 с (1H _{тіофен}), 7.62 д (1H _{тіофен} , J=3.3), 11.12 с (1H, NH)
ІV а	1695, 1725	1.35 т (3H, CH ₃ , J=7.0), 4.33 кв (2H, J=7.0), 7.47 м (3H _{аром}), 7.90 д (2H _{аром} , J=7.5), 8.53 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 9.31 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 10.01 с (1H, CH=O)
б	1695, 1730	1.28 т (3H, CH ₃ , J=6.8), 3.38 с (2H, CH ₂), 4.16 кв (2H, J=6.8), 7.44 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 7.51 м (3H _{аром}), 7.93 м (2H _{аром}), 9.22 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 10.02 с (1H, CH=O)
в	1700, 1725	1.37 т (3H, CH ₃ , J=7.0), 2.42 с (3H, CH ₃), 4.34 д (2H, J=7.0), 6.25 д (1H _{фуран} , J=3.0), 7.45 д (1H _{фуран} , J=3.0), 8.37 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 9.31 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 10.01 с (1H, CH=O)
г	1700, 1730	1.25 т (3H, CH ₃ , J=7.0), 2.40 с (3H, CH ₃), 3.80 с (2H, CH ₂), 4.15 кв (2H, CH ₂ , J=7.0), 6.24 с (1H _{фуран}), 7.36 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 7.38 с (1H _{фуран}), 9.12 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 10.07 с (1H, CH=O)
д	1695, 1720	1.38 т (3H, CH ₃ , J=7.0), 4.35 кв (2H, CH ₂ , J=7.0), 7.17 т (1H _{тіофен} , J=3.0), 7.63 д (1H _{тіофен} , J=3.0), 8.24 д (1H _{тіофен} , J=3.0), 8.38 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 9.40 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 10.09 с (1H, CH=O)
е	1700, 1725	1.25 т (3H, CH ₃ , J=7.0), 3.80 с (2H, CH ₂), 4.12 кв (2H, CH ₂ , J=7.0), 7.16 т (1H _{тіофен} , J=3.0), 7.42 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 7.63 д (1H _{тіофен} , J=3.0), 8.19 д (1H _{тіофен} , J=3.0), 9.28 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 10.05 с (1H, CH=O)
V а	1690, 2550–2980	7.40–7.51 м (3H _{аром}), 7.91–7.94 м (2H _{аром}), 824 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 9.35 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 10.05 с (1H, CH=O), 12.24 м. с (1H, COOH)
б	1690, 2580–3010	3.74 с (2H, CH ₂), 7.41 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 7.49 м (3H _{аром}), 7.93 м (2H _{аром}), 9.24 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 10.03 с (1H, CH=O), 12.39 м. с (1H, COOH)
VI а	1655, 1720, 3410	1.38 т (3H, CH ₃ , J=6.0), 4.34 кв (2H, CH ₂ , J=6.0), 7.43–7.70 м (6H, 5H _{аром} + CH=), 8.12 с, 8.31 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 8.72 с, 9.21 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 11.22 с, 12.06 с (1H, OH)
б	1650, 1715, 3440	1.23 т (3H, CH ₃ , J=6.5), 3.77 с, 3.79 с (2H, CH ₂), 4.12 кв (2H, CH ₂), 7.71–8.08 м (7H, 5H _{аром} + CH= + H ⁵ _{тіазол}), 8.61 с, 9.19 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 11.14 с, 11.93 с (1H, OH)
в	1650, 1720, 3420	1.37 т (3H, CH ₃ , J=7.0), 4.35 кв (2H, CH ₂ , J=6.0), 6.24 с, 6.28 с (1H _{фуран}), 6.91 с, 7.04 с (1H _{фуран}), 7.82 с, 8.30 с (1H, CH=), 8.32 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 8.69 с, 9.25 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 11.25 с, 11.08 с (1H, OH)
г	1645, 1715, 3430	1.38 т (3H, CH ₃ , J=6.5), 4.34 кв (2H, CH ₂ , J=6.5), 7.17–7.76 м (4H, 3H _{тіофен} + CH=), 8.29 с, 8.31 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 8.75 с, 9.21 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 11.27 с, 12.08 с (1H, OH)
д	1650, 1715, 3425	1.26 т (3H, CH ₃ , J=6.5), 3.79 с, 3.81 с (2H, CH ₂), 7.17–7.79 м (4H, 3H _{тіофен} + CH=), 8.25 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 8.66 с, 9.15 с (1H, H ⁵ _{піразол}), 11.25 с, 12.02 с (1H, OH)
VII а	1725, 2230	1.37 т (3H, CH ₃ , J=6.5), 4.35 кв (2H, CH ₂ , J=6.5), 7.57 м (3H _{аром}), 7.96 д (2H _{аром} , J=7.0), 8.42 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 9.45 с (1H, H ⁵ _{піразол})
б	1725, 2235	1.38 т (3H, CH ₃ , J=7.0), 4.36 кв (2H, CH ₂ , J=7.0), 7.26 т (1H _{тіофен} , J=4.0), 7.75 д (1H _{тіофен} , J=5.0), 7.82 д (1H _{тіофен} , J=5.0), 8.42 с (1H, H ⁵ _{тіазол}), 9.46 с (1H, H ⁵ _{піразол})

фільтрували і кристалізували із суміші етанол—оцтова кислота (1:2).

РЕЗЮМЕ. Установлено, что N-(2-тиазолил)гидразоны фенил(гетарил)метилкетонов при действии реагента Вильсмейера–Хаака циклизуются в этиловые эфиры 2-(4-формилпиразол-1-ил)-1,3-тиазолил-4-карбоновых и уксусных кислот, которые легко модифицируются в соответствующие кислоты, оксими и нитрилы.

SUMMARY. The interaction of Vilsmeier-Haack reagent with N-(2-thiazolyl)phenylhydrazones (hetaryl)methylketones are formed ethyl esters 2-(4-formylpyrazole-1-yl)-1,3-thiazolyl-4-carboxylic and acetic acids which are easily modified in the corresponding acids, oximes and nitriles.

1. Kucukguzel S.G., Kokatepe A., Clercq E.D. et al. // Eur. J. Med. Chem. -2006. -**41**, № 3. -P. 353—359.
2. Kucukguzel S.G., Oruc E.E., Rollas S. et al. // Ibid. -2002. -**37**, № 3. -P. 197—206.
3. Tenorio R.P., Carvalho C.S., Pessanha C.S. et al. //

Bioorg. Med. Chem. Lett. -2005. -**15**, № 10. -P. 2575—2578.

4. Kato T., Ozaki T., Tamura K. et al. // J. Med. Chem. -1998. -**41**, № 21. -P. 4309—4316.
5. Kato T., Ozaki T., Tsuzuki K., Ohi N. // Org. Process Res. Develop. -2001. -**5**, № 2. -P. 122—126.
6. Kato T., Ozaki T., Tamura K. et al. // J. Med. Chem. -1999. -**42**, № 16. -P. 3134—3146.
7. Shih M.H., Ke F.Y. // Bioorg. Med. Chem. -2004. -**12**, № 17. -P. 4633—4643.
8. Вовк М.В., Братенко М.К., Чорноус В.О. 4-функціонально заміщені піразоли. -Чернівці: Прут, 2008. -С. 203—220.
9. El-desoky S.J., Etman H.A., Bondock S.B. et al. // Sulfur Lett. -2002. -**25**, № 5. -P. 199—205.
10. El-desoky S.J., Bondock S.B., Etman H.A. et al. // Ibid. -2003. -**26**, № 3. -P. 125—137.
11. Kaupp G., Amer F.A., Metwally M.A., Abdel-Latif E. // J. Heterocycl. Chem. -2003. -**40**, № 6. -P. 963—971.
12. Abdel-Latif E., Metwally M.A. // Monatsh. Chem. -2007. -**138**. -P. 771—776.
13. Bondock S., El-Arap H., Kandeel E.-E.H., Metwally M.A. // Ibid. -2008. -**139**. -P. 1329—1335.

Буковинський державний медичний університет, Чернівці
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 23.03.2010

УДК 547.82+546.171

Д.А. Ломов, Н.Н. Смоляр, Г.В. Дударенко

СИНТЕЗ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЯ

N²-[4-(2-МЕТИЛ-3Н-ИМИДАЗО[4,5-*b*]ПИРИДИН-3-ИЛ)ФЕНИЛ]ПИРИДИН-2,3-ДИАМИНА

Осуществлена межмолекулярная окислительная полициклизация N²-[4-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]пиридин-2,3-диамина посредством элементарной серы в производное полиимидазо[4,5-*b*]пиридина. В качестве исходного соединения в синтезе пиридиндиамина использован 3-нитро-2-хлорпиридин. Взаимодействием последнего с *n*-нитроанилином получен 2-(4-нитрофенил)амино-3-нитропиридин, который нагреванием с концентрированной иодисто-водородной кислотой в присутствии красного фосфора восстановлен до 3-амино-2-(4-аминофенил)-аминопиридина. Кипячение пиридинтриамина с уксусным ангидридом приводит к 2-метил-3-(4-аминофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридину. При взаимодействии последнего с 3-нитро-2-хлорпиридином образуется N-[4-(2-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]-2-амино-3-нитропиридин, а его последующее восстановление иодисто-водородной кислотой в присутствии красного фосфора дает целевой пиридиндиамина для полициклизации.

Известно, что линейные гетероциклические полимеры обладают рядом полезных свойств [1]. Так, некоторые изомеры полибензимидазола, для которых характерна высокая термостойкость, находят применение в качестве высокотермостойких клеев и связующих для стеклопластиков и воло-

кон в авиационной и космической технике [2]. Металлополимеры на основе полибензимидазола используются для изготовления органических проводников, а пленки из него применяют для фильтрации наночастиц и в качестве мембран для изготовления топливных элементов [3—5].

© Д.А. Ломов, Н.Н. Смоляр, Г.В. Дударенко, 2010

Несомненно, интерес вызывают полимеры на основе аналогов бензимидазола — производных имидазопиридина, их физико-химические свойства. Нами был осуществлен синтез и межмолекулярная полициклизация N^2 -[4-(2-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]пиридин-2,3-диамина посредством элементарной серы в растворе пиридина [6]. Молекулярная масса полученного полимера составила 200000 дальтон, а его выход — 87 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для развития исследований по получению новых полимеров на основе имидазо[4,5-*b*]пиридина нам представлялось целесообразным синтезировать и подвергнуть окислительной полициклизации в условиях, аналогичных данным [7], N^2 -[4-(2-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]пиридин-2,3-диамин (VI). Последний является изомером пиридиндиамина, приведенного в работе [6].

Соединение VI отличается от его ранее опи-

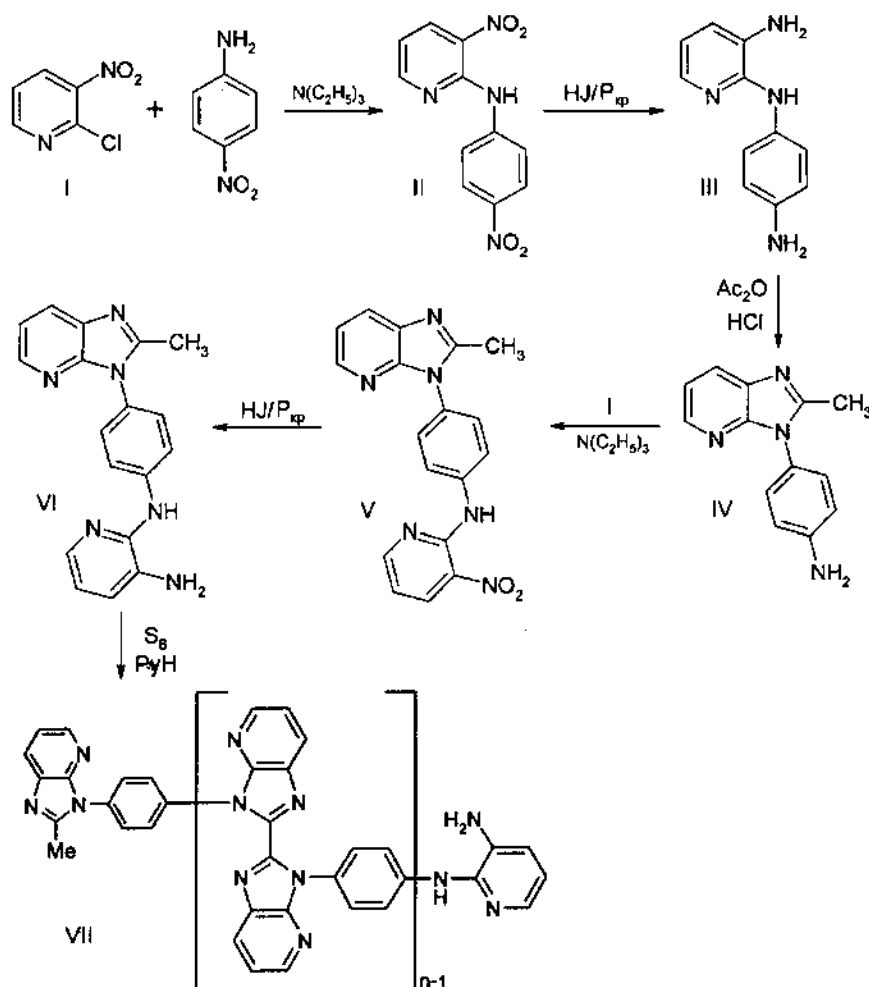
санного изомера наличием *n*-фенилового фрагмента вместо *m*-фенилового и это обстоятельство позволяет предполагать, что структурные факторы могут отразиться на физико-химических свойствах целевого полимера. В качестве исходного соединения в синтезе целевого пиридиндиамина (VI) использован 3-нитро-2-хлорпиридин (I) [8].

Взаимодействием последнего с *n*-нитроанилином получают 2-(4-нитро-фенил)амино-3-нитропиридин (II). Последующее восстановление динитро-соединения (II) концентрированной иодисто-водородной кислотой в присутствии красного фосфора приводит к образованию 3-амино-2-(4-амино-фенил)-аминопиридина (III). В спектрах ЯМР ^1H соединений II, III, помимо сигналов протонов пиридинового цикла, наблюдаются дублетные сигналы протонов фенилового фрагмента в области 6.7—8.2 м.д. с КССВ 8.0 Гц. При взаимодействии триаминопроизводного (III) с уксусным ангидридом происходит образование 2-метил-3-(4-аминофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридина (IV).

Последний подвергают гетарилрованию действием 3-нитро-2-хлорпиридина (I), что приводит к образованию с высоким выходом N -[4-(2-метил-3*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)-фенил]-2-амино-3-нитропиридина (V). Полученное нитросоединение V восстанавливают иодисто-водородной кислотой в присутствии красного фосфора до пиридиндиамина VI в условиях, аналогичных данным работы [6].

Полициклизацию пиридиндиамина VI осуществляли, нагревая его с элементарной серой в растворе пиридина до полного прекращения выделения сероводородки пиридина остается стекло (VII). Данный остаток посредством разделения на две составляющие створяется в 2-пропанол (VIIa), орязается (VIIб), и исследовали их лозовое распределение.

ения количества высокомолекулярной составляющих с по- пы M0 Spectra Physics были рас- ения площадей пиков, соответ- му из компонентов с определен-



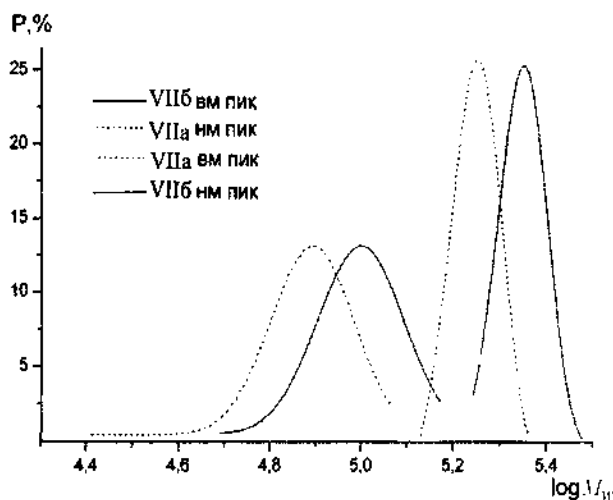
ной средней молекулярной массой. Среднемассовая (M_w) и среднечисловая (M_n) молекулярные массы образцов VIIa и VIIб и их соотношения приведены в таблице.

Значения среднемассовой (M_w) и среднечисловой (M_n) молекулярных масс составляющих компонентов полимера VII

Образец	M_w		M_n		M_w/M_n	
	1 пик	2 пик	1 пик	2 пик	1 пик	2 пик
VII a	178700	75600	177000	71800	1.01	1.05
VII б	224900	98200	222800	94400	1.01	1.04

Соотношение высокомолекулярного и низкомолекулярного пиков составило для фракции VIIa соответственно 68.14 и 31.86 %, а для VIIб — 74.04 и 25.96 %.

Молекулярные характеристики полученных полимеров рассчитывали с помощью программы Хром 1 Insoftus [10] (рисунок).



Молекулярно-массовое распределение фракций полимера VII: вм — высокомолекулярный пик; нм — низкомолекулярный.

Таким образом, на межмолекулярную окислительную полициклизацию соединения IV, отличающегося от его ранее описаного изомера наличием *n*-фениленового, оказывают влияние структурные факторы, что приводит к образованию смеси полимеров, состоящей из низкомолекулярной (75600—98200 дальтон) и высокомолекулярной (178700—224900 дальтон) составляющих частей.

Спектры ЯМР ^1H записывали на приборе BRUKER Avance II 400 с рабочей частотой 400 МГц в растворах $\text{DMSO}-d_6$, CDCl_3 , $\text{Py}-d_5$, CD_3OD , внутренний стандарт ГМДС. Контроль чистоты и индивидуальности полученных соединений осуществляли методом ТХС на пластинках Silufol UV-254 (элюенты: этанол, хлороформ, обнаружение парами иода или в УФ-свете).

Исследование молекулярных характеристик полимеров проводили на комплекте оборудования для жидкостной хроматографии фирмы Du Pont США, оснащенном комплектом бимодальных колонок Zorbax PSM-100 и 1000, каждая из которых может давать линейную калибровку в диапазоне молекулярных масс 10^2 — 10^6 . Калибровка хроматографа проводилась по полихромным стандартам Du Pont ПС с молекулярными массами M_w 100000 и 233000. Выход полимера из колонки фиксировали ультрафиолетовым датчиком, настроенным на длину волны 282 нм. В качестве элюента выбран диметилформамид. Температура анализов 25 °С. Скорость потока 0.7 см³/мин. Давление в системе 53—55 бар.

2-(4-Нитрофенил)амино-3-нитропиридин (II). Смесь 8.0 г (50.47 ммоль) 3-нитро-2-хлорпиридина (I), 6.96 г (50.47 ммоль) *n*-нитроанилина и 10 мл триэтиламина в 40 мл *n*-бутанола нагревали при 130—140 °С в течение 8—10 ч. Затем растворитель отгоняли досуха. Твердый остаток очищали от толуола. Выход продукта реакции составлял 8.0 г (61 %), т.пл. 190—192 °С. Спектр ЯМР ^1H ($\text{Py}-d_5$), δ , м.д.: 6.92 т (1H, H⁵); 8.02 д (2H, H^{2'}, H^{6'}, $J=8.1$ Гц); 8.27 д (2H, H^{3'}, H^{5'}, $J=8.1$ Гц); 8.42—8.46 м (2H, H^{4''}, $J=4.9$ Гц); 7.64 т (1H, H^{5''}, $J=7.8$ Гц); 7.72 д (1H, H^{6''}, $J=8.0$ Гц); 8.05 д (1H, H^{4'}, H^{6'}); 10.56 с (1H, N—H).

Найдено, %: С 50.58; Н 3.03; N 21.37. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 50.77; Н 3.10; N 21.53.

3-Амино-2-(4-аминофенил)аминопиридин (III). Смесь 1.0 г (3.85 ммоль) 2-(4-нитрофенил)амино-3-нитропиридина (II), 0.5 г красного фосфора и 9 мл концентрированной иодисто-водородной кислоты нагревали при 160—165 °С в течение 2—3 ч. Полученный раствор красного цвета фильтровали от красного фосфора, фильтрат подщелачивали карбонатом аммония до pH 8. Выпавший осадок коричневого цвета отфильтровывали и сушили. После перекристаллизации из воды получали продукт реакции (III), выход которого составлял 0.46 г (60 %), т.пл. 149—151 °С. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м.д.: 6.58 к (1H, H⁵); 6.77 д (2H, H^{2'},

H^6 , $J=8.7$ Гц); 6.97 д (1H, H^4 , $J=7.5$ Гц); 7.14 д (1H, H^3 , H^5 , $J=8.7$ Гц); 7.43 д (1H, H^6 , $J=5.0$ Гц).

Найдено, %: C 65.77; H 6.00; N 27.81. $C_{11}H_{12}N_4$. Вычислено, %: C 65.98; H 6.04; N 27.98.

2-Метил-3-(4-аминофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридин (IV). Смесь 6.65 г (33.25 ммоль) 3-амино-2-(4-аминофенил)аминопиридина (III), 2.5 мл ледяной уксусной кислоты и 1.13 мл уксусного ангидрида нагревали на масляной бане при 120—130 °C в течение 2 ч. Затем уксусную кислоту отгоняли. К остатку темного цвета прибавляли 7 мл 25 % соляной кислоты и полученный раствор кипятили 7 ч. После этого раствор упаривали досуха, а остаток разбавляли небольшим количеством воды и нейтрализовали бикарбонатом аммония. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили. После перекристаллизации из бензола получали продукт реакции (IV), выход которого составляет 6.1 г (82 %), т.пл. 190—191 °C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 2.57 с (3H, CH_3); 6.86 д (2H, H^2 , H^6 , $J=8.6$ Гц); 7.19 д (2H, H^3 , H^5 , $J=8.6$ Гц); 7.35 т (1H, H^6); 8.02 д (1H, H^7 , $J=7.9$ Гц); 8.33 д (1H, H^3 , $J=3.5$ Гц).

Найдено, %: C 69.49; H 5.32; N 24.83. $C_{13}H_{12}N_4$. Вычислено, %: C 69.63; H 5.39; N 24.98.

N-[4-(2-Метил-3H-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]-2-амино-3-нитропиридин (V). Смесь 2 г (8.93 ммоль) 2-метил-3-(4-аминофенил)имидазо[4,5-*b*]пиридина (IV) и 1.41 г (8.93 ммоль) 3-нитро-2-хлорпиридина (I) в 15 мл хлороформа и 3 мл триэтиламина нагревали на масляной бане при 110—120 °C в течение 5 ч. Затем растворитель отгоняли, а остаток нагревали при 130—135 °C в течение 1 ч. Остаток темного цвета измельчали и экстрагировали толуолом. Тoluольный раствор упаривали досуха. Затвердевший остаток красного цвета перекристаллизовывали из бензола и получали ярко-красные кристаллы с т.пл. 169—170 °C. Выход 2.2 г (70 %). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 2.59 с (3H, CH_3); 6.93 к (1H, H^2); 7.24 т (1H, H^3); 7.44 д (2H, H^2 , H^6 , $J=9.0$ Гц); 7.95 д (2H, H^3 , H^5 , $J=9.0$ Гц); 8.01 д (1H, H^6 , $J=8.1$ Гц); 8.31 д (1H, H^7 , $J=7.0$ Гц); 8.48 д (1H, H^5 , $J=4.3$ Гц); 8.59 д (1H, H^4 , $J=2.1$ Гц).

Найдено, %: C 62.23; H 4.02; N 24.08. $C_{18}H_{14}N_6O_2$. Вычислено, %: C 62.42; H 4.07; N 24.26.

*N*²-[4-(2-Метил-3H-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]пиридин-2,3-диамин (VI). Смесь 2.7 г (7.80 ммоль) *N*-[4-(2-метил-3H-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)-фенил]-2-амино-3-нитропиридина (V), 1.35 г красного фосфора и 13 мл концентрированной иодисто-водородной кислоты нагрева-

ли с обратным холодильником 3—4 ч при 135—140 °C. Затем реакционную массу фильтровали. Фильтрат охлаждали и нейтрализовали бикарбонатом натрия. Образовавшийся при нейтрализации смолообразный продукт кремового цвета выделяли и растирали в воде. Твердый остаток отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды. Выход 1.2 г (49 %), т.пл. 280—282 °C. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м.д.: 2.66 с (3H, CH_3); 7.03 т (1H, H^2); 7.39 к (1H, H^3); 7.46 д (1H, H^7 , $J=5.6$ Гц); 7.66 с (4H, H^2 , H^3 , H^4 , H^5 , C_6H_4); 8.09 д (1H, H^6 , $J=7.8$ Гц); 8.32 д (1H, H^5 , $J=4.2$ Гц); 9.28 уш.с. (1H, H^4).

Найдено, %: C 68.19; H 5.05; N 26.41. $C_{18}H_{16}N_6$. Вычислено, %: C 68.34; H 5.10; N 26.56.

Полициклизация *N*²-[4-(2-метил-3H-имидазо[4,5-*b*]пиридин-3-ил)фенил]пиридин-2,3-диамина (VI) в производное полиимидазо[4,5-*b*]пиридина (VII). В реакционный сосуд помещали смесь 1.5 г (4.75 ммоль) диамина (VI) и 0.48 г (4.75 ммоль) серы и приливали 5 мл пиридина. Затем ее нагревали на сплаве Вуда при 180—190 °C до прекращения выделения сероводорода. Избыток пиридина отгоняли. Реакционную массу охлаждали, затвердевший плав измельчали, обработкой 2-пропанолом разделяли на две составляющие (одна из них (VIIa) растворяется в 2-пропанол, а вторая (VIIb) не растворяется) и исследовали их молекулярно-массовое распределение.

РЕЗЮМЕ. Здійснено міжмолекулярну окислювальну поліциклізацію *N*²-[4-(2-метил-3H-імідазо[4,5-*b*]піридин-3-іл)феніл]піридин-2,3-діаміну за допомогою елементної сірки в похідне поліімідазо[4,5-*b*]піридину. В якості вихідної сполуки в синтезі піридиндіаміну використано 3-нітро-2-хлорпіридин. Взаємодією останнього з *n*-нітроаніліном отримано 2-(4-нітрофеніл)аміно-3-нітропіридин, який нагріванням з концентрованою йодисто-водневою кислотою в присутності червоного фосфору відновлено до 3-аміно-2-(4-амінофеніл)амінопіридину. Кип'ятіння піридинтріаміну з оцтовим ангідридом веде до 2-метил-3-(4-амінофеніл)імідазо[4,5-*b*]піридину. При взаємодії останнього з 3-нітро-2-хлорпіридином утворюється *N*-[4-(2-метил-3H-імідазо[4,5-*b*]піридин-3-іл)феніл]-2-аміно-3-нітропіридин, а його наступне відновлення йодисто-водневою кислотою в присутності червоного фосфору дає цільовий піридиндіамін для поліциклізації.

SUMMARY. The intermolecular oxidative polycyclization of *N*²-[3-(2-methyl-3H-imidazo[4,5-*b*]pyridine-3-yl)phenyl]pyridine-2,3-diamine, which was synthesized starting 3-nitro-2-chloropyridine, to polyimidazo[4,5-*b*]pyridine deriva-

tive by elemental sulphur was carried out. The interaction 3-nitro-2-chloropyridine with *p*-nitro-aniline lead to 2-(4-nitrophenyl)amino-3-nitropyridine, which was reduced to 3-amino-2-(4-aminophenyl)aminopyridine by heating with hydroiodic acid in presence of the red phosphorus. The boiling of pyridinetriamine with acetic anhydride lead to 2-methyl-3-(4-aminophenyl)imidazo[4,5-*b*]pyridine, the interaction of which with 3-nitro-2-chloropyridine give N-[4-(2-methyl-3*H*-imidazo[4,5-*b*]pyridine-3-yl)phenyl]-2-amino-3-nitropyridine, and its following reduction by hydroiodic acid in presence of the red phosphorus give target pyridinediamine for polycyclization.

1. Lobato J., Canizares P., Rodrigo M.A., Linares J. // *Energy & Fuels*. -2008. -**22**. -P. 3335—3345.
2. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. -М.: Химия, 1972.
3. Берлин А.А., Люгоцкий Б.И., Шамраев Т.М. //

Успехи химии. -1971. -**40**, № 3. -С. 513—576.

4. Wang K.Y., Chung T., Rajagopalan R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* -2007. -**46**. -P. 1572—1577.
5. Arunbabu D., Sannigrahi A., Jana T. // *J. Phys. Chem. B*. -2008. -**112**. -P. 5305—5310.
6. Смоляр Н.Н., Ломов Д.А., Ютилов Ю.М., Дударенко Г.В. // *Укр. хим. журн.* -2008. -**74**, № 9. -С. 55—59.
7. Ютилов Ю.М., Ковалева Л.И. // *Химия гетероцикл. соединений*. -1977. -№ 4. -С. 553—554.
8. Свертилова И.А., Ютилов Ю.М., Щербина Л.И. // *Реактивы и особо чистые вещества*. ИРЕА. -1976. -**30**, № 3. -С. 54—56.
9. Смоляр Н.Н., Ломов Д.А., Ютилов Ю.М. // Тез. доп. XI Укр. конф. з високомол. сполук, 1—5 жовтня, Дніпропетровськ, 2007. -С. 189.
10. Рудаков О. Б., Востров И. А., Федоров С. В. и др. *Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии*. -Воронеж: Водолей, 2004.

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк
Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 16.06.2010

УДК 678.686:539.538

М.М. Братичак, О.В. Шуст, О.Т. Астахова, Ю.Л. Ягупольський

**ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ
ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ФЛУОРВМІСНИМИ СПИРТАМИ-ТЕЛОМЕРАМИ**

Хімічною модифікацією діанових епоксидних смол ЕД-20, ЕД-22 і ЕД-24 спиртами-теломерами загальної формули $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n\text{H}$ (де $n=3, 4$) у присутності каталітичної системи, що складається із 18-краун-6+ ZnCl_2 , синтезовані олігомери, які містять епоксидну групу та атоми флуору. Вивчено вплив природи і кількості вихідних компонентів і каталізаторів, природи розчинника, температури реакції та тривалості процесу на швидкість протікання реакції між епоксидною смолою та флуорвмісним спиртом-теломером. Структуру синтезованих за 323 К впродовж 12 год флуорвмісних епоксидних олігомерів підтверджено хімічними методами та ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Показано можливість використання синтезованих олігомерів для створення захисних покриттів на основі епоксидно-олігоестерної суміші, що складається із смоли ЕД-22, олігоестеракрилату ТГМ-3, флуорвмісного епоксидного олігомеру та поліетиленполіаміну.

ВСТУП. Для покращення експлуатаційних властивостей виробів на основі епоксидних смол у композиції, до складу яких вони входять, додають елементоорганічні полімери (олігомери) або проводять хімічну модифікацію епоксидів речовинами, що містять атоми силіцію, бору, фосфору, галогену тощо [1—6]. Введення у структуру смоли, що містить реакційні епоксидні групи, атомів бром, хлору або фосфору надає виробам тепло-, термо- та вогнестійкості [1—4]. Присутність у полімерній суміші силіційвмісних сполук дає змогу понизити водопоглинання, підвищити морозостійкість та хімічну й термічну стійкість виробів [5, 6]. Борорганічні полімери підвищують фізико-механічні та теплові характеристики виробів на основі епоксидних смол [7].

Для одержання полімерних покриттів, які характеризуються хімічною стійкістю, підвищеною довговічністю та спеціальними властивостями, зокрема, гідрофобністю, стійкістю до стирання та ін., їх модифікують флуорвмісними сполуками [8]. Водночас, незважаючи на описані вище позитивні властивості, виробу на основі флуорвмісних полімерів мають суттєвий недолік — недостатню адгезію до металевих поверхонь. Підвищити адгезію, зокрема, лакофарбових композицій, що містять флуорвмісні сполуки, можна внаслідок суміщення їх з епоксидними смолами [8]. Для цього до композицій на основі діанових епоксидних смол додають кубові залишки процесу одержання спиртів-теломерів, що містять атоми флуору та

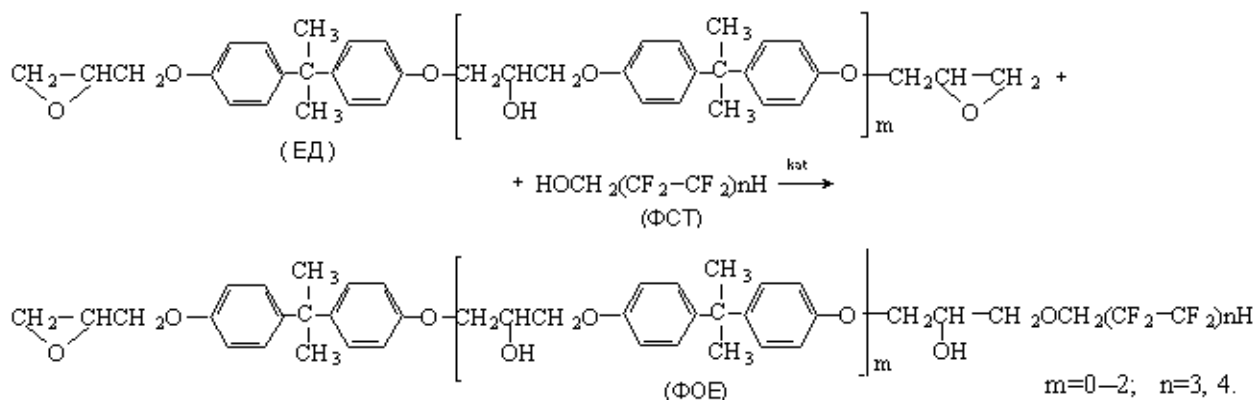
флуорестери [8]. Описані вище флуорвмісні суміші не здатні в процесі формування полімерної плівки хімічно зв'язуватись з молекулами епоксидної смоли і тим самим недостатньо впливати на покращення експлуатаційних характеристик покриттів [8].

У роботі вивчена можливість синтезу олігомерів, які одночасно містили б атоми флуору та епоксидну групу. Наявність у молекулі флуорвмісного олігомеру епоксидної групи дозволить, порівняно з відомими методами [8], в процесі формування полімерної плівки на основі промислових епоксидних смол, всім компонентам суміші хімічно зв'язуватись в єдину полімерну сітку і тим самим покращувати експлуатаційні властивості покриття.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ. Флуорвмісні олігомери, які містять епоксидну групу (ФОЕ), синтезовані на основі діанових епоксидних смол та спиртів-теломерів, у склад яких входять атоми флуору (ФСТ), за схемою, наведеною нижче.

Як вихідні діанові епоксидні смоли (ЕД) використовували ЕД-20 з епоксидним числом (є.ч. 20.1 %), ЕД-22 (є.ч. 22.0 %) і ЕД-24 (є.ч. 24.0 %). Флуорвмісними спиртами слугували: $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_3\text{H}$ (ФСТ-С₇) з молекулярною масою (M_n 332 г/моль) марки ч. та $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_4\text{H}$ (ФСТ-С₉) з (M_n 432 г/моль). Як каталізатор реакції використовували 18-краун-6, ZnCl_2 та їх суміші.

При створенні епокси-олігоестерних композицій, крім промислової епоксидної смоли ЕД-22,



характеристика якої подана вище, використовували промисловий олігоестеракрилат ТГМ-3.

Хімічну модифікацію епоксидних смол флуорвмісними спиртами-теломерами вивчали в тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником і термометром. У колбу поміщали розчин епоксидної смоли і ФСТ у різних молярних співвідношеннях. Реакційну суміш термостатували до необхідної температури (313, 323 і 333 К) і при неперервному перемішуванні додавали водні розчини каталізатора. Контроль за перебігом реакції здійснювали за зміною концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі за формулою:

$$[C_{\text{еп.гр}}] = \frac{(V_x - (V_p - V_k)) \cdot NK}{V_{\text{пр}}};$$

де $[C_{\text{еп.гр}}]$ — концентрація епоксидних груп у розчині, моль/л; V_x — кількість 0.1 н. розчину луку, що був витрачений на титрування “холостої проби”, V_p — “робочої проби”, V_k — на титрування каталізатора відібраної проби, мл; $V_{\text{пр}}$ — об’єм відібраної проби, 0.5 мл; N — нормальність розчину; (0.1 н.); K — поправочний коефіцієнт до 0.1 н. розчину гідроксиду калію або натрію.

Вивчено вплив природи і кількості вихідних компонентів та каталізатора, природи розчинни-

ка, температури реакції та тривалості процесу на швидкість протікання реакції між епоксидною смолою та ФСТ.

Деякі результати досліджень подано в табл. 1 та

Т а б л и ц я 1

Ефективні константи швидкості реакції взаємодії ФСТ з епоксидними смолами ($T=323 \text{ K}$)

Епоксидна смола	ФСТ (його кількість на г-екв. еп. гр.)	18-краун-6	ZnCl ₂	Розчинник	$K_{\text{эф}} \cdot 10^{-4}$, л/моль·с
		% мол. на г-екв. еп. гр. смоли			
ЕД-24	ФСТ-C ₉ (0.50)	10	—	2-пропанол	0.27 ± 0.09
ЕД-24	”	20	—	”	0.54 ± 0.16
ЕД-24	”	30	—	”	1.24 ± 0.21
ЕД-24	”	40	—	”	4.89 ± 0.91
ЕД-24	”	—	20	”	0.58 ± 0.18
ЕД-24	”	—	30	”	1.77 ± 0.24
ЕД-24	”	—	40	”	1.86 ± 0.15
ЕД-24	”	10	20	”	0.98 ± 0.12
ЕД-24	”	10	30	”	2.20 ± 0.45
ЕД-24	”	10	40	”	1.53 ± 0.23
ЕД-24	”	10	30	”	0.47 ± 0.15
ЕД-24	”	10	30	”	2.45 ± 0.22
ЕД-24	”	10	30	Діоксан	1.30 ± 0.29
ЕД-24	”	10	30	Ацетон	0.73 ± 0.27
ЕД-24	”	10	30	2-пропанол	0.58 ± 0.19
ЕД-24	”	10	30	”	4.37 ± 0.56
ЕД-20	”	10	30	”	1.90 ± 0.32
ЕД-22	”	10	30	”	1.85 ± 0.36
ЕД-24	ФСТ-C ₇ (0.50)	10	30	”	0.77 ± 0.24

П р и м і т к и. 18-краун-6 використовували у вигляді 25 %-го водного розчину, а ZnCl₂ — 20 %-го.

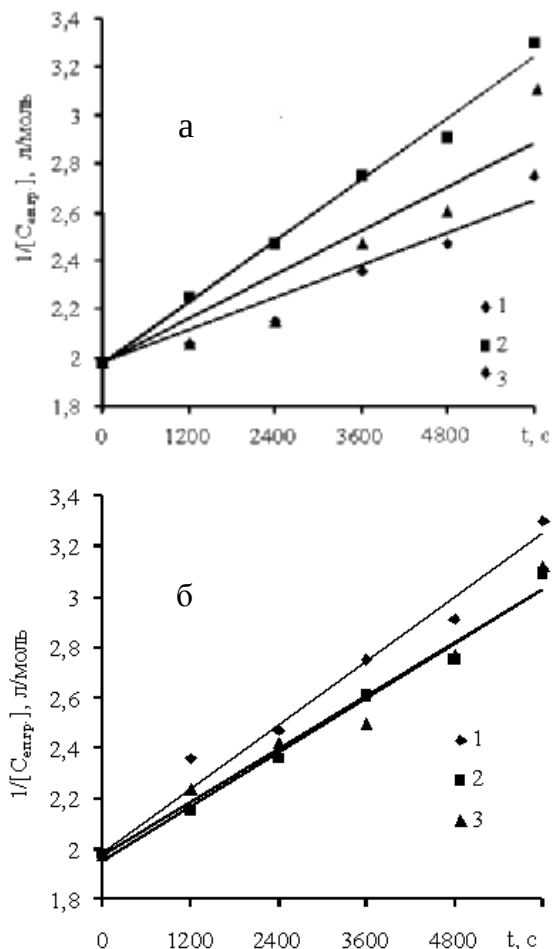


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/[C] - t$ для реакції ЕД-24 (а) та ЕД-24 (1), ЕД-22 (2), ЕД-20 (3) (б) з $\text{C}_9\text{H}_4\text{OF}_{16}$ при 323 К у середовищі 2-пропанолу. Каталітична система 18-краун-6 : ZnCl_2 дорівнює: 1:2 (1), 1:3 (2), 1:4 (3) (а) та 1:3 моль (б). Вміст $\text{C}_9\text{H}_4\text{OF}_{16}$ — 0.5 моль у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи смоли.

на рис. 1, 2, 3 таблиці видно, що хімічну модифікацію епоксидної смоли ЕД-24 ФСТ-С₉ можна проводити з використанням як каталізатора 18-краун-6, так і ZnCl_2 . Причому швидкість реакції при застосуванні окремо краун-етеру і ZnCl_2 є практично однаковою і підвищується при кількості 18-краун-6 до 40 % мол. на г-екв епоксидної групи. Використання для реакції каталітичної системи, що складається з 18-краун-6 + ZnCl_2 , сприяє значному підвищенню швидкості реакції. Причому найбільш оптимальним є співвідношення, що відповідає 10 % мол. 18-краун-6 та 30 % мол. ZnCl_2 на г-екв епоксидної групи смоли ЕД-24 (рис. 1, а,

табл. 1). Збільшення або зменшення співвідношення кокаталізаторів приводить до зменшення ефективної константи швидкості реакції між смолою ЕД-24 та ФСТ-С₉. До зниження швидкості реакції приводить також використання як реакційного середовища замість 2-пропанолу ацетону або діоксану. Толуол, хлороформ або інші неполярні розчинники не можуть бути використані для проведення кінетичних досліджень внаслідок утворення гетерофазної системи.

Природа вихідної епоксидної смоли практично не впливає на протікання такої реакції (рис. 1, б, табл. 1), що свідчить про однакову реакційну здатність епоксидних груп у молекулах смол ЕД-24, ЕД-22 і ЕД-20.

При використанні як флуорвмісного спирту-теломеру ФСТ-С₇ встановлено (табл. 1), що швидкість реакції хімічної модифікації смоли ЕД-24 у присутності каталітичної системи, що складається

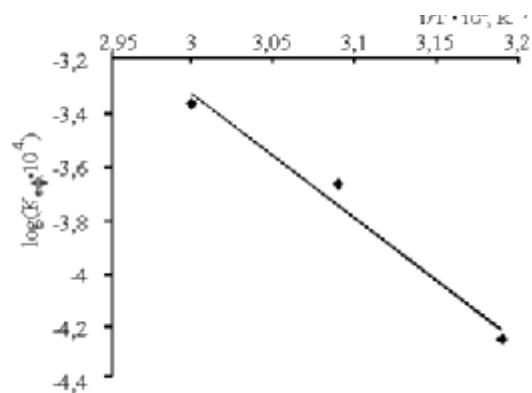


Рис. 2. Залежність $\log K_{\text{эф}}$ від $1/T$ для реакції ЕД-24 з ФСТ-С₉ у середовищі 2-пропанолу. Каталітична система 18-краун-6 : ZnCl_2 дорівнює 1:3. Вміст $\text{C}_9\text{H}_4\text{OF}_{16}$ — 0.5 моль на 1 г-екв епоксидної групи смоли.

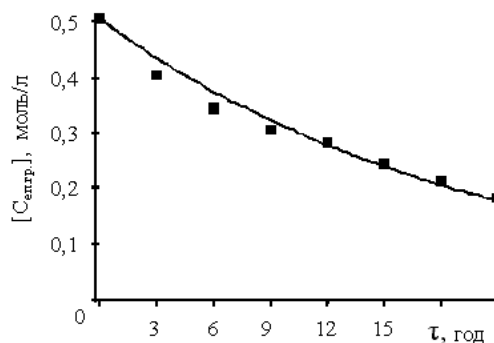


Рис. 3. Залежність концентрації епоксидних груп від тривалості процесу хімічної модифікації ЕД-24 ФСТ-С₉.

Т а б л и ц я 2

Характеристика синтезованих ФОЕ

Вихідна смола	Мп, г/моль	Е.ч., %	Модифікатор	Позначення ФОЕ	Мп, г/моль	Е.ч., %	Вихід, %
ЕД-24	340	24.0	ФСТ-С ₉	ФОЕ-I	750	11.8	85.0
ЕД-24	340	24.0	ФСТ-С ₇	ФОЕ-II	720	12.0	90.0
ЕД-22	360	22.0	ФСТ-С ₉	ФОЕ-III	780	10.5	86.4
ЕД-22	360	22.0	ФСТ-С ₇	ФОЕ-IV	740	11.1	92.3
ЕД-20	390	20.1	ФСТ-С ₉	ФОЕ-V	810	9.8	94.3
ЕД-20	390	20.1	ФСТ-С ₇	ФОЕ-VI	790	9.6	92.4

Т а б л и ц я 3

Склад полімерних композицій

Компонент суміші	Вміст компоненту суміші у композиції (мас.ч.)		
	I	II	III
Епоксидна смола ЕД-22	81.8	63.6	90.9
ФОЕ-I	9.1	27.3	—
ТГМ-3	9.1	9.1	9.1
ПЕПА	12.9	10.8	14.0

із 18-краун-6 + ZnCl_2 у мольному співвідношенні 1:3 моль відповідно, зменшується приблизно втричі.

Із рис. 2 знаходимо, що ефективна енергія активації реакції взаємодії ФСТ-С₉ із смолою ЕД-24 становить 32.77 кДж/моль.

Дані рис. 3 вказують на те, що зменшення концентрації епоксидних груп у реакційному середовищі при 323 К можна досягнути за 12 год.

Наведені вище результати становлять основу розроблення методики одержання ФОЕ.

ФОЕ синтезували у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником та термометром. У реактор завантажували 100 г епоксидної смоли, 0.5 моль флуорвмісного спирту-теломеру у розрахунку на одну епоксидну групу смоли, 1200 мл 2-пропанолу. Суміш при перемішуванні нагрівали до 323 К і додавали каталітичну суміш, що складалася із 10 % мол. на г-екв епоксидної групи 18-краун-6 у вигляді 25

%-го водного розчину та 30 % мол. на г-екв епоксидної групи ZnCl_2 у вигляді 20 %-го водного розчину. Реакційну суміш при перемішуванні витримували 12 год, охолоджували до кімнатної температури і переносили у ділільну лійку. Нижній водний шар відділяли, а до верхнього додавали 750—800 мл бензолу. Органічний шар промивали невеликою кількістю води та відганяли 2/3 об'єму розчинників. Залишок висаджували у петролейний етер. Виділений олігомер (ФОЕ) висушували спочатку на повітрі, а потім при залишковому тиску 133—266 Па до постійної маси. Характеристика отриманих ФОЕ показана в табл. 2.

ФОЕ — це в'язкі продукти світло-жовтого кольору, розчинні в ацетоні, 2-пропанолі, діоксані та інших органічних розчинниках. Присутність у молекулі ФОЕ атомів флуору підтверджена смугою поглинання при 1216—1222 cm^{-1} в ІЧ-спектрах, наявність епоксидної групи — смугою поглинання при 920 cm^{-1} .

Можливість використання синтезованих ФОЕ для створення захисних покриттів вивчали на прикладі композицій на основі промислової епоксидної смоли ЕД-22. Пластифікатором слугував промисловий олігоестеракрилат ТГМ-3, затвердником — поліетиленполіамін (ПЕПА). Склад полімерних композицій поданий в табл. 3 (композиції I і II). Для порівняння вивчали суміш, що не містила ФОЕ-I (композиції III, табл. 3).

Однорідні суміші після додавання ПЕПА наливом наносили на стандартні скляні або металеві пластинки і визначали твердість, адгезію та стійкість до дії агресивних середовищ.

Структурування плівок вивчали як при кімнатній температурі впродовж 10 діб (табл. 4), так

Т а б л и ц я 4

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від тривалості структурування композиції I за кімнатної температури

Показник	Значення показника за час структурування, доб						
	1	2	3	4	6	8	10
Вміст гель-фракції, %	85.0	87.0	89.0	89.1	89.4	89.6	89.8
Твердість (відн.од.) за приладом М-3	0.33	0.50	0.57	0.64	0.68	0.69	0.75

Т а б л и ц я 5

Залежність вмісту гель-фракції та твердості від тривалості та температури структуривання

T, К	Компо- зиція за табл. 3	Час структурування, хв											
		24 год (t _{кімн})	15	30	45	60	75	24 год (t _{кімн})	15	30	45	60	75
Вміст гель-фракції, %						Твердість (відн.од.) за приладом М-3							
393	I	85.0	94.0	96.0	98.0	98.0	98.2	0.33	0.61	0.71	0.72	0.78	0.80
	II	92.5	93.2	95.5	95.7	96.6	98.0	0.18	0.79	0.79	0.80	0.81	0.81
	III	85.5	86.1	87.8	89.5	90.1	92.3	0.10	0.70	0.72	0.74	0.76	0.78
403	I	85.0	98.0	99.0	99.5	100	100	0.33	0.71	0.76	0.77	0.81	0.81
	II	92.5	94.3	94.7	95.5	96.8	98.1	0.18	0.87	0.90	0.94	0.97	0.97
	III	85.5	93.2	94.8	99.8	99.9	100	0.10	0.79	0.82	0.84	0.86	0.86
413	I	85.0	99.0	99.3	100	100	100	0.33	0.82	0.84	0.85	0.86	0.88
	II	92.5	92.7	94.2	96.7	99.7	100	0.18	0.94	0.96	0.97	0.97	0.98
	III	85.5	100	100	100	100	100	0.10	0.86	0.89	0.89	0.91	0.94

і за ступінчастим способом: спочатку при кімнатній температурі протягом 1 доби, а потім при нагріванні за 393, 403 або 413 К впродовж 15, 30, 45, 60 і 75 хв (табл. 5).

З табл. 3 видно, що з достатньою твердістю можна отримувати полімерні плівки вже за 3 доби структуривання такої композиції. Покриття характеризується адгезією за методом решітчастого надрізу, рівного “одиниці”, та порівняно із плівками, в склад яких не входить ФОЕ, є більш стійкі до дії сильних кислот і лугів.

РЕЗЮМЕ. На основе эпоксидных смол ЭД-20, ЭД-22 и ЭД-24 и спиртов-теломеров, формулы $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n\text{H}$ (где $n = 3, 4$) синтезированы олигомеры, которые содержат одновременно эпоксидную группу и атомы фтора. Показано, что полученные олигомеры являются активными добавками к эпокси-олигомерным смесям.

SUMMARY. Oligomers containing epoxy group as well as fluorine atoms have been synthesized on the basis of ED-20, ED-22, ED-24 epoxy resins and alcohol-telomers by general formula $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n\text{H}$ (where $n = 3, 4$). It has been shown that synthesized oligomers are active additives of epoxy-oligomeric mixtures.

1. Керимов А.Х. // Пласт. массы. -2005. -№ 3. -С. 31—33.
2. Велиев М.Г., Иценко Н.Я., Чалабиева А.З., Шатиrowa M.И. // Там же. -2007. -№ 6. -С. 23—24.
3. Шаов А.Х., Аларханова З.З. // Там же. -2005. -№ 6. -С. 7—20.
4. Амирова Л.А. // Пласт. массы. -2005. -№ 5. -С. 39—43.
5. Суменкова О.Д., Лебедева Е.Д., Осипчук В.С. // Там же. -2003. -№ 12. -С. 18—21.
6. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Иценко Н.Я., О.В. Аскеров. // Там же. -2005. -№ 10. -С. 24—25.
7. Майоров Д.Н., Дьячкова Н.А., Верхунов С.М., Кольцов Н.И. // Пласт. массы. -2003. -№ 5. -С. 31—33.
8. Назаров В.Г., Кондратов А.П., Платонов А.В. и др. // Там же. -2007. -№ 7. -С. 34—36.

Національний університет „Львівська політехніка”
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 17.02.2010

Н.В. Козак, Є.В. Лобко, Л.М. Перепелицина, В.Ф. Бабіч, Н.М. Харченко

ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНІВ, ЩО МІСТЯТЬ β -ДИКЕТОНАТ ЄВРОПІЮ(3+)

Синтезовано лінійні та сітчасті поліуретани, що містять різну кількість координаційної сполуки європію (3+), введену в полімер *in situ*. Досліджено поверхневі властивості та характер сегрегації металовмісних центрів на нееквівалентних поверхнях плівок полімеру, сформованих на межі розподілу полімер—повітря або полімер—підкладка. Встановлено, що концентрування неполярних груп макроланцюгів, які утворюють слабкі комплекси зі сполукою металу, на межі розподілу полімер—тефлон сприяє виділенню європійвмісних центрів та їх агрегації з формуванням мікрокристалічних областей на цій поверхні.

ВСТУП. В останні роки багато досліджень присвячено пошуку полімерних середовищ, здатних до акумулювання енергії випромінювання та сенсифікації центрів люмінесценції у різних діапазонах [1, 2]. У роботі [3] виявлено здатність поліуретанової матриці до підсилення люмінесценції координаційних сполук європію, іммобілізованих у полімері *in situ*. Варіювання хімічної та субмолекулярної структури полімерного середовища, а також вмісту комплексної сполуки, є шляхом для створення нових оптично активних матеріалів [2, 4]. Слід зауважити, що формування полімерної матриці у присутності координаційних сполук металів може впливати як на структуру, так і на властивості одержаних гібридних систем [5—9]. Вивчення особливостей фотолюмінесценції європійвмісних поліуретанів (ПУ) виявило суттєву відмінність локальної інтенсивності люмінесценції для поверхонь плівки, сформованих на різних межах розподілу: полімер—повітря або полімер—підкладка [10].

Поверхневі властивості полімерів і залежності функціональних властивостей та структури поверхневих шарів полімерів від межі розподілу фаз, на якій формується поверхня, розглядаються у значній кількості публікацій [11—17]. Зокрема, у роботах [14, 15] для лінійних сегментованих поліуретанів, одержаних реакційним формуванням, детально проаналізовано структуру поверхневих шарів у залежності від природи підкладки та довжини олігоетеру (ОТМГ). Вплив межі розподілу на поверхневі властивості та гемосумісність гепариновмісних поліуретансемікарбидів показано у роботі [16]. Вплив координаційних сполук металів на поверхневі властивості лінійних і зшитих поліуретанів досліджено у роботах [8, 9]. У відомій нам літературі відсутні публікації щодо вивчення впливу межі розподілу на

поверхневі властивості та фотолюмінесценції поліуретанів з іммобілізованими координаційними комплексами європію.

Метою даної роботи було дослідження поверхневих властивостей поліуретанів різної топології (лінійних та сітчастих), сформованих у присутності хелатної сполуки 4f-металу — трет-бутил-фторпропіл-2,4-діонат європію(3+), залежно від межі розподілу, на якій відбувалось реакційне формування полімеру, та процентного вмісту модифікатора.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Лінійні та сітчасті ПУ отримували двостадійним способом [18]. На першій стадії взаємодією олігопропіленгліколю (ОПГ, $M = 1000$) з толуйлендіізоціанатом (ТДІ — суміш 2,4- і 2,6-ізомерів у співвідношенні 80:20) одержували макродіізоціанат (МДІ) — лінійний олігомер (форполімер) з кінцевими реакційноздатними ізоціанатними групами.

Лінійні (ЛПУ) та сітчасті (СПУ) поліуретани отримували реакційним формуванням. ЛПУ одержували взаємодією описаного вище форполімеру та діетиленгліколю (ДЕГ), використаним як подовжувач ланцюга, сітчасті СПУ — взаємодією того ж форполімеру з триметилпропаном в якості зшивача.

Модифікування лінійних та сітчастих ПУ проводили шляхом введення в реакційну суміш на другій стадії (подовження або зшивання МДІ) трет-бутил-фторпропіл-2,4-діонату європію(3+) (надалі $\text{Eu}(\text{FOD})_3$) у вигляді розчину в дихлорометані. Вміст $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ у синтезованих ЛПУ та СПУ складав 0,5, 1, 3 та 5 % мас.

Плівки відливали у тефлонові форми, заповнені осушеним аргоном, та вакуумували за температури 40 °С впродовж 3 год. Подальше тверднення проводили протягом до 40 год для СПУ та до 70 год — для ЛПУ. Залишки розчинника вида-

ляли вакуумуванням одержаних плівок за кімнатної температури до досягнення зразками постійної ваги.

Одержані плівки є еластичними та прозорими. Механічні характеристики отриманих матеріалів мають значення, типові для сегментованих ПУ. Міцність на розрив і відносне подовження при розриві ЛПУ знаходяться в межах від 1.3 до 4.7 МПа, та від 1180 до 1429 % відповідно, при розриві СПУ — в межах від 1.8 до 3.4 МПа та від 343 до 512 %. Поверхня плівки на межі розподілу полімер—підкладка є матовою, на межі полімер—повітря — глянцевою. Модифікування ПУ координаційними сполуками європію не впливає на таку різницю вигляду поверхонь.

Визначення поверхневого натягу ($\gamma_{\text{тг}}$) на різних поверхнях плівок ПУ визначали за величиною рівноважного кута змочування (θ_p) поверхні краплиною рідини з відомим поверхневим натягом (γ_p) за Елтоном [19]:

$$\gamma_{\text{тг}} = 0.5\gamma_p(1 + \cos\theta_p).$$

Схематичне зображення векторів сил та кута змочування для краплі рідини на поверхні твердого тіла представлено на рис. 1, а. Для вимірювання рівноважного кута змочування θ_p поверхонь плівок застосовували як рідину змочування етиленгліколь (ЕГ) та гліцерин (ГЛ). Значення поверхневого натягу використаних рідин на межі розподілу ЕГ—повітря та ГЛ—повітря складають: $\gamma_{\text{ЕГ-пов}} = 48.36$ мН/м та $\gamma_{\text{ГЛ-пов}} = 63.16$ мН/м.

Рівноважні кути змочування θ_p вимірювали методом “крапля на пластину”, використовуючи горизонтальний мікроскоп МГ, оснащений об’єктивом 48 мм та 10-кратним окуляром з гоніометричною шкалою, яка дозволяє безпосередньо вимірювати крайовий кут змочування. Точність вимірювання кута змочування становить 0.5 кута-

вого градуса. Кількість зразків для усереднення дорівнювала 5. Вимірювання здійснювали при кімнатній температурі.

При визначенні поверхневого натягу плівки краплю рідини з відомим поверхневим натягом (гліцерин, етиленгліколь) наносили на поверхню плівки. Розтікання краплі під впливом сил міжфазного натягу по поверхні плівки відбувалось досить повільно. Кути досягали рівноважних значень за 2—5 хв. Кут змочування вимірювали через 5 хв після нанесення краплі. Потім розмір краплі збільшували, вносячи до неї невелику кількість тієї ж рідини, і ще раз вимірювали кут змочування. Процес збільшення краплі продовжували доти, доки значення рівноважного кута змочування не пройде через максимум. По максимальному значенню кута змочування розраховували поверхневий натяг плівки за наведеною вище формулою.

Візуальне порівняння поверхонь ПУ плівок, сформованих на межі розподілу полімер—повітря та полімер—підкладка проводили з використанням оптичної мікроскопії, оскільки послідовне фокусування оптичної системи на різних поверхнях плівки дозволяє одержати інформацію про характер структуроутворення полімеру на цих поверхнях. Мікрозображення плівок „на просвічування” були отримані з допомогою оптичного мікроскопа XY-B2, обладнаного цифровим відеоокуляром ICM 532 і системою обробки зображення АМСАР/VIDCAP (Microsoft).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. У роботах [8, 9] досліджено вплив способу введення у полімер (наповнення, подовження макроланцюга, зшивання та ін.) координаційних комплексів перехідних металів на поверхневий натяг ЛПУ та СПУ, сформованих у їх присутності, за методом Вільгельмі [20]. За цією методикою поверхневий

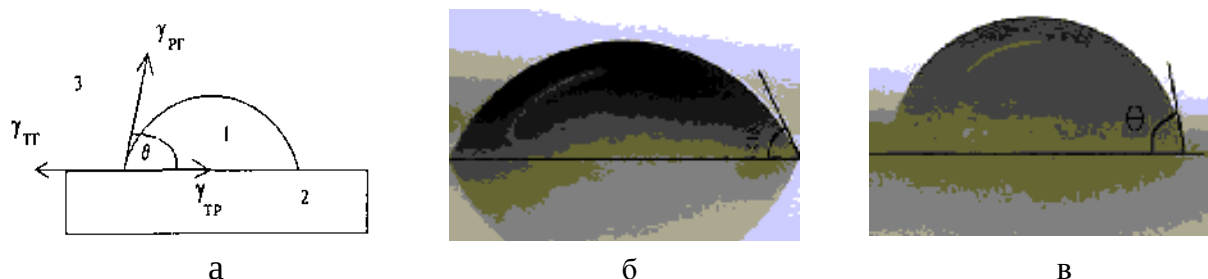


Рис. 1. Крапля рідини на поверхні твердого тіла: а — схематичне зображення краплі рідини та кута змочування на поверхні твердого тіла (стрілками відмічені вектори сил поверхневого натягу); б, в — мікрозображення краплі етиленгліколю на глянцевої та матовій поверхнях СПУ—1 % Еу відповідно.

Т а б л и ц я 1

Контактний кут змочування (θ) та поверхневий натяг плівок СПУ та ЛПУ (еталонна рідина — етиленгліколь, $\gamma_{\text{ЕГ-пов}} = 48.36$ мН/м)

Вміст Eu(fod) ₃ , %	θ, град		γ _{ЕГ-ПУ} , мН/м		Δθ = θ ₁ - θ ₂ , град	Δγ = γ ₁ - γ ₂ , мН/м
	θ ₁ , матова поверхня	θ ₂ , глянцева поверхня	γ ₁ , матова поверхня	γ ₂ , глянцева поверхня		
СПУ						
0	65	55	34.50	38.06	10	3.56
0.5	68	55	33.25	38.06	13	4.81
1	64	53	34.67	38.74	11	4.07
3	66	51	33.95	39.39	15	5.44
5	64	56	34.77	37.70	8	2.93
ЛПУ						
0	70	58	32.45	37.00	12	4.55
0.5	68	54	33.25	38.39	14	5.14
1	67.5	61	33.43	35.95*	6.5	2.52
3	73	67.5	31.25	33.43	5.5	2.18
5	74.5	59	30.64	36.63*	15.5	5.99

* Вимірювання крайового кута проводили безпосередньо після нанесення краплі рідини на поверхню.

натяг вимірюється зважуванням меніску рідини змочування при зануренні в неї дослідного зразка, що не дозволяє диференціювати поверхневий натяг на різних поверхнях полімеру.

Щоб визначити різницю у величині поверхневого натягу на різних сторонах досліджуваних плівок, нами був використаний метод “крапля на пластину” [19], який залишається найбільш простим та зручним серед відомих та нових методів [12, 19].

Результати вимірювання контактного кута змочування з використанням етиленгліколю як еталонної речовини та розрахунку поверхневого натягу на глянцевій та матовій поверхнях плівок СПУ наведені в табл. 1. Мікрозображення краплі еталонної рідини (етиленгліколю) на нееквівалентних поверхнях СПУ—5 % Eu — наведено на рис. 1, б, в.

З результатів табл. 1 видно, що кут змочування на глянцевій поверхні на 8—15 градусів менший, порівняно з кутом змочування на матовій поверхні. Враховуючи точність визначення кута змочу-

вання, різниця його значень на різних поверхнях є значущою, а у ряді випадків — значною. Відповідно, і розрахована величина поверхневого натягу на глянцевих поверхнях плівки більша, ніж на матовій на 2.93—5.44 мН/м.

Як видно з одержаних даних, варіювання вмісту металовмісного модифікатора у СПУ від 0.5 до 5 % мас. практично не впливає на величину поверхневого кута змочування і знаходиться в межах похибки вимірювання.

Результати вимірювань контактних кутів змочування та розрахунку поверхневих натягів плівок ЛПУ з використанням як еталонної рідини етиленгліколю наведено в табл. 1.

Слід зауважити, що на глянцевій поверхні для деяких плівок ЛПУ (відмічених у табл. 1 знаком *) не спостерігалося встановлення рівноважного кута змочування. Можливою причиною цього є набухання плівки в етиленгліколі, що може приводити до значного зростання похибки вимірювання для цих зразків. Тому для порівняння були проведені додаткові вимірювання рів-

новажного кута змочування ЛПУ з використанням як еталонної рідини гліцерину, результати яких наведені у табл. 2.

З даних табл. 1, 2 видно, що для плівок ЛПУ і СПУ, незалежно від використаної у вимірюваннях рідини змочування, величина поверхневого натягу на глянцевій поверхні плівки (межа розпо-

Т а б л и ц я 2

Контактний кут змочування та поверхневий натяг плівок ЛПУ (еталонна рідина — гліцерин, $\gamma_{\text{ГЛ-пов}} = 63.16$ мН/м)

Вміст Eu(fod)_3 , %	θ , град		$\gamma_{\text{ЕГ-ПУ}}$, мН/м		$\Delta\theta =$ $\theta_1 - \theta_2$, град	$\Delta\gamma =$ $\gamma_1 - \gamma_2$, мН/м
	θ_1 , матова поверхня	θ_2 , глянцева поверхня	γ_1 , матова поверхня	γ_2 , глянцева поверхня		
0	87.5	76	32.96	39.22	11.5	6.26
0.5	91	80	31.03	37.15	11	6.12
1	91	86.5	31.03	33.51	4.5	2.48
3	95	90	28.82	31.58	5	2.76
5	91.5	88.5	30.75	32.41	3	1.66

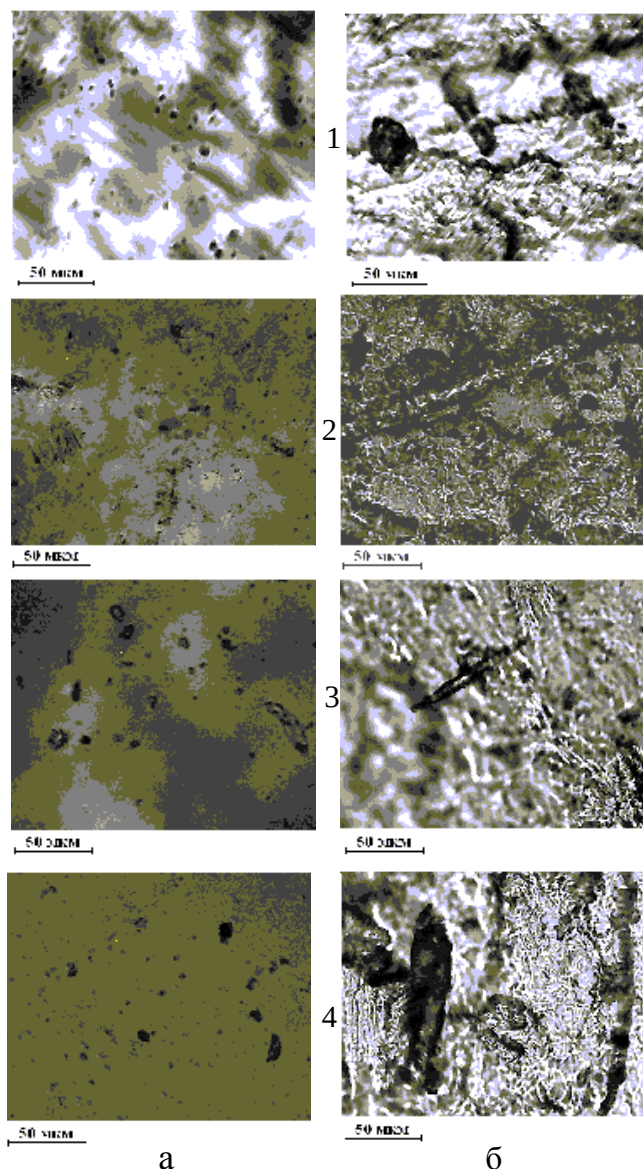


Рис. 2. Типові мікробібраження: глянцевої (а) та матової (б) поверхонь поліуретанів, модифікованих $\text{Eu}(\text{fod})_3$: 1 – ЛПУ—1 % Eu; 2 – ЛПУ—5 % Eu; 3 – СПУ—1 % Eu; 4 – СПУ—5 % Eu.

ділу полімер—повітря) більша, ніж на матовій поверхні плівки (межа розподілу полімер—підкладка). Відмінністю поверхневих властивостей ЛПУ від зшитих полімерів є залежність поверхневого натягу від вмісту β -дикетонату європію. При зміні вмісту металовмісної сполуки в межах від 0.5 до 3 % мас. відбувається монотонне зменшення поверхневого натягу лінійного полімеру з обох боків.

Відомо, що більш полярні речовини мають

більшу поверхневу енергію та поверхневий натяг [22, 23]. Згідно з вимірюваннями величини поверхневого натягу СПУ і ЛПУ, глянцева поверхня характеризується більшою концентрацією полярних фрагментів макроланцюгів, тоді як на матовій поверхні концентруються менш полярні групи.

Порівняння особливостей глянцевої та матової поверхонь ПУ плівок з використанням оптичної мікроскопії також вказує на відмінності будови цих поверхонь.

На рис. 2 наведено типові мікробібраження глянцевої (а) та матової (б) поверхонь плівок європійовмісних ПУ. Видно, що на матовій поверхні поліуретанів як сітчастої, так і лінійної будови із вмістом 1 та 5 % мас. $\text{Eu}(\text{fod})_3$ знаходяться кристалічні утворення, середній розмір яких залежить від кількості модифікатора.

Середній розмір кристалів на матових поверхнях для ЛПУ складає від 50 до 200 мкм, а для СПУ — від 50 до 100 мкм. Кількість і розмір таких кристалів зростає зі збільшенням вмісту $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ у поліуретані. Середній розмір кристалів на глянцевої поверхні складає для ЛПУ від 5 до 20 мкм, а для СПУ — від 10 до 15 мкм. На глянцевої поверхні ПУ кристалоутворення є значно слабшим.

Особливості формування металовмісних мікрокристалічних областей у сегментованих поліуретанах з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками $3d$ -металів обговорювались у роботі [5]. В ній сегрегацію металовмісних центрів пов'язують з гнучкою компонентою ПУ, враховуючи два наступних чинники. По-перше, олігоєфірний макроліганд сполуки металу, координаційно іммобілізованої у ПУ, характеризується достатньо великою рухливістю за нормальних умов ($T_{\text{кймн}} > T_{\text{скл}}$). По-друге, він утворює нестійкі комплекси з модифікатором, у порівнянні з жорсткою (полярною) компонентою ПУ або з іншою координаційною сполукою металу.

Одержані для ЛПУ та СПУ, сформованих у присутності координаційної сполуки $4f$ -металу європію, результати узгоджуються із запропонованим у роботі [5] поясненням. Концентрування неполярних груп макроланцюгів на матовій поверхні (згідно з вимірюваннями поверхневого натягу), які утворюють слабкі комплекси зі сполукою металу, сприятиме сегрегації європійовмісних центрів та їх агрегації з формуванням мікрокристалічних областей на цій поверхні. На користь такого твердження свідчить і більший розмір та/

або кількість кристалічних утворень (згідно з мікроскопічними даними) на матовій поверхні поліуретанів у порівнянні з глянцевою поверхнею.

Рухливістю олігоєфірного макроліганду можна пояснити вплив на імовірність взаємодії модифікатор—модифікатор також і топологічної будови ПУ (лінійна або сітчаста), яка зумовлює різні кінетичні умови організації надмолекулярної структури.

Формування металовмісних мікрокристалічних областей на матовій поверхні не можна пов'язати з гравіметричним виділенням металовмісного модифікатора під час утворення ПУ-плівок, оскільки молекули модифікатора є координаційно іммобілізованими у поліуретані [5, 7, 8] за рахунок комплексоутворення. Крім того, формування мікрокристалів також і в об'ємі аналогічних ПУ, модифікованих хелатами тривалентних перехідних металів, фіксують СЕМ-мікрображення крихкого поперечного зламу таких ПУ [5]. При цьому слід зауважити, що для використаної ПУ-матриці (на основі ОПГ та ТДІ) кристалоутворення не є характерним і формування мікрокристалів зумовлене металовмісними центрами структури.

Таким чином, дослідження поверхневих властивостей лінійних і зшитих поліуретанів, що містять β -дикетонат європію(3+), свідчать про вплив межі розподілу на поверхневі властивості ПУ. На матовій та гляцевій поверхнях ступінь сегрегації кристалічних мікрообластей і питома вільна поверхнева енергія суттєво відрізняються.

Поверхневі властивості європійвмісних СПУ практично не залежать від вмісту β -дикетонату металу в полімерній матриці, тоді як ступінь сегрегації металовмісних мікрокристалічних областей зростає зі збільшенням вмісту модифікатора. Цим можна пояснити відмінності локальної інтенсивності фотолюмінесценції для поверхонь європійвмісних поліуретанів, сформованих на різних межах розподілу полімер—повітря або полімер—підкладка.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы линейные и сетчатые полиуретаны, содержащие разное количество координационного соединения европия(3+), введенного в полимер *in situ*. Исследованы поверхностные свойства и характер сегрегации металлодержащих центров на неэквивалентных поверхностях пленок полимера, сформированных на границе раздела полимер—воздух или полимер—подложка. Установлено, что концентрирование неполярных групп макроцепей, которые образуют

слабые комплексы с соединением металла на границе раздела полимер—тефлон способствует выделению европийсодержащих центров и их агрегации с образованием микрокристаллических областей на этой поверхности.

SUMMARY. Linear and cross-linked polyurethanes have been synthesized with various content of coordination complex of europium(3+) immobilized in PU matrix *in situ*. The polyurethane surface properties was analyzed as well as peculiarities of metal-containing centres segregation at non-equivalent surfaces of polymer film, formed at the polymer—air or polymer—support boundary. It has been found, that the concentration of non-polar groups of macrochains, which form weak complexes with metal compounds at the boundary polymer—tetrafluorethylene, favours segregation of europium containing centres and their aggregation in microcrystals.

1. Koppe M., Neugebauer H., Sariciftci N.S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2002. -**385**. -P. 221—231.
2. Петушков А.А., Шилов С.М., Пузык М.В. и др. // Письма в журн. теорет. физики. -2006. -**32**, № 9. -С. 65—70.
3. Лобко Є.В., Козак Н.В., Скакун Ю.В., Низельський Ю.М. // Международ. симп. "Нанофотоника", Ужгород. -2008. -С-45.
4. Moynihan S., Van Deun R., Binnemans K. et al. // Optical materials. -2007. -**29**. -P. 1798—1808.
5. Nizelskii Yu., Kozak N. // Macromolecular Sci. Pt. B: Phys. -2006. -**46**. -P. 97—110.
6. Савельев Ю.В. // Доп. НАН України. -1999. -№ 8. -С. 137—140.
7. Давлетбаева И.М., Рахматуллина А.П., Кирпичников П.А., Кузаев А.И. // Высокомолекуляр. соединения. -1998. -**40**, № 4. -С. 667—672.
8. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Kozak N.V. et al. // J. Polymer. mater. -1997. -P. 265—268.
9. Липатов Ю.С., Козак Н.В., Низельський Ю.Н. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1999. -**41**, № 8. -С. 1308—1315.
10. Лобко Є.В., Козак Н.В., Перепелицина Л.М. та ін. // 36. тез Всеукр. конф. за участю іноземних вчених „Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні". -Київ, 2009. -С. 219—220.
11. Tavana H., Gitiafroz R., Hair M.L., Newmann A.W. // J. Adhesion. -2004. -**80**. -P. 705—725.
12. Xing P., Bousmina M., Rodrigue D. et al. // Macromolecules. -2000. -**33**. -P. 8020—8034.
13. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. -М.: Химия, 1991.
14. Алексеева Т.Т., Липатова Т.Э. // Укр. хим. журн. -1988. -**54**, № 6. -С. 324—628.
15. Липатова Т.Э., Алексеева Т.Т., Шилов В.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1987. -**29**, № 4. -С. 955—960.
16. Карпова І.Л., Васильченко Д.В., Файнерман А.Е., Липатова Т.Е. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. Геол.,

- хім., біол. науки. -1987. -№ 11. -С. 39—41.
17. Jones R.A., Keddie J.I., Cory R.A. // Polymers at the boundary. Int. symp., Lviv. -1994. -Р. 114.
18. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов / Пер. с англ. -М.: Химия, 1968.
19. Elton G.A. // J. Chem. Phys. -1951. -**19**, № 8. -Р. 1066.
20. Файнерман А.Е. // Методика измерения поверхностного натяжения жидкостей (растворов) и краевых углов смачивания на твердых поверхностях № ГСССД М 53-88 от 21.07. 1988 г.
21. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. -М.: Химия, 1984.
22. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / Ред. А.А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. -Л.: Химия, 1984.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
НАН України, Київ

Надійшла 09.12.2009

Пам'яті Віктора Васильовича Скопенка



5 липня після тяжкої хвороби на 75-му році пішов із життя Віктор Васильович Скопенко — відомий спеціаліст у галузі хімії координаційних сполук, доктор хімічних наук, професор, академік НАН та АПН України, Герой України, Заслужений діяч науки і техніки України, заслужений професор Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, почесний доктор Чернівецького, Донецького, Дніпропетровського, Таврійського, Московського, Ростовського, Білоруського, Братиславського, Ягеллонського університетів, Південно-Західного університету Болгарії, Національного університету Узбекистану ім. Мірзо Улугбека, почесний професор Чаотунгського національного університету (Китай), Міжнародного університету Платона, Університету культури (Тайвань), почесний доктор і професор Цзілінського університету (Китай), почесний громадянин Києва та Сандомира (Польща).

Народився В.В.Скопенко 18 грудня 1935 року в містечку Новгородка на Кіровоградщині в родині вчителів. Закінчив Київський державний університет ім. Т.Г. Шевченка, хімічний факультет, і у 1959 році вступив до аспірантури, де під керівництвом професора А.М.Голуба підготував і успішно захистив кандидатську дисертацію на тему “Селеноціанатні комплекси деяких металів”.

1962 року розпочав викладацьку діяльність у Київському університеті асистентом кафедри неорганічної хімії. Завдяки високій працездатності та цілеспрямованості Віктор Васильович, перебуваючи на адміністративній посаді заступника декана хімічного факультету (з 1966 р.), продовжу-

вав плідно займатися наукою і вже в 1970 році захистив докторську дисертацію — “Селеноціанати металів та їх властивості”.

Наполегливі новаторські дослідження, спрямовані на отримання нового класу координаційних сполук, дістали визнання в науковому світі. Віктору Скопенку присвоєно вчене звання професора за спеціальністю “неорганічна хімія” (1972), він стає проректором Київського університету з навчальної роботи (1975), а через три роки — першим проректором. У 1977 році — обраний завідувачем кафедри неорганічної хімії, керівником якої він залишався понад двадцять років.

Інтенсивна та плідна дослідницька робота професора Скопенка приносить йому чергове визнання — його обирають членом-кореспондентом АН УРСР (1978). У січні 1985 його призначають на посаду ректора Київського університету, на якій він успішно працював до квітня 2008 року. Науково-організаційну роботу на цій посаді він гармонійно поєднує з громадською діяльністю — в 1986 році його обирають депутатом Верховної Ради України.

Однак навіть повсякчасна напружена робота на посаді ректора не змогла відволікти Віктора Васильовича від науково-педагогічної праці, він продовжує читати спеціальні й нормативні курси, керувати науковою роботою. Нові досягнення в галузі хімії координаційних сполук, подальші поглиблені дослідження реакції комплексоутворення у водному і неводному середовищах і на поверхні твердого тіла, які мають фундаментальний характер і практичне значення для розвитку ряду галузей хімічної промисловості та виробництва медичних препаратів, були гідно оцінені державою. У 1988 році В.В.Скопенка обрано академіком АН УРСР. Наступного року він стає лауреатом премії ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР, згодом — Державних премій України у галузі науки і техніки (1990, 1995), премії ім. В.І.Вернадського НАНУ (2000). З 1991 року Віктор Васильович — Заслужений діяч науки і техніки, а з 1992 — дійсний член Академії педагогічних наук України.

Саме у ці роки з особливою яскравістю проявився талент Віктора Васильовича як організатора науки. За його ініціативою на хімічному фа-

культеті розпочато дослідження з біонеорганічної хімії, молекулярного магнетизму, супрамолекулярної хімії, інженерії кристалів, нанокоординаційної хімії. Наукова школа академіка Скопенка досить відома поза межами України. Його учнів запрошують читати лекції у провідні університети, вони виступають з доповідями на міжнародних наукових конференціях та симпозіумах, публікуються у провідних міжнародних журналах.

Під керівництвом В.В.Скопенка наприкінці 80-х років розпочато дослідження молекулярного магнетизму поліядерних координаційних сполук. Ним було запропоновано оригінальні синтетичні підходи до створення комплексів високої ядерності та координаційних полімерів із прогнозованими магнітними, електрохімічними і каталітичними властивостями; одержано серію поліядерних сполук з унікальною молекулярною топологією та оригінальними магнітними властивостями. Проведені дослідження сприяли подальшому впровадженню синтезованих сполук як перспективних функціональних матеріалів для нанотехнології.

З 1976 року успішно розвивається започаткований В.В.Скопенком із співробітниками новий науковий напрям — комплексоутворення на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів.

Одним із пріоритетних напрямків досліджень на кафедрі неорганічної хімії в останні 25 років стала біонеорганічна хімія. Розпочалися інтенсивні дослідження по створенню синтетичних моделей природних металовмісних білків. Синтезовані координаційні сполуки, імітуючи будову металовмісних центрів білків, стали не лише виключно цінними модельними системами — у багатьох випадках вони виявляють корисні властивості і можуть бути застосовані як каталізатори, сенсори та фізіологічно активні речовини. Гібридні супрамолекулярні системи на основі фулеренів виявилися перспективними матеріалами для застосування у медицині та біотехнології.

Багаторічна діяльність В.В.Скопенка на посаді ректора Київського університету сприяла розвитку співпраці між науковими установами НАН України та університетом. Зміцненню зв'язків між

Національною академією наук та університетом сприяла також його діяльність на посаді віце-президента НАН України.

Самодисципліна та вимогливість до себе і своїх підлеглих дозволяли Віктору Васильовичу на всіх адміністративних посадах швидко впорядковувати та налагоджувати роботу усіх численних підрозділів. Показова в цьому плані його діяльність на посаді голови Вищої атестаційної комісії України (1998—2002), результатом якої стало створення чіткої системи атестації наукових кадрів.

Разом з тим Віктор Васильович продовжував очолювати роботу заснованої ним наукової школи координаційної хімії. В його доробку — біля 500 наукових праць, з яких 18 монографій і підручників, 63 авторські свідоцтва. Під його керівництвом захищено 38 кандидатських і 11 докторських дисертацій.

Наукову, науково-організаційну та громадську діяльність В.В. Скопенка гідно оцінено на Батьківщині та у світі — його нагороджено орденами Трудового Червоного Прапора, Дружби Народів, відзнакою Президента України, орденами За заслуги II ступеня, За заслуги I ступеня, Героя України з врученням ордена Держави, орденом Ярослава Мудрого 5 ступеня, а також Христофора Колумба Республіки Сан-Домінго, Президента Італії орденом Зірки італійської солідарності, Президента Грузії орденом Честі. Наукові здобутки відзначено золотою медаллю ім. В.І. Вернадського НАН України.

Весь свій науковий авторитет, організаторський талант, багаторічний досвід, глибокі знання Віктор Васильович Скопенко протягом багатьох років віддавав справі розвитку хімічної науки в Україні, вихованню декількох поколінь хіміків — науковців та викладачів.

Наукова громадськість України, редколегія Українського хімічного журналу, членом якої він був протягом багатьох років, глибоко сумують з приводу тяжкої втрати — смерті Віктора Васильовича. Пам'ять про нього назавжди залишиться в серцях усіх, хто його знав, а його справа буде гідно продовжена його учнями.

Редколегія