

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 74
декабрь
2008

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ШОВКОВА Г.В., ТРУНОВА О.К., ВАСИЛЮК С.Л., МЕЛЬНИК О.В. Дослідження комплексоутворення заліза (II) з оксіетилідендифосфоною кислотою 71
- ФАЙДЮК Н.В., САВЧУК Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Поведінка трифториду лантану в розплавах фторидів натрію, літію та цирконію 75
- ШАРАНДА М.Е., ПРУДІУС С.В., БРЕЙ В.В. Одностадійний синтез етилацетату з етанолу на катализаторі $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 78
- КОЛЕСНИК В.В., ОРЛИК В.М., ОЛІЙНИК С.Ю., РОССОХА А.В. Термодинамічний аналіз процесів утворення діоксинів 82
- ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВІКОВ Ю.Я., СИВАЧЕК Т.Є., МАКОВЕЦЬКИЙ В.П. Комплексоутворення N-окислених похідних піридину з саліциловою і ацетилсаліциловою кислотами 86

Органічна хімія

- БОДНАР В.М., БРИЦУН В.М., ЧЕРНЕГА А.М., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Синтез 5-(R-аміно)-1-арил-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1H-піразолів 91
- БЕНТЯ А.В., ВАСЬКЕВИЧ Р.І., СТАНИНЕЦЬ В.І. Електрофільна гетероциклізація 6-алкеніл(алкініл)тіопіразоло[3,4-d]піримідин-4(5H)-онів 94
- АРАБУЛІ Л.Г., ГІГАУРІ Н.Ш., ГІОРГАДЗЕ К.П., ГІГАУРІ Р.Д. Синтез бромистих 2-брометилтриалкіл(арил)арсонів 99
- КЛИМКО Ю.Є., ПИСАНЕНКО Д.А. Приєднання ацетонітрилу до 5-метилєн- і 5-етилідєнбіцикло[2.2.1]гепт-2-єнів в умовах реакції Ріттера 104

Хімія високомолекулярних сполук

- ІГНАТОВА Т.Д., КОСЯНЧУК Л.Ф., НЕСТЕРОВ А.Є., ЯРОВА Н.В. Вплив наповнювача на ступінь сегрегації в полімерних сумішах, сформованих *in situ* 109
- ДУТКА В.С., ДЕРКАЧ Ю.В., СІХОВСЬКА Н.М. Пероксидовані кополімери стиролу та малеїнового ангідриду 113

Інформація. Хроніка

- Сергій Микитович БАРАНОВ (до 90-річчя від дня народження) 118
- V Український з'їзд з електрохімії 119
- Рецензія на монографію М. Лозинського та В. Ковтуненка "Карбаніони. Добування та алкілування" 121

- Показчик до тому 74 Українського хімічного журналу 123

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ШОВКОВА А.В., ТРУНОВА Е.К., ВАСИЛЮК С.Л., МЕЛЬНИК О.В. Исследование комплексообразования железа (II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой	71
ФАЙДЮК Н.В., САВЧУК Р.Н., ОМЕЛЬЧУК А.А. Поведение трифторида лантана в расплавах фторидов натрия, лития и циркония	75
ШАРАНДА М.Е., ПРУДИУС С.В., БРЕЙ В.В. Одностадийный синтез этилацетата из этанола на катализаторе $\text{Cu/ZnO—ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$	78
КОЛЕСНИК В.В., ОРЛИК В.Н., ОЛЕЙНИК С.Ю., РОССОХА А.В. Термодинамический анализ процессов образования диоксинов	82
ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СИВАЧЕК Т.Е., МАКОВЕЦКИЙ В.П. Комплексообразование N-окисленных производных пиридина с салициловой и ацетилсалициловой кислотами	86

Органическая химия

БОДНАР В.Н., БРИЦУН В.Н., ЧЕРНЕГА А.Н., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Синтез 5-(R-амино)-1-арил-4-гидрокси-3-этоксикарбонил-1 <i>H</i> -пиразолов	91
БЕНТЯ А.В., ВАСЬКЕВИЧ Р.И., СТАНИНЕЦ В.И. Электрофильная гетероциклизация 6-алкенил-(алкинил)тиопиразоло[3,4- <i>d</i>]пиримидин-4(5 <i>H</i>)-онов	94
АРАБУЛИ Л.Г., ГИГАУРИ Н.Ш., ГИОРГАДЗЕ К.П., <u>ГИГАУРИ Р.Д.</u> Синтез бромистых 2-бромэтил-триалкил(арил)арсониев	99
КЛИМКО Ю.Е., ПИСАНЕНКО Д.А. Присоединение ацетонитрила к 5-метилен- и 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-енам в условиях реакции Риттера	104

Химия высокомолекулярных соединений

ИГНАТОВА Т.Д., КОСЯНЧУК Л.Ф., НЕСТЕРОВ А.Е., ЯРОВАЯ Н.В. Влияние наполнителя на степень сегрегации в полимерных смесях, сформированных <i>in situ</i>	109
ДУТКА В.С., ДЕРКАЧ Ю.В., СИХОВСКАЯ Н.М. Пероксидированные сополимеры стирола и малеинового ангидрида	113

Информация. Хроника

Сергей Никитович БАРАНОВ (к 90-летию со дня рождения)	118
V Украинский съезд по электрохимии	119
Рецензия на монографию М. Лозинского и В. Ковтуненко “Карбанионы. Синтез и алкилирование”	121

Указатель к тому 74 Украинского химического журнала	123
---	-----

Contents № 12

Inorganic and Physical Chemistry

SHOVKOVA G.V., TRUNOVA Ye.K., VASILYUK S.L. MELNIK O.V. Investigation of complexes formation of iron (II) with hydroxyethanediphosphonic acid	71
FAIDYUK N.V., SAVCHUK R.N., OMELCHUK A.A. Behavior of lanthanum trifluoride in sodium, lithium and zirconium fluoride melts	75
SHARANDA M.E., PRUDIUS S.V., BREI V.V. Study of one-stage synthesis of ethyl acetate from ethanol over catalyst Cu/ZnO—ZrO ₂ —Al ₂ O ₃	78
KOLESNYK V.V., ORLYK V.M., OLIYNYK S.Ju., ROSSOKHA A.V. Thermodynamic analysis of dioxines formation processes	82
PONOMARENKO S.P., BOROVNIKOV Yu.Ya., SIVACHEK T.Ye., MAKOVETSKII V.P. Complex formation of N-oxidized derivatives of pyridine with salicylic and acetylsalicylic acids	86

Organic Chemistry

BODNAR V.N., BRITSUN V.N., CHERNEGA A.N., LOZYNSKII M.O. The synthesis of 5-(R-amino)-1-aryl-3-ethoxycarbonyl-4-hydroxy-1 <i>H</i> -pyrazoles	91
BENTYA A.V., VASKEVICH R.I., STANINETS V.I. Electrophilic heterocyclization of 6-alkenyl(alkinyl)thiopyrazolo[3,4- <i>d</i>]pyrimidine-4(5 <i>H</i>)-ones	94
ARABULI L.G., GIGAURI N.Sh., GIORGADZE K.P., GIGAURI R.D. Synthesis of 2-bromoethyltrialkyl-(aryl)arsonium bromides	99
KLIMKO Yu.E., PISANENKO D.A. Addition of acetonitrile to 5-methylidene- and 5-ethylidenebicyclo-[2.2.1]hept-2-enes under conditions of Ritter reaction	104

Chemistry of High-Molecular Compounds

IGNATOVA T.D., KOSYANCHUK L.F., NESTEROV A.E., YAROVA N.V. Effect of filler of segregation degree in polymer blends, formed <i>in situ</i>	109
DUTKA V.S., DERKACH Yu.V., SMIKHOVSKAYA N.M. Peroxidized styrene-maleic anhydride copolymers	113

Information. News Items

Sergei Nikitovich BARANOV (in commemoration of his 90th birthday)	118
Vth Ukrainian Conference on Electrochemistry	119
Review of the monograph "Carbanions. Synthesis and Alkylation" by M. Lozinskii and V. Kovtunenکو	121

Index of Volume 74 of Ukrainian Journal of Chemistry	123
--	-----

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.

УДК 541.49 : 546.722

Г.В. Шовкова, О.К. Трунова, С.Л. Василюк, О.В. Мельник

**ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ
ЗАЛІЗА (II) З ОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ**

Методом електронної спектроскопії досліджено комплексоутворення заліза (II) з оксіетилідендифосфоновою кислотою (hedp) при співвідношенні компонентів 1:1, 1:2, $C_{\text{Fe(II)}} = 10^{-2}$ моль/л (рН 0.5—8.0). За результатами вивчення комплексоутворення в системі Fe(II)—hedp у залежності від рН розчину встановлено утворення комплексних форм різного протонного складу, розраховано константи стійкості утворених комплексів. Показано, що у вищих комплексах $\text{Fe}(\text{H}_n\text{L})_2$ ($n=3-1$) різке збільшення констант стійкості порівняно з монокомплексами FeH_nL пов'язане з утворенням додаткових хелатних циклів за рахунок утворення зв'язків йона заліза (II) як з депротонованими фосфоновими групами, так і з атомами кисню гідроксогруп обох молекул ліганду.

У наш час актуальною проблемою є створення нових ефективних лікарських препаратів. Комплексонати оксіетилідендифосфонової кислоти (hedp, H_5L) сприяють транспортуванню лікарських засобів у клітину, мають протизапальну дію і нетоксичні для організму [1]. Встановлено протипухлинну дію дифосфонатів, особливо при ракових захворювань кісток [2]. Останні дослідження вказують на важливу роль йонів заліза (II) у формуванні протипухлинного захисту та специфічних реакцій імунітету [3]. Дослідження біологічної активності оксіетилідендифосфонатів заліза (II) показало, що дані сполуки являються перспективними протианемійними препаратами [4].

Літературні дані про комплексоутворення оксіетилідендифосфонової кислоти з йонами Fe (II) практично відсутні; лише у роботі [5] оглядово розглянута можливість утворення комплексів у даній системі.

Мета даної роботи — дослідження процесів комплексоутворення оксіетилідендифосфонової кислоти з Fe (II) методом електронної спектроскопії для встановлення можливості утворення комплексних форм оксіетилідендифосфонатів заліза (II) різного протонного складу в залежності від рН розчину, визначення їх стійкості та можливої будови комплексів.

Комплексоутворення в системі Fe (II)—hedp досліджували у водному розчині методом електронної спектроскопії в інтервалі рН 0.5—8.0 при співвідношенні компонентів Fe (II) : hedp = 1:1, 1:2 ($C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). В якості вихідних реагентів використовували оксіетилідендифосфо-

ву кислоту (х.ч.) та сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Точну концентрацію йонів Fe^{2+} встановлювали біхроматометричним методом з індикатором дифеніламіном. Розчин оксіетилідендифосфонової кислоти готували по точно взятій наважці.

Електронні спектри поглинання записані на спектрофотометрі Shimadzu UV mini 1240 у кварцевих кюветах, $l = 1$ см. Константи стійкості комплексів розраховували із застосуванням комп'ютерної програми CLINP 2.1 [6].

В ЕСП комплексів Fe (II)—hedp (рис. 1) спостерігаються максимуми поглинання в області $10363-10582 \text{ см}^{-1}$ (1:1), $9803-10917 \text{ см}^{-1}$ (1:2) і $\sim 23250 \text{ см}^{-1}$ (рН > 5), які відповідають $d-d$ -переходам йонів Fe (II) в октаедричному оточенні. Перший максимум пов'язаний з ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ переходом, другий — з ${}^5B_{2g} \rightarrow {}^5B_{1g}$ переходом. Причому наявність дублетної смуги (для співвідношення 1:2) або характерного плеча (1:1) в ЕСП досліджуваних систем при $\sim 10500 \text{ см}^{-1}$ зумовлене розщепленням стану 5E_g на ${}^5A_1 + {}^5B_1$ внаслідок ефекту Яна–Теллера та зниження симетрії $O_h \rightarrow D_{4h}$ за рахунок тетрагонального викривлення октаедричних комплексів Fe—hedp.

Інтенсивність смуги поглинання в області $23000-23200 \text{ см}^{-1}$ зростає із збільшенням рН середовища. Для обох досліджуваних систем у кислих областях рН (0.5—4.0) положення основних смуг поглинання зміщується в низькохвильову область, що вказує на посилення зв'язку метал–ліганд за рахунок утворення нових по-різному протонованих форм комплексів. При рН 5.0—8.0 зафіксовано батохромне зміщення основних максимумів

© Г.В. Шовкова, О.К. Трунова, С.Л. Василюк, О.В. Мельник, 2008

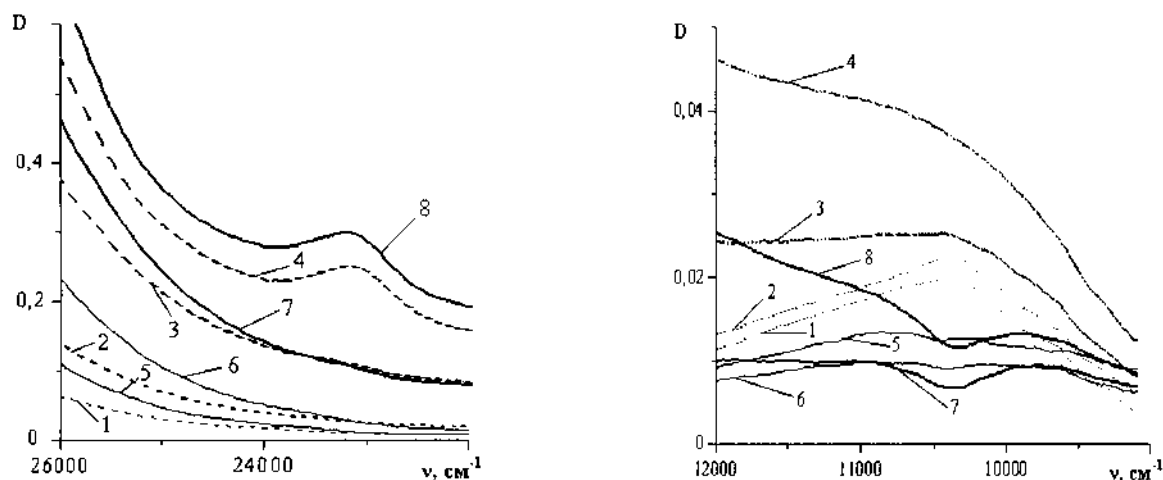


Рис. 1. ЕСП у системі Fe(II)—hedp ($C_{\text{Fe(II)}} = 10^{-2}$ моль/л). pH: 1 – 1.04; 2 – 3.04; 3 – 5.01; 4 – 7.01 (1:1); 5 – 1.0; 6 – 3.01; 7 – 5.01; 8 – 7.05 (1:2).

поглинання, що, ймовірно, пов'язано із структурним перегрупуванням внутрішньої координаційної сфери комплексів і можливістю утворення зв'язку йона заліза (II) з атомом кисню гідроксильної групи hedp.

Для визначення протонного складу комплексів, які утворюються в системі Fe(II)—hedp, вивчалась залежність зміни величини оптичної густини (D) від pH (рис. 2). Як видно з рис. 2, залежність $D \rightarrow \text{pH}$ має складний характер з вираженими перегибами на кривій та ділянками з різним градієнтом нахилу значення оптичної густини.

В області pH 0.5—2.0 (1:1) і 0.5—3.0 (1:1) для обох досліджуваних систем значення оптичної густини утворює ділянку з однаковим градієнтом нахилу, що свідчить про утворення комплексів однакового протонного складу. Вірогідно, в цій об-

ласті pH існує комплекс з трипротонованим аніоном hedp— FeH_3L , максимальне накопичення якого в еквімолярній системі відбувається при $\text{pH} \sim 4.0$. Причому при pH 4.0—4.5 комплекс FeH_3L знаходиться в осаді внаслідок його поганої розчинності. Для системи 1:2 утворення осаду не відбувається, що, вірогідно, пов'язано з утворенням дикомплексу $\text{Fe}(\text{H}_3\text{L})_2$.

Зі збільшенням pH хід залежності $D \rightarrow \text{pH}$ для систем 1:1 та 1:2 змінюється по-різному. При еквімолярному співвідношенні компонентів в області pH 3.5—8.0 значення D монотонно зростає, що може бути пов'язано з утворенням менш протонуваних комплексів з більш протонуваних форм. Різний градієнт нахилу кривої $D \rightarrow \text{pH}$ вказує на можливість утворення комплексів, які містять у внутрішній координаційній сфері однаково протонувани аніони hedp, але відрізняються своїм складом, тобто при цих pH можливе співіснування мономерних та димерних комплексів FeH_2L та $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L})_2$ або $\text{Fe}_2(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{L})$. При $\text{pH} > 6.0$ значення D утворюють ділянку з однаковим градієнтом нахилу, що пов'язано з накопиченням комплексу FeHL .

Для системи Fe(II)—hedp (1:2) при pH 3.0—5.0 значення оптичної густини поступово зменшуються, що свідчить про утворення стійкого комплексу $\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})_2$, який існує в досить широкій області pH. При $\text{pH} > 5.0$ значення оптичної густини збільшуються, що пов'язано з утворенням комплексів з HL-аніоном hedp, а також зі структурною перебудовою в комплексах за рахунок координації центрального атома з гідроксогрупою комплексону.

Математична обробка залежності D від pH

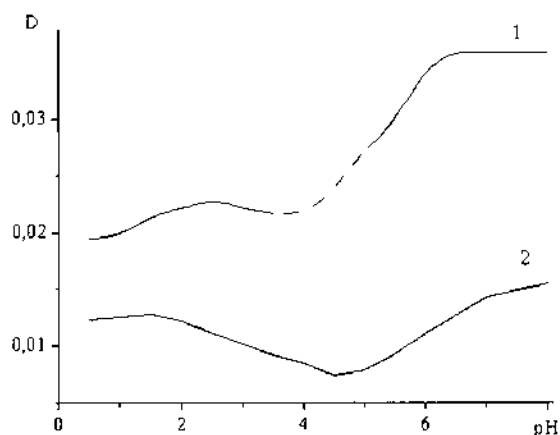


Рис. 2. Залежність оптичної густини від pH у системі Fe(II)—hedp 1:1 (1); 1:2 (2). $C_{\text{Fe(II)}} = 10^{-2}$ моль/л.

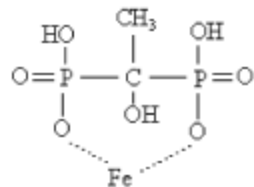
Константи стійкості для системи Fe (II)—hedp

Форма комплексу*	lgK _{ст}		Літературні дані [7]
	1:1	1:2	
FeH ₃ L	2.93	2.98	—
FeH ₂ L	5.27	4.85	5.3
FeHL	9.28	9.37	9.1
Fe ₂ (H ₃ L)(H ₂ L)	6.15	—	—
Fe ₂ (H ₂ L)(HL)	15.14	—	—
Fe ₂ (H ₂ L) ₂	7.16	—	—
Fe ₂ (HL) ₂	16.73	—	—
Fe(H ₃ L) ₂	—	7.52	—
Fe(H ₂ L) ₂	—	9.78	—
Fe(HL) ₂	—	26.11	—
Fe(H ₃ L)(H ₂ L)	—	14.25	—
Fe(H ₂ L)(HL)	—	25.07	—

* Формальні заряди комплексних йонів опущені.

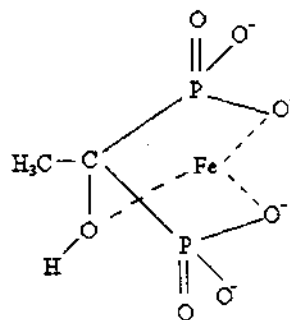
для обох систем дозволила визначити склад комплексів, які утворюються в досліджуваних системах, а також розрахувати їх константи стійкості (таблиця).

Як видно з таблиці, в ряду Fe(H₃L)_n → Fe(H₂L)_n → Fe(HL)_n (n = 1, 2) значення констант стійкості закономірно збільшуються, що пов'язано з послідовним відщепленням протонів від фосфонових груп hedp і утворенням координаційного зв'язку йона Fe (II) з атомами кисню PO₃⁻-груп. Різниця в константах стійкості ΔlgK_{ст} = lgK₂ – lgK₁ = 2.34 і ΔlgK_{ст} = lgK₉ – lgK₈ = 2.26 приблизно однакові і відповідають другій константі дисоціації комплексону (pK₂ = 2.47 [8]). Це однозначно вказує на те, що в комплексах з три- і дипротонованими аніонами ліганду йон Fe (II) утворює стійкий шестичленний цикл з атомом кисню дисоційованих фосфонових груп:



При утворенні монопротонованого комплексу значення lgK_{ст} збільшується, однак ΔlgK₃₋₂ = 4.01 значно нижче третьої і четвертої констант дисоціації hedp (pK₃ = 7.28; pK₄ = 10.29). Тому в комплексі FeHL фосфонові групи являються дисоційованими, однак утворення зв'язку центрально-

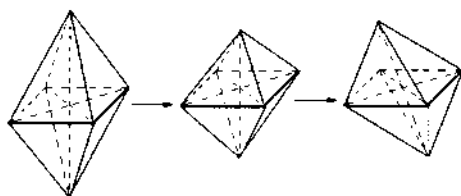
го атома з ними не відбувається в силу стеричних обмежень і просторової конфігурації комплексона. Збільшення стійкості комплексу, ймовірно, пов'язане з утворенням зв'язку йона Fe (II) з атомом кисню спиртової групи hedp і утворенням п'яти-



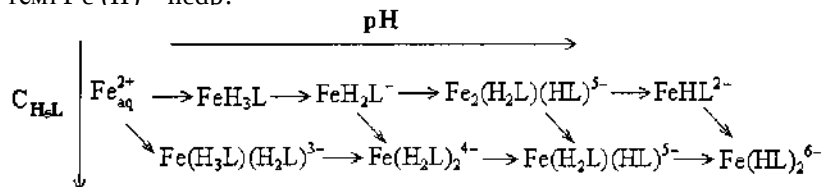
Для димерів Fe₂(H₃L)(H₂L) → Fe₂(H₂L)₂ → Fe₂(H₂L)(HL) → Fe₂(HL)₂ зберігається такий же порядок зміни в константах стійкості: ΔlgK_{ст} 1.01 (5;4), 7.98 (6;5), 1.59 (7;6). Стабілізація димерних комплексів з ди- і монопротонованими аніонами ліганду в порівнянні з комплексом Fe₂(H₂L)₂, вірогідно, пов'язана з утворенням зв'язку центрального атома з гідроксогрупою hedp і структурними перегрупуваннями в координаційному поліедрі. Величини lgK_{ст} димерних комплексів менші, ніж 2lgK_{ст} відповідних їм мономерів. Таким чином, у димерних комплексах Fe₂(H_nL)₂ (n = 2; 1) збільшення числа зв'язків проходить без утворення додаткових хелатних циклів. Значення ΔlgK = =lg(K_{димеру}/K_{мономеру}²), які можна розглядати як константи димерізації для кожної пари FeH_nL ↔ Fe₂(H_nL)₂, близькі за величинами: 0.68 (5;2) і 0.90 (10;3). Враховуючи даний факт, можна припустити, що структурні переходи мономер → димер однакові.

У вищих комплексах lgK_{ст} різко збільшується в порівнянні з монокомплексамі, при цьому різниця в значеннях констант стійкості Fe(H₂L)₂ ↔ Fe(H₂L)(HL) і Fe(H₂L)₂ ↔ Fe(HL)₂ (ΔlgK₁₀₋₉ = 16.33; ΔlgK₁₂₋₉ = 15.29) значно вище, ніж для відповідних еквімолярних сполук, що можна пояснити двома причинами. По-перше, в комплексах 1:2 з HL-аніонами hedp йон Fe (II) координує по два атоми кисню фосфонових груп від двох молекул ліганду з утворенням двох шестичленних циклів; а, по-друге, за рахунок конформаційних перегрупувань у комплексах (вплив стеричних факторів і утворення додаткових хелатних циклів). Вірогідно, що у комплексах Fe(H₂L)(HL) і Fe(HL)₂ відбувається утворення чотирьох додаткових п'ятичленних циклів (по два від кожного ліганду) за рахунок взаємодії йона Fe (II) з атомом кисню

Враховуючи специфіку просторової будови молекули hedp , зумовлену особливостями розташування фосфонових груп [8], можна припустити, що молекула hedp розміститься в октаедричному полі Fe^{2+} таким чином, щоб фосфонові групи знаходилися в екваторіальному положенні, а місця в аксіальних положеннях займуть гідроксогрупи. Слід зазначити, що при цьому можливе скорочення відстані по осі октаедра між його вершинами і, внаслідок жорсткості структури hedp , — тригональне викривлення координаційного поліедру:



Аналізуючи одержані дані, можна запропонувати наступну схему комплексоутворення в системі Fe (II)—hedp:



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

РЕЗЮМЕ. Методом электронной спектроскопии исследовано комплексообразование железа (II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (hedp) с соотношением компонентов 1:1, 1:2, $C_{\text{Fe(II)}} = 10^{-2}$ моль/л (pH 0.5—8.0). По результатам исследования комплексообразования в системе в зависимости от pH раствора установлено образование комплексных форм различного протонного состава, рассчитаны константы устойчивости образованных комплексов. Показано, что в высших комплексах $\text{Fe}(\text{H}_n\text{L})_2$ ($n = 3-1$) резкое увеличение констант устойчивости в сравнении с монокомплексами FeH_nL связано с образованием дополнительных хелатных циклов за счет образования связи иона железа (II) как с депротонированными фосфоновыми группами, так и с атомами кислорода гидроксогрупп обеих молекул лиганда.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты. -М.: Химия, 1988.
2. Stresing V., Daubine F., Benzaid I. et al. // Cancer Letters. -2007. -257, № 1. -Р. 16—35.
3. Kang G.S., Li Q., Chen H., Costa M. // Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis 2006. -610, № 1-2. -Р. 48—55.
4. Кабачник М.И., Дятлова Н.М. Фосфорсодержащие комплексоны. -М.: Знание, 1989.
5. Кабачник М.И., Ластовский Р.П., Медведь Т.Я. и др. // Докл. АН СССР. -1967. -177, № 3. -С. 582—585.
6. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексобразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
7. Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. -London, Oxford, 1971.
8. Костромина Н.А., Трачевский В.В., Третьякова И.Н., Варзакья И.В. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 7. -С. 679—683.

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 2008. Т. 74, № 12

Н.В. Файдюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук

ПОВЕДІНКА ТРИФТОРИДУ ЛАНТАНУ В РОЗПЛАВАХ ФТОРИДІВ НАТРІЮ, ЛІТІЮ ТА ЦИРКОНІЮ

Диференційно-термічним (ДТА) та рентгенофазовим (РФА) методами аналізу, а також ІЧ-спектроскопії досліджено хімічну поведінку трифториду лантану в бінарних системах складу (% мол.) NaF(0.39)—LiF(0.61) та LiF(0.50)—ZrF₄(0.50). Встановлено, що із збільшенням концентрації LaF₃ температура плавлення досліджуваної суміші підвищується і наближається до температури плавлення чистого трифториду РЗЕ. Виявлено утворення сполуки складу NaLaF₄. Фторид літію з трифторидом лантану не взаємодіє. Встановлено, що суміш складу (% мол.): NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF₃(0.15) відповідає евтектиці і має температуру плавлення приблизно 580—590 °С, що узгоджується з результатами модельних розрахунків.

Широке використання сполук рідкісноземельних металів (РЗЕ) у таких галузях промисловості, як хімічний, металургійний, атомний, оптичний [1], обумовлює інтерес науковців до більш загального дослідження фізико-хімічних перетворень у багатокомпонентних системах. На теперішній час найбільш вивченими є хлоридні, бромідні системи [2—4], тоді як інформація про фторидні суміші вкрай обмежена. Не досліджені фазові перетворення в три- та чотирьохкомпонентних системах, які б стали, наприклад, у нагоді при моделюванні поведінки продуктів ядерних реакцій в розплавлено-сольових паливних композиціях ядерних реакторів нового покоління [5], не вивчено утворення сполук нижчих ступенів окиснення, їх вплив на фізико-хімічні властивості матеріалів на їх основі тощо. Зважаючи на це, вивчення хімічної поведінки фторидів рідкісноземельних металів у багатокомпонентних системах є актуальною та прикладною задачею сьогодення.

Раніше [6] було показано, що наявність у суміші NaF—LiF до 50 % мас. трифториду лантану зменшує температуру плавлення до 625 °С, тоді як збільшення концентрації LaF₃ до 70—75 % мол. приводить до підвищення температури плавлення, що наближається до температури плавлення LaF₃. Виявлено, що при збільшенні тривалості витримки до 20—25 год при температурі 1000 °С у суміші складу (% мол.) NaF—LiF—LaF₃ (70—75) спостерігається утворення білих кристалів, які за результатами рентгенофазового аналізу відповідають сполуці NaLaF₄ [7].

У даному повідомленні приведені результати досліджень хімічної поведінки трифториду лантану в розплаві фторидів натрію, літію та цирконію.

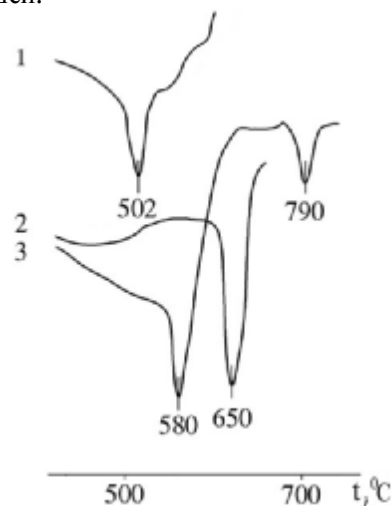
Взаємодію в системі NaF—LiF—LaF₃ досліджували методом диференціально-термічного аналізу на дериватографі Q-1500 в атмосфері аргону.

© Н.В. Файдюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук, 2008

Швидкість нагрівання досліджуваних зразків складала 5—10 град/хв. Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_α-випромінюванням методом порошку. В дослідженнях використовували відповідні реактиви кваліфікації ч.д.а., х.ч.

Синтез досліджуваних зразків проводили в корундових чи скловуглецевих тиглях в атмосфері аргону, температура експерименту не перевищувала 700—980 °С. Відпал зразків масою 0.5—0.6 г здійснювали в інтервалі температур 625—650 °С протягом 5—10 год.

Хімічну поведінку трифториду лантану в розплаві фторидів лужних металів та цирконію вивчали на фоні попередньо приготовлених сумішей (% мол.) NaF(0.39)—LiF(0.61), температура плавлення якої складала 650 °С [8], LiF(0.50)—ZrF₄(0.50) — 502 °С [9] (рисунок), чи попередньо зневоднених вихідних компонентів досліджуваних сумішей.



Криві нагрівання сумішей (% мол.): 1 — LiF(50)—ZrF₄(50); 2 — NaF(39)—LiF(61); 3 — NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF₃(0.15).

Т а б л и ц я 1

Результати рентгенофазового аналізу досліджуваних сумішей (% мол.)

NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF ₃ (0.15)			LiF—ZrF ₄ —LaF ₃ (C _{LaF₃} =0.05)			
Експериментальні дані	Літературні дані [10]		Експериментальні дані	Літературні дані [10]		
	LiF	NaLaF ₄		ZrF ₄	Li ₂ ZrF ₆	LaZrF ₇
5.36 (66)	—	5.37 (65)	6.08 (12)	6.09 (25)	—	—
3.10 (100)	—	3.10 (100)	4.65 (26)	—	4.63 (25)	—
2.67 (12)	—	2.68 (16)	4.31 (100)	—	4.30 (100)	—
2.40 (14)	—	2.40 (20)	3.95 (20)	—	—	3.95 (40)
2.32 (25)	2.32 (95)	—	3.90 (23)	3.88 (100)	—	—
2.19 (52)	—	2.19 (90)	3.45 (17)	3.43 (100)	—	3.45 (71)
2.02 (18)	2.01 (100)	2.02 (16)	3.26 (55)	3.27 (50)	—	—
1.90 (12)	—	1.91 (16)	3.15 (69)	—	3.15 (100)	—
1.78 (44)	—	1.78 (80)	3.08 (10)	3.10 (30)	—	—
1.63 (10)	—	1.62 (16)	2.48 (10)	2.48 (5)	2.48 (15)	2.49 (72)
1.54 (9)	—	1.54 (12)	2.19 (45)	—	2.18 (60)	—
1.42 (7)	1.42 (48)	—	2.15 (18)	2.14 (5)	2.15 (20)	—
1.38 (9)	—	1.38 (20)	2.06 (16)	—	—	2.05 (15)
1.16 (11)	1.16 (11)	—	2.04 (19)	—	2.04 (20)	2.04 (65)
			1.95 (23)	1.96 (25)	1.94 (25)	—
			1.92 (15)	1.93 (25)	—	—
			1.90 (16)	1.91 (50)	—	—
			1.70 (35)	—	1.70 (30)	—
			1.63 (16)	—	1.63 (16)	—
			1.58 (12)	—	1.58 (10)	—
			1.53 (19)	—	1.54 (10)	—
			1.46 (8)	—	—	1.46 (18)

На кривих нагрівання досліджуваних зразків системи NaF—LiF—LaF₃, в яких концентрація трифториду лантану становила від 10 до 70 % мол., в інтервалі температур 570—800 °С реєстрували ендоефект плавлення вихідної суміші та ендоефект, який, очевидно, вказує на температурну область стійкості сполуки NaLaF₄. Помічено, що температура даних термoeфектів зростає із збільшенням концентрації трифториду лантану в системі і наближається до температури плавлення LaF₃.

РФА продуктів взаємодії показав (табл. 1), що основними компонентами досліджуваних зразків є сполука, що відповідає формулі NaLaF₄ з параметрами кристалічної ґратки $a=6.181$, $c=9.54$ Å, що добре узгоджується з літературними даними [10] та фторид літію, що не реагує з LaF₃. Порівняння результатів аналізу зразків з різним вмістом трифториду рідкісноземельного металу підтверджує висунуті нами раніше припущення про те, що температура плавлення сумішей, кон-

центрація трифториду РЗЕ в яких становила близько 70—75 % мол., наближається до температури плавлення чистого LaF₃.

Заміна катіону натрію на цирконій не впливає на хімічні перетворення в досліджуваних системах, що підтверджується результатами РФА зразків системи LiF—ZrF₄—LaF₃ (табл. 1). Фторид лантану утворює складні сполуки лише з тетрафторидом цирконію. Таку хімічну інертність фториду літію по відношенню до трифториду РЗЕ можна пояснити тим, що катіон літію серед лужних металів має найменший радіус, а значить, найбільшу поляризовуючу здатність. Дана обставина не сприяє формуванню комплексних аніонів [LnF₄][−]. На рентгенограмах продуктів взаємодії, окрім вихідних реагентів, також ідентифіковано сполуки змінного складу Li₂ZrF₆, Li₃ZrF₇, LaZrF₇. На основі літературних [3, 11] та отриманих експериментальних даних було теоретично розраховано можливий склад та температуру плавлен-

ня потрібної евтектичної суміші NaF—LiF—LaF₃. Методом ДТА встановлено (табл. 2), що суміш складу (% мол.) NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF₃(0.15) має температуру плавлення приблизно 580—590 °С. Основними складовими цієї суміші є фторид літію та NaLaF₄. На кривих нагрівання (охолодження), в області температур 580—600 °С реєстрували ендоефекти плавлення (кристалізації) досліджуваної суміші та термoeфекти, що пов'язані з фазовими переходами сполуки NaLaF₄, які спостерігаються при температурі 785—800 °С (рисунк, крива 3).

Т а б л и ц я 2

Результати ДТА системи NaF—LiF—LaF₃

Досліджувані розрізи (% мол.)			t, °C
NaF	LiF	LaF ₃	
0.73	0.00	0.27	740
0.64	0.10	0.26	630
0.50	0.25	0.25	610
0.45	0.35	0.20	600
0.42	0.43	0.15	580
0.36	0.44	0.20	600
0.27	0.50	0.23	610
0.20	0.60	0.20	630
0.08	0.70	0.22	650
0.00	0.79	0.21	770

Таким чином, у ході виконаних експериментальних досліджень поведінки трифториду лантану в розплаві фторидів натрію, літію та цирконію встановлено, що в дослідженому концентраційному інтервалі фториду РЗЕ основними сполуками є NaLaF₄ та LiF. Встановлено, що із збільшенням концентрації LaF₃ температура плавлення досліджуваної суміші підвищується і наближається до температури плавлення чистого трифториду РЗЕ. Експериментально підтверджено, що суміш складу (% мол.) NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF₃(0.15) має температуру плавлення приблизно 580—590 °С, що відповідає виконаним теоретичним розрахункам складу потрібної евтектичної точки.

РЕЗЮМЕ. Дифференціально-термічним (ДТА) і рентгенофазовим (РФА) методами аналізу, а також

ИК-спектроскопії досліджено хімічне поведіння трифториду лантану в бінарних системах складу (% мол.) NaF(0.39)—LiF(0.61) і LiF(0.50)—ZrF₄(0.50). Установлено, що з увеличением концентрації LaF₃ температура плавлення суміші зростає і наближається до температури плавлення чистого трифториду РЗЕ. Зафіксовано утворення сполуки складу NaLaF₄. Фторид літію з трифторидом лантану не взаємодіє. Установлено, що суміш складу (% мол.) NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF₃(0.15) відповідає евтектиці і має температуру плавлення приблизно 580—590 °С, яка відповідає результатам модельних розрахунків.

SUMMARY. The chemical behavior of lanthanum trifluoride in binary systems of the compositions (% mol.): NaF(0.39)—LiF(0.61) and LiF(0.50)—ZrF₄(0.50) has been studied by differential thermal (DTA) and X-ray phase analysis (XPA), and IR spectroscopy. It has been found that the melting temperature of mixture increases with increasing LaF₃ concentration and approaches the melting temperature of pure RE trifluoride. The formation of NaLaF₄ compound has been established. Lithium fluoride does not interact with lanthanum trifluoride. It has been found that the mixture of the composition (% mol.) NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF₃(0.15) corresponds of eutectic and has a melting temperature of ~580—590 °C, which agrees with the results of model calculation.

1. Халиев В.Д., Богданов В.Л. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И.Менделеева. -1991. -36, № 5. -С. 81—90.
2. Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Еремін О.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2007. -52, № 6. -С. 999—1004.
3. Федоров П.П. // Там же. -1999. -44, № 11. -С. 1792—1818.
4. Коренев Ю.М., Антипов П.И., Новоселова А.В. // Там же. -1980. -25, № 5. -С. 1255—1260.
5. Bowman C.D. // Proceed. III Intern. Conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. -Praha, June 7—11, 1999.
6. Савчук Р.М., Нагорний П.Г., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 10. -С. 69—73.
7. Файдюк Н.В., Савчук Р.М., Омельчук А.О. // Там же. -2007. -73, № 5. -С. 16—19.
8. Бергман А.Г., Дергунов Е.П. // Докл. АН СССР. -1941. -31. -С. 752—753.
9. Диаграммы плавокости солевых систем / Под. ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. -М.: Изд-во Металлургия, 1977. -Т. II.
10. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. // Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
11. Van der Meer J.P.M., Konings R.J.M., Jacobs M.H.G., Oonk H.A.J. // J. Nuclear Materials. -2004. -335. -Р. 345—352.

М.Е. Шаранда, С.В. Прудиус, В.В. Брей

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ЭТИЛАЦЕТАТА ИЗ ЭТАНОЛА
НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{Cu/ZnO—ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$**

Изучен прямой синтез этилацетата из этанола на катализаторе $\text{Cu/ZnO—ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием меди. Найдено, что оптимальное содержание меди в катализаторе составляет 50—45 % моль. Показано, что получение этилацетата с высокой селективностью (99 %) и производительностью (9 ммоль/г_{кат}ч) достигается в условиях, при которых на катализаторе не создается избыток ацетальдегида, а конверсия этанола находится на уровне 10—15 % ниже равновесного значения.

Прямой синтез этилацетата из этанола на промотированном окисью тория медном катализаторе был реализован Долговым с сотрудниками еще в первой половине XX века [1, 2] и представляет несомненный интерес в наши дни. Последним достижением в этом направлении является разработка японскими учеными [3—5] эффективного бифункционального катализатора $12\text{Cu/ZnO—2ZrO}_2\text{—2Al}_2\text{O}_3$, на котором при 50 %-й конверсии спирта достигается высокая селективность по этилацетату (93 %). Цель данной работы — повышение конверсии спирта и селективности по этилацетату путем снижения содержания меди в катализаторах.

Смешанные катализаторы $\text{Cu/ZnO—ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ были приготовлены методом соосаждения гидроксидов из нитратов соответствующих металлов с последующим кальцинированием, как и в работе [3]. А именно, рассчитанное количество $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.81\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде и при перемешивании добавляли стехиометрическое количество раствора 3N NaOH до полного выпадения осадка гидроксидов металлов. После старения осадка в течение 20 ч при комнатной температуре его промывали водой и фильтровали. Полученный гель экструдировали, а затем высушивали при 120 °С. Высушенные гранулы прокаливали и измельчали, отбирая фракцию 0.5—2 мм. Поскольку в синтезированных образцах изменялось только мольное содержание меди, а мольное соотношение оксидов цинка, циркония и алюминия оставалось постоянным ($\text{ZnO} : \text{ZrO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2:2$), образцы обозначали как 12Cu/, 8Cu/, 6Cu/ и 3Cu/, где цифра означает мольное отношение меди. Этанол после двукратного обезвоживания над цеолитом был перегнан.

Дифрактограммы исследуемых образцов записывали на дифрактометре ДРОН-4-07 с фокусировкой рентгеновского пучка по Брэггу—Брентано, в излучении CuK_α и с Ni-фильтром в отраженном

пучке. Параметры пористой структуры образцов определяли стандартным методом низкотемпературной адсорбции—десорбции азота (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser).

Катализатор (3 см³) загружали в проточный стальной реактор, оборудованный термостатом и вентилями для регулирования газовых потоков. Предварительное восстановление CuO проводили в потоке (60 мл/мин) смеси $\text{H}_2 : \text{Ar} = 1:9$ при 175 °С [4] и давлении 0.12 МПа в течение 2.5 ч. Подачу этанола в реактор в пределах 1.2—25 мл/ч регулировали с помощью насоса Water Systems model 590. Свободный объем над катализатором (~5 см³), заполненный кварцем (1—3 мм), служил в качестве испарителя для этанола. Реакцию проводили при давлении 0.1—1.1 МПа и температурах 220—260 °С в потоке аргона. Продукты реакции конденсировали в приемнике при –50 °С. Давление в реакторе поддерживали газом-носителем (Ar), скорость подачи которого варьировали при изменении потока этанола и, следовательно, выделения водорода как одного из продуктов реакции. Суммарную объемную скорость аргона и водорода контролировали ротаметром на выходе из установки. Для определения состава продуктов реакции применяли газовый хроматограф Chrom-5 с капиллярной колонкой (50 м) и пламенно-ионизационным детектором.

На рис. 1 представлены дифрактограммы катализаторов 12Cu/ и 6Cu/. Пики на рентгенограммах изучаемых катализаторов относятся к кристаллической фазе CuO [6]. Кристаллические фазы оксидов Al, Zr, Zn не были обнаружены ни в одном образце.

Типичная для изучаемых катализаторов изотерма адсорбции—десорбции азота на примере образца 6Cu/ представлена на рис. 2. Распределение пор по радиусам характеризуется узким пиком при 2 нм и широким распределением в об-

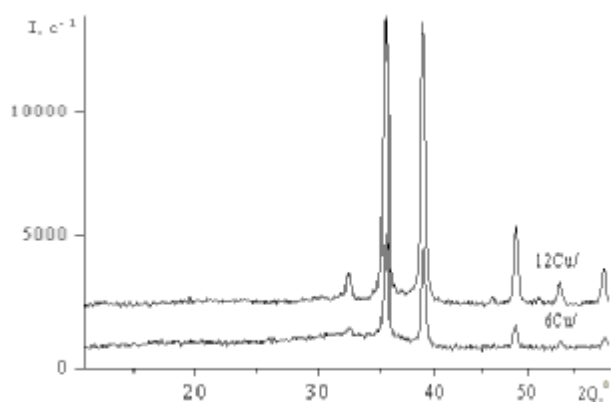


Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов 6Cu/ и 12Cu/, кальцинированных при 350 °С.

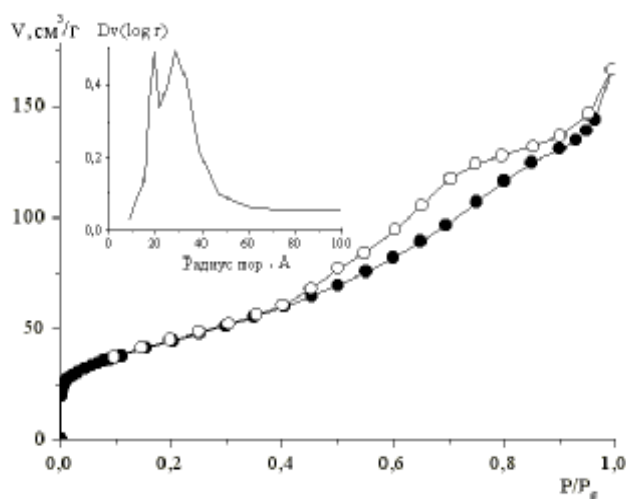


Рис. 2. Изотерма адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для образца 6Cu/.

ласти 2—5 нм, что свидетельствует о бипористой структуре полученного образца.

В табл. 1 приведены текстурные параметры катализаторов Cu/ZnO—ZrO₂—Al₂O₃ с различным

Т а б л и ц а 1

Текстурные параметры катализаторов Cu/ZnO—2ZrO₂—2Al₂O₃ с различным содержанием меди (T_{отж} = 350 °С, 3ч)

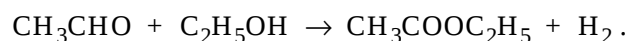
Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Радиус пор (ВН)	Средний радиус пор
			нм	
12Cu/	70	0.16	0.4	6.7
8Cu/	220	0.29	1.9	2.9
6Cu/	180	0.26	1.9	3.2
3Cu/	170	0.21	2.8	2.9

содержанием меди. Средний радиус пор составляет около 3 нм для систем с содержанием меди от 3 до 8 атомов, что дает основание отнести их к мезопористым оксидам.

Двухстадийный механизм изучаемого процесса, по данным [5], включает дегидрирование спирта до альдегида на активных центрах меди:



с последующим взаимодействием альдегида со спиртом на основных центрах оксидов:



Согласно термодинамическому расчету равновесной смеси этанол—ацетальдегид (АА)—этилацетат (ЭА)—водород по программе SATRAPIS, содержание этилацетата при 200—250 °С может достигать 25 % мол., что соответствует 50 %-й конверсии спирта (рис. 3). Повышение давления расширяет температурный диапазон образования этилацетата (рис. 3).

Экспериментальные данные по превращению этанола на различных катализаторах представлены в табл. 2. Основным продуктом реакции яв-

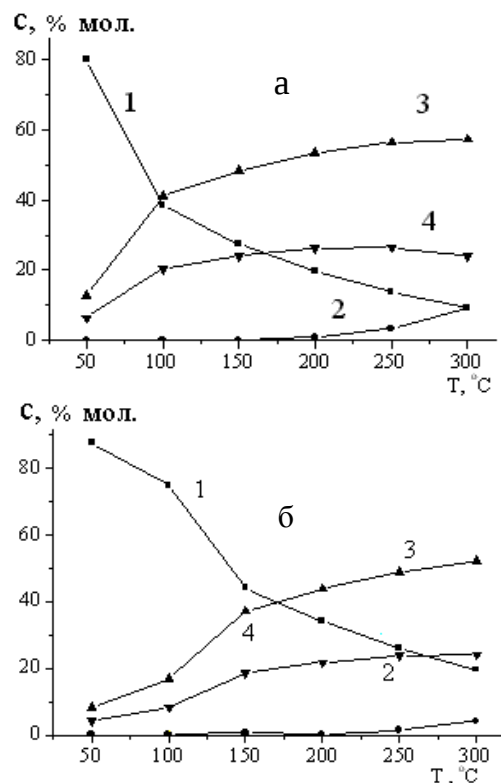


Рис. 3. Равновесный состав продуктов в системе этанол—ацетальдегид—этилацетат—водород при различных температурах и давлении 0.1 (а) и 0.5 МПа (б): 1 — C₂H₅OH; 2 — CH₃CHO; 3 — H₂; 4 — CH₃COOC₂H₅.

Т а б л и ц а 2

Состав продуктов, конверсия и селективность на катализаторе Cu/ZnO—2ZrO₂—2Al₂O₃ с различным содержанием меди

Катализатор	T, °C	P, атм.	Нагрузка, ммоль/г·ч	Конверсия, %	Селективность по ЭА, %	Состав продуктов реакции, % вес.				Производительность по ЭА, ммоль/г·ч
						Этанол	ЭА	АА	Другие	
12Cu/	220	5	20	37	93	64.1	33.4	0	2.5	3.4
	220	10	40	32	95	69.1	29.3	0	1.6	6.0
	240	5	10	55	78	46.1	42.1	5.9	5.9	2.3
	240	5	20	51	71	50.2	35.3	8.9	5.6	3.6
	240	5	30	48	71	52.9	33.3	9.2	4.6	4.9
	240	5	40	45	71	55.6	31.4	9.8	3.2	6.4
	260	5	20	54	81	47.3	42.7	3.1	6.9	4.4
8Cu/	220	1	30.3	22	99	79.3	28.4	0.3	0	3.3
	220	5	20.5	19	>99	81.7	18.3	<0.05	0	2.0
	240	1	20.5	50	98	50.7	48.4	0.9	0	5.1
	240	5	10	54	>99	47.2	52.8	0.1	0	2.8
	240	5	20.2	45	>99	59.2	40.8	<0.05	0	4.6
	240	5	30	40	>99	62.4	37.6	<0.05	0	6.1
	240	5	40	38	>99	67.8	32.1	0.1	0	7.6
	240	11	20.5	32	99	68.4	31.6	<0.05	0	3.3
	260	5	20.5	56	>99	44.9	54.8	0.3	0	4.6
	260	5	30.3	52	99	49.5	50.1	0.4	0	4.6
6Cu/	220	1	30.1	23	99	79.5	20.3	0.2	0	3.4
	240	1	20.5	51	97	50.0	48.6	1.2	0.2	5.1
	240	5	10	56	>99	45.0	55.0	0.05	0	2.8
	240	5	19	54	>99	47.1	52.9	<0.05	0	5.1
	240	5	30	46	>99	55.1	44.7	0.2	0	6.9
	240	5	40	42	99	58.0	41.6	0.4	0	8.3
	240	11	20.5	33	>99	68.3	31.6	<0.05	0	3.4
	260	5	20.5	65	>99	33.1	66.7	0.1	0.1	6.7
	260	5	30.1	62	>99	37.6	62.2	0.2	0	9.1
	260	5	30.9	49	>99	52.0	48.0	0	0	7.6
3Cu/	220	5	20.6	17	>99	83.9	16.1	0	0	1.8
	240	1	30.9	24	92	78.7	21.4	1.9	0	3.4
	240	5	10.3	39	>99	65.4	34.6	0	0	2.0
	240	5	20.6	32	>99	68.8	31.2	0	0	3.3
	240	5	30.6	30	>99	71.1	28.8	0.1	0	4.6
	260	5	20.6	50	>99	51.1	48.9	0	0	5.2
	260	5	30.9	49	>99	52.0	48.0	0	0	7.6

ляется этилацетат. Содержание побочных продуктов зависит от состава катализатора. На катализаторах 8Cu/, 6Cu/ и 3Cu/ единственным побочным продуктом в большинстве режимов был ацетальдегид, содержание которого не превышало одного процента. До 240 °C и при малых давлениях кетоны присутствовали в продуктах реакции в незначительном количестве (табл. 2). Содержание кетонов (преимущественно ацетон и метилэтилке-

тон) резко возрастало при температурах выше 280 °C, что вполне согласуется с температурной схемой превращения спиртов в сложные эфиры и кетоны [1].

Следует сказать, что на оптимальном, по мнению авторов [3—5], катализаторе 12Cu/ наивысшая селективность по ЭА составляла 96 % мол. при следующих условиях: температура реакции 220 °C, давление 1.0 МПа и нагрузка на катализатор

41 ммоль $C_2H_5OH/(г_{кат}ч)$ с выходом 8 ммоль ЭА/ $(г_{кат}ч)$ при 39 %-й конверсии спирта [4]. На нашей установке при таких же условиях проведения эксперимента на синтезированном катализаторе 12Cu/ была достигнута селективность 95 % мол. и производительность 6 ммоль ЭА/ $(г_{кат}ч)$ при конверсии спирта на уровне 32 %, что в целом согласуется с данными работы [4].

Однако, как показывает анализ полученных результатов (табл. 2, рис. 4, 5), при снижении содержания меди в катализаторах их активность находится на достаточно высоком уровне, а се-

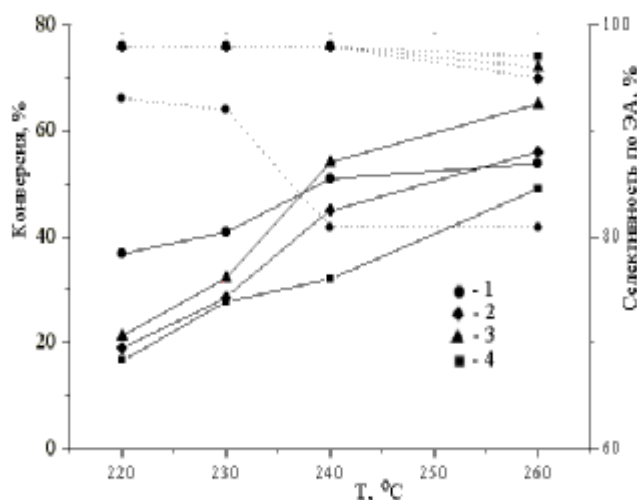


Рис. 4. Зависимости конверсии этанола (—) и селективности (---) по этилацетату от температуры на катализаторах 12Cu/ (1), 8Cu/ (2), 6Cu/ (3) и 3Cu/ (4) (нагрузка 20 ммоль/ $г_{кат}ч$, $P = 0.5$ МПа).

лективность по ЭА возрастает. Так, на катализаторах 8Cu/, 6Cu/ и 3Cu/, которые обладают хорошо развитой пористой структурой, конверсия спирта достигает 50–60 % при 240 °C и 0.5 МПа, а содержание ацетальдегида остается на уровне 0.1 %.

Можно выделить следующие закономерности для этой реакции. Конверсия этанола уменьшается при снижении температуры реакции (рис. 4), повышении давления (табл. 2) и нагрузки на катализатор (рис. 5). Содержание ацетальдегида возрастает при повышении температуры и снижении давления (табл. 2). Это в целом согласуется с данными термодинамических расчетов (рис. 3) и с ранее установленными закономерностями [3–5]. Интересно, что содержание ацетальдегида в зависимости от нагрузки на катализатор имеет мини-

мум в области средних нагрузок — 20 ммоль/ $(г_{кат}ч)$ (табл. 2).

Максимальная селективность по ЭА на всех катализаторах наблюдалась при 220 °C, однако при этой температуре конверсия спирта на катализаторах с меньшим содержанием меди заметно снижается (рис. 4). Менее чувствительным к температуре является катализатор 12Cu/: при 220 °C конверсия спирта на нем составила 37 %, а селективность — 93 %. При тех же условиях конверсия на катализаторах 3Cu/, 6Cu/, 8Cu/ составляет около 20 %, но селективность гораздо выше — 98 %. Важно, что высокая селективность на этих катализаторах сохраняется при повышении температуры до 240 °C, тогда как на катализаторе 12Cu/ селективность при этом резко снижается (рис. 4). Поэтому нам удалось на катализаторе 6Cu/ получить более высокую производительность по ЭА в сравнении с данными работы [4]. А именно, 9.1 ммоль ЭА/ $(г_{кат}ч)$ с конверсией этанола 62 % при 260 °C, 0.5 МПа и нагрузке 30 ммоль/ $(г_{кат}ч)$.

Следует отметить необычно высокую стойкость изучаемых катализаторов по отношению к нагрузке на катализатор. Так, при увеличении нагрузки в 4 раза (от 10 до 40 ммоль $C_2H_5OH/(г_{кат}ч)$) конверсия спирта снижается только на 10 % (рис. 5). Катализатор 6Cu/ показывал 20 %-ю конверсию при нагрузке в 160 ммоль/ $(г_{кат}ч)$. Также катализаторы сохраняли стабильность работы по крайней мере в течение 50 ч и выдерживали многократные циклы нагревания–охлаждения в токе аргона, при этом требовалось обычно 2–3 ч для выхода их на стабильный режим. Образцы с меньшим содер-

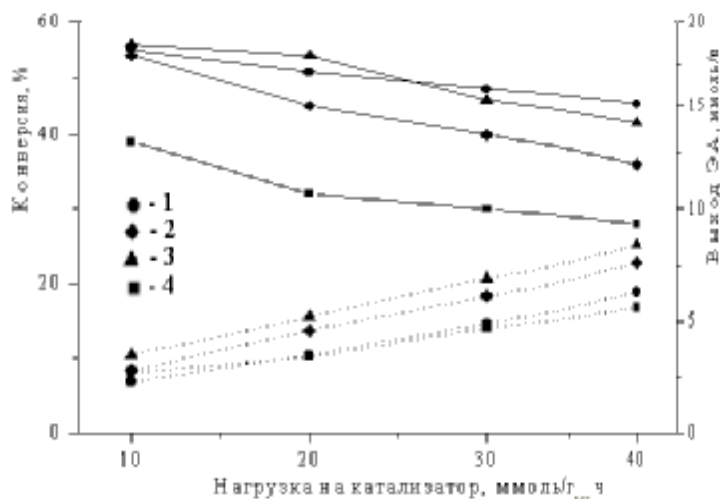


Рис. 5. Зависимости конверсии этанола (—) и производительности по этилацетату (---) от нагрузки на катализаторы 12Cu/ (1), 8Cu/ (2), 6Cu/ (3) и 3Cu/ (4) (240 °C, 0.5 МПа).

жанием меди характеризуются большей механической прочностью в сравнении с $12\text{Cu}/\text{ZnO}-2\text{ZrO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, уменьшение содержания меди в бифункциональных катализаторах $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ способствует сдвигу условий появления ацетальдегида в продуктах реакции в сторону более высоких температур и нагрузок на катализатор. Это позволяет повысить селективность и производительность по целевому продукту — этилацетату — за счет подавления процесса образования кетонов. Получение этилацетата с высокой производительностью и малым содержанием уксусного альдегида достигается в условиях, когда на катализаторе не создается избыток ацетальдегида, а конверсия этанола находится на уровне 10—15 % ниже равновесного значения.

РЕЗЮМЕ. Вивчено прямий синтез етилацетату з етанолу на каталізаторі $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ з різним вмістом міді. Знайдено, що оптимальний вміст міді в каталізаторі складає 50—45 % мол. Показано, що одержання етилацетату з високою селективністю (99 %) та продуктивністю (9 ммоль/г_{кат}·ч) досягається в умовах,

коли на каталізаторі не утворюється надлишок ацетальдегіду, а конверсія етанолу знаходиться на рівні 10—15 % нижче за рівноважне значення.

SUMMARY. Direct synthesis of ethylacetate from ethanol over a $\text{Cu}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst with different content of copper has been studied. The optimal Cu content in catalyst was found to be 50—45 % mol. High selectivity (99 %) and productivity (9 mmol/g_{cat}·h) of ethylacetate obtaining process was achieved when there was no excess of acetaldehyde formed on the catalyst, and the conversion of ethanol was 10—15 % below of equilibrium value.

1. Долгов Б.Н., Котон М.М., Лельчук С.Ш. // Журн. орган. химии. -1935. -5. -С. 1611—1615.
2. А.с № 92622 СССР. -Опубл. 1959.
3. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. // Appl. Catal. A: G. -2002. -237. -P. 53—61.
4. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. // J. Catal. -2002. -212. -P. 207—215.
5. Inui K., Kurabayashi T., Sato S., Ichikawa N. // J. Mol. Catal. A Chem. -2004. -216. -P. 147—156.
6. ICSD-International Center for diffraction data. -1990, Card N 72-0629.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 03.06.2008

УДК 547.722:544.3

В.В. Колесник, В.Н. Орлик, С.Ю. Олейник, А.В. Россоха

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДИОКСИНОВ *

Предложена методика расчета процесса образования диоксинов при обезвреживании хлорсодержащих органических отходов. На основе метода термодинамических функций получены зависимости для расчета констант равновесия реакций образования бензола и диоксинов, используемых в вычислительных экспериментах с целью получения исходных данных для проектирования установок обезвреживания.

При широко распространенном термическом обезвреживании и утилизации отходов различного происхождения существует угроза образования вторичных токсичных соединений, влияние которых на окружающую среду может превосходить вредное влияние исходных загрязнителей. Примером может быть образование диоксинов и фуранов при переработке отходов, содержащих хлор.

Стратегия термической обработки таких от-

ходов должна состоять в правильном подборе технологического режима, включая исходный состав и температуру теплоносителя, а также время пребывания продуктов переработки в реакционной зоне в зависимости от вида отходов. Создание соответствующих технологий и аппаратуры возможно только при наличии надежных данных, позволяющих с достаточной степенью точности моделировать процессы образования диоксинов и фу-

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований МОН Украины.

ранов при различных условиях.

Однако имеющиеся данные носят в основном описательный характер, иногда достаточный для принятия решений в ряде практических случаях, сопоставимых с теми, при которых были проведены эксперименты. В то же время для ситуаций, когда условия проведения того или иного процесса существенно отличаются от исследованных ранее, необходимо более детальное понимание процессов, приводящих к образованию указанных соединений [1—3].

Недостаток информации о процессах образования диоксинов и фуранов связан главным образом с трудностью и высокой стоимостью проведения необходимых натурных экспериментов. В качестве возможного выхода из сложившейся ситуации можно рассматривать процедуру получения необходимых данных с помощью вычислительных экспериментов. Первым шагом в этом направлении может быть использование программных комплексов, позволяющих с помощью термодинамических расчетов анализировать равновесное состояние реакций при различных условиях их проведения.

В рассматриваемом случае термодинамический анализ показал, что учет конденсированного углерода, который практически всегда образуется в процессах термической переработки отходов, приводит к тому, что диоксины и фураны не образуются при любом варьировании исходных расчетных параметров, что явно противоречит экспериментальным данным. Так, в литературе имеются данные о том, что присутствие конденсированного углерода (мелкодисперсных частиц сажи) не только не препятствует образованию диоксинов и фуранов, но и в некоторой степени катализирует данный процесс [4]. Для устранения указанного противоречия в работе [3] предлагается исключать конденсированный углерод при использовании программ термодинамического расчета высокотемпературных реакций путем директивного перевода всего углерода в газовую фазу.

На наш взгляд, более естественное решение этой проблемы может быть получено, если принять во внимание, что реальные процессы с участием газообразных компонентов и конденсированного углерода следует рассматривать как совокупность газофазных (гомогенных) реакций и гетерогенных реакций, протекающих на поверхности частиц. При этом тепло- и массообмен между этими группами реакций осуществляется через пограничный слой на границе раздела фаз за счет процессов теплопроводности, конвекции и диф-

фузии, скорость которых всегда остается конечной. Данное обстоятельство позволяет считать, что между гомогенными и гетерогенными реакциями существует своеобразный барьер, в силу чего расчет процессов в газовой фазе (не важно, термодинамический или с учетом кинетики) должен проводиться при условии отсутствия в ней углерода.

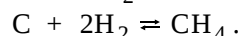
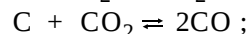
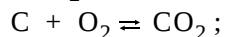
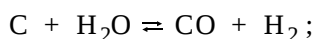
Другим следствием учета лимитирующего влияния пограничного слоя на скорости процессов тепло- и массообмена между фазами, а также инерционности процесса изменения температуры каждой из фаз является то, что результирующие скорости изменения параметров обеих фаз имеют конечные значения, даже если принято допущение о равновесном характере протекания всех реакций, учитываемых в каждой из фаз. В последнем случае можно говорить о квазистатическом характере протекания всех реакций, равновесное состояние которых в каждый момент определяется текущей температурой каждой из фаз и значениями массообменных потоков между ними. При этом сохраняется возможность использования имеющихся данных о кинетике отдельных реакций в каждой из фаз.

Сделанное допущение позволяет пользоваться знанием констант равновесия реакций, учитываемых при расчете текущего состояния газовой фазы, используя для этого систему алгебраических уравнений, отражающих условия равновесия и материального баланса. При этом изменение температуры газовой фазы описывается дифференциальным уравнением, отражающим влияние внутренних источников (стоков) тепла за счет протекания реакций в газовой фазе, и влияние процессов тепло- и массообмена между твердой и газовой фазами.

В то же время изменение параметров твердой фазы (температуры, характерных размеров частиц и т.п.) описывается дифференциальными уравнениями, независимо от того, учитывается кинетика протекания соответствующих реакций на поверхности частиц или используются соотношения, отражающие равновесие таких реакций. Следует отметить, что при высоких температурах, когда реакции с участием твердой фазы протекают в диффузионной области, можно без всяких ограничений пользоваться соответствующими уравнениями. В то же время при низких температурах, когда скорость таких реакций определяется кинетической составляющей и, соответственно, температурой твердой фазы, использование условий равновесия может привести к значительным

погрешностям. В первую очередь это касается тех реакций, у которых равновесие при низких температурах сдвинуто в область исходных продуктов.

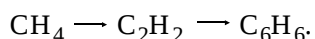
В настоящей работе были выбраны следующие реакции на поверхности твердой фазы:



Эти реакции детально изучены многими исследователями, поэтому в литературе имеется достаточно данных относительно кинетики их протекания и констант равновесия.

После принятия указанных допущений относительно механизма протекания реакций важным является выбор совокупности реакций получения тех или иных конечных продуктов.

Поскольку диоксины содержат по два бензольных кольца, то совокупная система реакций должна состоять из уравнений, описывающих образование бензола. В работе был принят следующий маршрут их образования в газовой фазе:



Для образования различных диоксинов система должна также содержать уравнения, описывающие образование этих веществ из бензола в присутствии кислородсодержащих и хлорсодержащих компонентов.

Поскольку равновесное состояние системы не зависит от пути его достижения, то для расчета процессов в газовой фазе можно ограничиться необходимым минимальным набором реакций, содержащих все компоненты, которые, по мнению исследователя, нужно принимать во внимание.

Для практических расчетов процессов обезвреживания более удобным, с учетом принятого квазистатического механизма их протекания, является подход, в основе которого лежит использование констант равновесия.

Для реакций, по которым отсутствуют данные о константах равновесия, последние могут быть получены с помощью проведения вычислительных экспериментов с использованием метода термодинамических функций. Преимущество такого подхода состоит также в том, что можно получить данные об условиях равновесия таких реакций, экспериментальное исследование которых в реальных условиях чрезвычайно затруднено или на данном этапе вообще невозможно. Процессы образования диоксинов как раз являются примерами таких реакций.

В этом случае для выбранной реакции производится термодинамический расчет в определенном диапазоне изменения температур. Далее для каждого значения температуры по полученным расчетным значениям концентраций (или парциальных давлений) в соответствии со стехиометрией исследуемой реакции вычисляется текущее значение константы равновесия K_c (соответственно K_p), после чего с помощью процедуры аппроксимации находятся значения коэффициентов, входящих в выражение для выбранной структуры зависимости константы равновесия от температуры.

В настоящей работе температурная зависимость константы равновесия аппроксимировалась с помощью выражения

$$\lg(K_p(T)) = c_1/T + c_2 \cdot \lg(T) + c_3 \cdot T + c_4 \cdot T^2 + c_5 \cdot T^3 + c_6 \cdot T^4 + c_7.$$

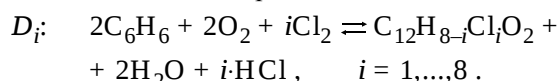
После определения константы равновесия для выбранных значений температуры $K_j = K_p(T_j)$, $j = 1, 2, \dots, n$ с помощью метода наименьших квадратов с весовыми коэффициентами $\{\beta_j\}$, $j = 1, 2, \dots, n$ осуществлялся подбор значений коэффициентов c_i , $i = 1, \dots, 7$, обеспечивающих минимальное значение выражению

$$\sum_{j=1}^n \beta_j [\lg(K_j) - (c_1/T + c_2 \lg(T) + c_3 + c_4 T^2 + c_5 T^3 + c_6 T^4 + c_7)]^2.$$

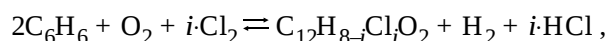
Выбор весовых коэффициентов позволяет обеспечить в исследуемом поддиапазоне температур максимальную близость между значениями $\{K_j\}$, $j = 1, \dots, n$ и расчетными значениями константы равновесия, вычисленными по аппроксимационной формуле.

В основе структуры диоксинов находятся два бензольных кольца, соединенных с помощью двух атомов кислорода, расположенных в местах отщепления двух атомов водорода от каждого кольца. Номер диоксина, в дальнейшем обозначаемом как D_i , $i = 1, \dots, 8$, определяется количеством атомов хлора, присоединенных к этой структуре вместо атомов водорода.

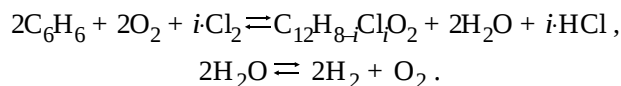
Для моделирования процессов образования соответствующих диоксинов была выбрана следующая исходная система реакций:



В случае необходимости вместо данной системы может быть использована эквивалентная ей:



получаемая как комбинация исходной и реакции образования молекулы воды из водорода и кислорода:



Подчеркнем, что выбор исходной системы реакций совершенно не влияет на расчет установившегося состояния.

Для констант равновесия реакции образования диоксида D_i , $i = 1, \dots, 8$ имеем выражения

$$K_p^{D_i}(T) = \frac{P_{C_{12}H_{8-i}Cl_iO_2} \cdot (P_{H_2O})^2 \cdot (P_{HCl})^i}{(P_{C_6H_6})^2 \cdot (P_{O_2})^2 \cdot (P_{Cl})^i}.$$

Значения соответствующих парциальных давлений компонентов реакции равняются:

$$p_j = m_j \cdot P / M, \quad j = C_{12}H_{8-i}Cl_iO_2, H_2O, HCl, C_6H_6, O_2, Cl_2,$$

здесь P — давление смеси; m_j — количество молей соответствующего компонента в смеси; M — общее количество молей в смеси.

Для косвенной оценки результатов исследования может оказаться полезным расчет степени сдвига равновесия реакции x в сторону образования продуктов реакции как функции температуры. Для величины x с $[0,1]$ имеем соотношения:

$$m_{C_{12}H_{8-i}O_2} = x, \quad m_{H_2O} = 2x, \quad m_{HCl} = ix,$$

$$m_{C_6H_6} = 2(1-x), \quad m_{O_2} = 2(1-x), \quad m_{Cl_2} = i(1-x),$$

$$M = m_{C_{12}H_{8-i}Cl_iO_2} + m_{H_2O} + m_{HCl} + m_{C_6H_6} +$$

$$+ m_{O_2} + m_{Cl_2} = 4 + i - x,$$

откуда

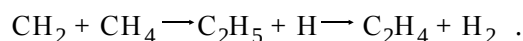
$$K_p^{D_i}(T) = [(4 + i - x)x^{3+i}] / [4P(1 - x)^{4+i}].$$

Данное уравнение позволяет (с использованием тех или иных числовых методов) найти значение величины x при текущей температуре T для любого из диоксинов.

В таблице приведены результаты расчетов параметров температурной зависимости констант равновесия для группы реакций, связанных с образованием диоксинов $D_1 - D_8$. Значения констант равновесия в исследуемом диапазоне параметров, при которых протекают реакции образования диоксинов, были получены с применением вычислительного комплекса Терра [5, 6].

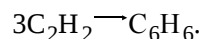
Для процесса пиролиза углеводородов характерно одновременное протекание реакций термического разложения и синтеза более сложных соединений в результате радикально-цепных химических превращений.

Термодинамически наиболее вероятно, что пиролиз метана происходит через образование метиленовой группы (CH_2):



При дальнейшем протекании процесса пиролиза следует ряд реакций термического разложения с образованием ацетилена, соединения с тройной углеродной связью, а также соединения с двумя свободными углеродными валентностями (бирадикал ацетилена). Подобный механизм процесса описан в работе [7].

В органической химии также известен синтез бензола из ацетилена:



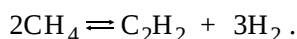
Параметры температурной зависимости констант равновесия для реакций образования диоксинов

Диоксин	Коэффициенты констант равновесия						
	c_1	c_2	$c_3 \cdot 10^2$	$c_4 \cdot 10^6$	$c_5 \cdot 10^{18}$	$c_6 \cdot 10^{21}$	$c_7 \cdot 10^9$
$C_{12}H_7ClO_2$	38247.86	-6.974	-0.9637	1.0051	0.4229	-0.3410	1.2382
$C_{12}H_6Cl_2O_2$	43392.62	-6.944	-1.0304	1.1025	0.5942	-0.4792	1.7410
$C_{12}H_5Cl_3O_2$	48571.87	-7.921	-0.9702	1.0256	0.5551	-0.4476	1.6262
$C_{12}H_4Cl_4O_2$	53714.60	-8.454	-0.9662	1.0224	0.6996	-0.5642	2.0517
$C_{12}H_3Cl_5O_2$	58853.81	-8.945	-0.9729	1.0433	0.9058	-0.7304	2.6571
$C_{12}H_2Cl_6O_2$	64025.07	-9.535	-0.9604	1.0220	0.6874	-0.5543	2.0119
$C_{12}HCl_7O_2$	69030.01	-10.07	-0.9667	1.0401	0.8034	-0.6478	2.3505
$C_{12}Cl_8O_2$	74061.56	-10.69	-0.9563	1.0208	0.5193	-0.4132	1.5932

Поскольку в работе исследуются равновесные состояния, то для моделирования процесса образования бензола (как исходного продукта для образования диоксинов) можно ограничиться рассмотрением реакции образования ацетилена путем пиролиза метана и реакции последующего образования бензола.

Результаты исследования данных реакций, в соответствии с описанной выше методикой, приведены ниже.

Реакция образования ацетилена:



Параметры константы равновесия $K_p(T) = [P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3 / (P_{\text{CH}_4})^2]$:

$$\lg(K_p(T)) = -128236.61/T - 1213.638 \cdot \lg(T) + 0.9561 \cdot T - 0.4086 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1.1107 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 1.306 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 + 3.1168 \cdot 10^3.$$

Реакция образования бензола: $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6$.

Параметры константы равновесия $K_p(T) = [P_{\text{C}_6\text{H}_6} / (P_{\text{C}_2\text{H}_2})^3]$:

$$\lg(K_p(T)) = 26480/T - 50.625 \cdot \lg(T) + 3.009 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0.9701 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 2.0336 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 1.8852 \cdot 10^{-13} \cdot T^4 + 1.165 \cdot 10^2.$$

Предложена методика качественного и количественного анализа процесса образования диоксинов в процессе высокотемпературной переработки хлорсодержащих отходов, которая, в условиях отсутствия надежных данных для расчета указанных процессов и чрезвычайно высокой стоимости проведения натурных экспериментов, является достаточно эффективным инструментом при

разработке исходных данных для проектирования соответствующих установок обезвреживания.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано методику розрахунку процесу утворення діоксинів при знешкодженні хлорвмісних органічних сполук. На основі методу термодинамічних функцій отримано залежності для визначення констант рівноваги реакцій утворення бензолу та діоксидів, які використовуються в обчислювальних експериментах з метою отримання вихідних даних для проектування установок знешкодження шкідливих викидів.

SUMMARY. Some principles for simulation of dioxins formation while decontamination of chloride-bearing wastes. On basis of thermodynamic analysis the equilibrium constants for benzene and dioxines formation were calculated. Obtained results can be used for waste neutralization plants designing and elaboration of their operating practices by means of computational experiments.

1. Гурвич Л.В., Дорофеева О.В., Иорши В.С. // Журн. физ. химии. -1993. -**67**, № 10. -С. 2030—2032.
2. Дорофеева О.В., Гурвич Л.В. // Там же. -1996. -**70**, № 11. -С. 7—12.
3. Четвериков В.В., Гринченко Н.Н. // Матеріали міжнарод. наук.-техн. конф. "Проблеми і рішення у сфері поводження з небезпечними відходами", 19–23 червня 2006 р. (с. Піщане, Крим), Київ: Знання, 2006. -С. 103—109.
4. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. -М.: Наука, 1993.
5. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. -М.: Металлургия, 1994.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. -М: Наука, 1982.
7. Лавров Н.В., Стаскевич Н.Л., Комина Г.П. О механизме образования бенз(а)пирена // Докл. АН СССР. -1972. -**206**, № 6. -С. 1363—1366.

Институт газа НАН Украины, Киев
Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 21.03.2008

УДК 547.82.+513.71

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, В.П. Маковецкий

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ N-ОКИСЛЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА С САЛИЦИЛОВОЙ И АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

По сдвигам полос $\nu(\text{NO})$ в ИК-спектрах определены энтальпии водородных связей в эквимольных и тримолькулярных комплексах N-оксидов пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина с салициловой и ацетилсалициловой

© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, В.П. Маковецкий, 2008

кислотами. Отмечены несоответствие прочности комплексов ацетилсалициловой кислоты ожидаемым значениям ΔH , проявление в тримолекулярных комплексах кооперативного эффекта, возможности существования внутренних и внешних эквимольных комплексов, случаи газоподобного теплового движения молекул в твердых фазах. На основании измерений диэлектрической проницаемости установлены хаотичность распределения ориентаций комплексов лутидиноксида с ацетилсалициловой кислотой в среде жидкого основания, тенденция к параллельной ориентации дипольных моментов комплексов лутидиноксида с салициловой кислотой в тех же условиях опытов.

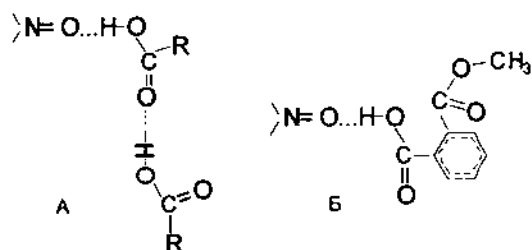
N-окисленные производные пиридина являются активными стимуляторами роста и развития растений. Активность этих оснований (В) часто существенно возрастает после присоединения к ним биологически активных молекул кислот (А). Объяснение многих деталей этого явления требует обстоятельного исследования комплексов физическими методами [1]. В настоящей работе в продолжение систематического физико-химического исследования биостимуляторов определены энтальпии водородных связей (ΔH) в комплексах N-оксидов пиридина C_5H_5NO (I), 2-пиколина $2-CH_3-C_6H_4NO$ (II), 2,6-лутидина $2,6-(CH_3)_2C_6H_3NO$ (III) с биологически активными салициловой $2-HO-C_6H_4COOH$ (IV) и ацетилсалициловой $2-CH_3COOC_6H_4COOH$ (V) кислотами. Для комплекса III-IV измерена величина дипольного момента (μ).

Энтальпии водородных связей определяли по сдвигам полос $\nu(NO)$ в ИК-спектрах с использованием полученных ранее [2] корреляций $\Delta\nu(NO) \rightarrow \Delta H$. Спектральные характеристики комплексов и величины энтальпий приведены в таблице. В опытах с салициловой кислотой мы не наблюдали образования существенного количества Н-связей $C_{Ar}-OH \dots ON$. Для сравнения была определена энтальпия Н-связи в комплексе I- C_6H_5COOH 9.9 ккал/моль — $\Delta\nu(NO)$ 55 cm^{-1} .

Наблюдаемое возрастание энтальпий водородных связей $COOH \dots ON$ в ряду оснований от В I к В III соответствует положительным электронным эффектам метильных групп [3]. В то же время энтальпии Н-связей в комплексах I-V—III-V не согласуются с энтальпией Н-связи в комплексе I- C_6H_5COOH . Существенный отрицательный электронный эффект группы CH_3COO по отношению к бензольному кольцу [3] должен был приводить не к снижению, а к увеличению величин ΔH . Ранее подобные несоответствия механически связывали с неопределенным по физическому содержанию “орто-эффектом” (например, [4]). В более детальной интерпретации данное несоответствие можно объяснить наличием сопряжения σ -связей близко расположенных карбоксильной и ацетильной групп, в котором связь $O-H$ может проявлять [5] электроноакцепторные свойства. Это должно приводить к понижению положительного заряда на

водороде OH -группы и далее к уменьшению прочности межмолекулярных связей. М. Дьюар подобные сопряжения называл сверхсопряжениями второго порядка [6]. К снижению протонакцепторности карбоксила может также опосредованно привести электростатическое отталкивание атомов кислорода групп $COOCH_3$ и $COOH$.

Среднее значение отношения энтальпий связей $COOH \dots ON$ в комплексах составов 2:1 и 1:1 близко к полученному нами ранее (1.31 [2]) для цепочечных ассоциатов алифатических спиртов и ряда других связанных гидроксилами цепочечных комплексов. Усиление связей обусловлено “кооперативным эффектом” — индукционным влиянием на Н-связь концевой молекулы кислоты. Можно, таким образом, утверждать, что изученные тримолекулярные комплексы тоже имеют цепочечную структуру (схема А). Образование Н-связей по кислороду гидроксила мало вероятно из-за его сильного обеднения электронной плотностью вследствие сопряжения с карбонилем [7].



Отличительной способностью изученных систем является также сравнительно медленное установление равновесий в твердых фазах и бинарных жидких смесях (см., например, рис. 1). В спектре свежеприготовленной смеси аспирина с 2-пиколиноксидом прослеживались поглощения комплексов II-2V, II-V и в виде плеча полоса $\sim 1205\text{ см}^{-1}$. Через 60 мин в спектре отчетливо просматривалась только указанная полоса эквимольного комплекса. Полосу поглощения 1205 см^{-1} в соответствии с данными работы [8] мы связываем с образованием на первом этапе нестабильного эквимольного “внешнего” комплекса ($\Delta H \sim 7.5$ ккал/моль), который быстро переходит в устойчивый “внутренний” комплекс того же состава, характеризующийся бо́льшим сближением взаимодействующих молекул.

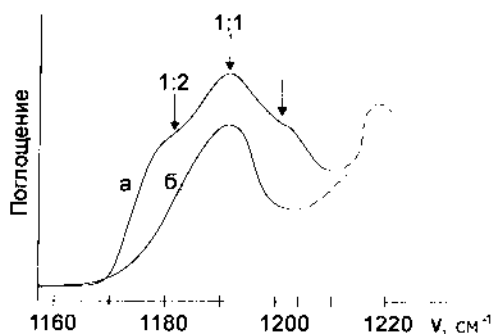


Рис. 1. Полоса ИК-поглощения $\nu(\text{NO})$ переохлажденной эквимольной жидкой смеси ацетилсалициловой кислоты (аспирина) с 2-пиколиноксидом: через 10 (а) и 60 мин (б) после приготовления.

Возможность образования в водородносвязанных системах внешних комплексов нами была впервые обнаружена в работе [9]. Упрочнение комплексов сопровождалось изменением диэлектрической проницаемости растворов. На рис. 2 приведена одна из ее временных зависимостей. Степень связывания компонентов в эквимольных бинарных твердых смесях в состоянии установившегося равновесия была порядка 85—93 %, в бинарных жидких смесях — порядка 75 %. Исключение составляет твердая эквимольная смесь салициловой кислоты с лутидиноксидом. В ее спектре четко просматривалась полоса $\nu(\text{NO})$ свободных молекул основания и едва проявлялась полоса $\nu(\text{NO})$ комплекса. По всей вероятности, это является следствием реализующихся в кристаллической решетке стерических препятствий комплексообразованию. В бензольных растворах при концентрациях кислот и оснований порядка 0.01 М выход комплексообразования во всех случаях был не ниже 50 %.

Заслуживают внимания также следующие на-

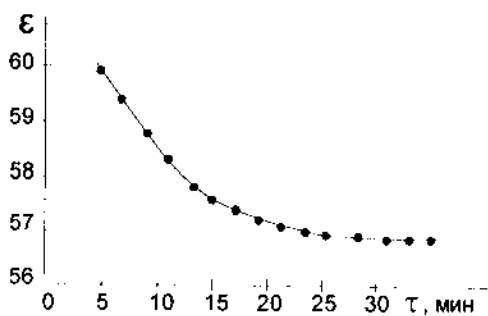


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости свежеприготовленного раствора салициловой кислоты в лутидиноксиде от времени. Концентрация раствора 1.80 % вес., температура 19 °С.

блюдения. При указанной концентрации в бензоле реализовалось газоподобное (см. [10]) тепловое движение молекул пиколиноксида. После их половинного связывания салициловой кислотой тепловое движение оставшихся молекул основания нормализовалось. Следствием этого являлось то, что первоначально расщепленная в дублет полоса $\nu(\text{NO})$ (1213 и 1260 cm^{-1}) стала узкой и одиночной (1250 cm^{-1}). К торможению инерциального вращения молекул II привело появление в растворах объемных молекул II·IV. В твердой гомогенной смеси III+2V реализовалось газоподобное тепловое движение свободных молекул III (таблица). В твердой двойной системе II–IV реализовалось газоподобное тепловое движение эквимольных комплексов (таблица). Эти результаты не являются неожиданными. Ранее в одной из кристаллических фаз твердого раствора III с иодом мы наблюдали инерциальное вращение как свободных молекул III, так и аддуктов [9]. Там же имеются указания на реализацию этого вращения в ряде других твердых систем III–А, а также в жидком лутидиноксиде.

Целесообразность определения дипольных моментов комплексов обусловлена тем, что величины μ входят в выражения для большинства составляющих энергий межмолекулярных взаимодействий. Нами была предпринята попытка измерить дипольные моменты комплексов III·IV и III·V. С этой целью мы определили плотности кислот IV, V в концентрированных этанольных растворах (для IV — 1.35 при 19 °С, для V — 1.33 при 20 °С), измерили диэлектрические проницаемости растворов кислот в лутидиноксиде в состоянии установившегося равновесия. Для соединения IV (V, % — объемная доля):

V, %:	0.00	1.34	2.82	3.35	5.05
ϵ^{19} :	47.5	56.8	60.4	61.9	67.8

для соединения V:

V, %:	0.00	1.48	4.08	7.26
ϵ^{20} :	47.3	47.0	44.8	41.0

Рассчитанный по этим данным дипольный момент комплекса III·V равен 3.6Д. Диэлектрическая проницаемость модельной неассоциированной жидкости, отвечающая стопроцентному содержанию комплексов, получена равной 15.5. Электропроводность растворов была того же порядка, что и электропроводность V. Эти данные указывают на то, что образовавшийся комплекс является молекулярным, а водородная связь в нем сравнительно мало поляризована. На биологическую активность комплексов большое влияние оказывает

Энтальпии образования водородных связей COOH ... ON по данным ИК-спектроскопии

Комп- лекс	Среда	$\nu(\text{NO})_{\text{связ}}$	$\nu(\text{NO})_{\text{своб}}$	$\Delta\nu(\text{NO})$	$-\Delta H,$ ккал/моль
		см^{-1}			
I-IV	Твердая бинарная смесь	1195	1240	45	8.5
	C_6H_6	1205	1250	45	8.5
II-IV	Твердая бинарная смесь	$\sim 1200^*$	1248		
	C_6H_6	1197	1250	53	9.0
III-IV	Твердая пленка	1190	1250	60	9.5
	C_6H_6	1193	1253	60	9.5
I-V	Твердая бинарная смесь	1200	1250	50	9.1
II-V	Жидкая бинарная смесь	1192	1248	56	9.5
	C_6H_6	1192	1248	56	9.5
III-V	Жидкая бинарная смесь	1189	1253	64	10.0
	C_6H_6	1189	1253	64	10.0
I-2IV	Твердая бинарная смесь	1185	1248	63	11.0
II-2IV	Твердая бинарная смесь	1176	1248	72	11.8
	C_6H_6	1177	1250	73	12.0
III-2IV	C_6H_6	1175	1253	78	12.4
I-2V	Твердая бинарная смесь	1172	1240	68	12.0
	C_6H_6	1172	1240	68	12.0
II-2V	Твердая пленка	1183	1258	75	12.6
III-2V	Твердая бинарная смесь	1178	1260^{**}	82	13.0

* Центр тяжести дублета 1180 и 1217 см^{-1} , ** дублета 1245 и 1268 см^{-1} .

[11, 12] наличие межмолекулярного переноса заряда ($q_{\text{пз}}$). Эти данные необходимы также для оценки конформации комплекса. Возможность переноса заряда легко спрогнозировать, ориентируясь на данные работы [13] с учетом равенства дипольных моментов молекул оснований 3.35—3.5Д [14]. При этих значениях μ $q_{\text{пз}}$ в принципе должен проявиться выше значения ΔH 7 ккал/моль, однако нарастает он в ряду комплексов избранных оснований крайне медленно [15]. Можно утверждать, что комплекс III-V практически нацело стабилизирован электростатическими силами. Выполненный с учетом этого векторный анализ свидетельствует, что его вероятной конформацией является конформация, показанная на схеме Б. Очень вероятно некоторое выведение одной или обеих карбонил-содержащих групп из плоскости бензольного кольца. То, что в процессе перехода внешн. $\rightarrow$ внутр. наблюдается не повышение (как ожидалось), а уменьшение диэлектрической проницаемости, указывает на то, что во внешнем комплексе молекула кислоты имеет иную, чем на схеме Б, более полярную конформацию.

В случае растворов салициловой кислоты экстраполяция на эквимольное соотношение компонентов привела к величине $\epsilon \sim 270$. Формально это могло служить указанием на существование комплекса в виде ионной пары. Такой вывод не согласуется с наличием в спектрах жидких смесей отчетливо выраженных полос $\nu(\text{NO})$ и с относительно невысокой электропроводностью растворов. Более вероятным будет вывод о формировании в растворах упорядоченных ориентаций комплексов с некомпенсированными дипольными моментами. Подобные явления в рядах соединений, содержащих несколько ненасыщенных циклов, наблюдаются довольно часто. В качестве примера можно указать на данные для производных пиридина в работе [16]. В живых организмах тенденция к образованию жидкокристаллических структур наблюдается в белковых образованиях, липидах, в растворах сахаров, в фоторецепторных мембранах. Эти структуры

обеспечивают механическую, химическую, электрическую активности клеток и пр. [17].

Избранные основания очищали перегонкой в вакууме, ацетилсалициловую кислоту — перекристаллизацией в водно-спиртовой смеси (3:7), салициловую кислоту — возгонкой в вакууме. Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 400 кГц. Необходимые для расчетов предельные электрические поляризации (P_{∞}) оснований были определены ранее [14], данные о P_{∞} салициловой кислоты имеются в [18], P_{∞} ацетилсалициловой кислоты в соответствии с приведенными там данными принята равной 75 см^3 . Расчеты P_{∞} базировались на теории Бетчера–Кирквуда, расчеты μ и векторные расчеты дипольных моментов — на теории Онзагера и осуществлялись по методикам [18] экстраполяции ϵ осуществлялись с учетом флуктуаций концентраций.

РЕЗЮМЕ. За зсувом смуг $\nu(\text{NO})$ в ІЧ-спектрах визначено ентальпії водневих зв'язків в еквімолярних та тримолекулярних комплексах N-оксидів піридину, 2-піколіну і 2,6-лутидину із салициловою і ацетилсалициловою кисло-

тами. Відмічено невідповідність міцності комплексів ацетилсаліцилової кислоти очікуваним значенням ΔH , прояв у тримолекулярних комплексах кооперативного ефекту, можливість існування внутрішніх та зовнішніх еквімолекулярних комплексів, випадки газоподібного теплового руху молекул у твердих фазах. На підставі вимірів діелектричної проникності встановлено хаотичність розподілу орієнтацій комплексів лутидиноксида із ацетилсаліциловою кислотою у середовищі рідкої основи, тенденція до паралельної орієнтації дипольних моментів комплексів лутидиноксида із саліциловою кислотою в тих самих умовах дослідів.

SUMMARY. The enthalpies of hydrogen connection in equimolecular and trimolecular complex of N-oxide pyridine, 2-picoline, 2,6-lutidine with salicylic and acetylsalicylic acid by method of an infrared spectroscopy on displacements of bands $\nu(\text{NO})$ is determined. The disparity of strength complexes acetylsalicylic acid of expectations significance ΔH is marked and manifestation in trimolecular complexes of co-operative effect, possibilities of existence inner and external equimolecular complexes; cases of gas-similar of heat motion in hard phases. On basis of measurements of dielectric constant established chaotic of distribution of orientation of complexes lutidineoxide with acetylsalicylic in medium of liquid basis, the tendention to parallel orientation of dipole moments of complex lutidineoxide with salicylic acid in this conditions.

1. Пономаренко С.П. Регуляторы роста растений. -Киев: Интертехнодрук, 2003.
2. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Пивоварова Н.С.

и др. // Журн. общ. химии. -1993. -**63**, вып. 8. -С. 1872—1878.

3. Exner O. Correlation Analysis of Chemical Data. -Prague: SNTL – Publ. of Technical Literature, 1988.
4. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. -М.: Мир, 1974.
5. Керби Э. Аномерный эффект кислородсодержащих соединений. -М.: Мир, 1985.
6. Дьюар М. Сверхсжатие. -М.: Мир, 1974.
7. Боровиков Ю.Я., Маковецкий В.П. // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 8. -С. 871—877.
8. Сергеев Г.Б. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Менделеева. -1974. -**19**, вып. 3. -С. 285—288.
9. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. // Журн. общ. химии. -2004. -**74**, вып. 12. -С. 2048—2055.
10. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. -М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
11. Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия. -М.: Мир, 1965.
12. Пюльман Б. Электронная биохимия. -М.: Наука, 1966.
13. Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1987. -**53**, № 7. -С. 755—758.
14. Пономаренко С.П., Николаенко Т.К., Боровиков Ю.Я. // Там же. -1990. -**56**, № 1. -С. 56—62.
15. Пономаренко С.П., Николаенко Т.К., Боровиков Ю.Я. // Там же. -1990. -**56**, № 9. -С. 966—971.
16. Гребенкин М.Ф., Петров В.Ф., Титов В.В. // Журн. физ. химии. -1989. -**63**, № 6. -С. 1681—1683.
17. Браун Г., Уолкен Дж. Жидкие кристаллы и биологические структуры. -М.: Мир, 1982.
18. Боровиков Ю.Я. Диэлектрометрия в органической химии. -Киев: Наук. думка, 1987.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 10.04.2008

УДК 547.772.1

В.М. Боднар, В.М. Брицун, А.М. Чернега, М.О. Лозинський

СИНТЕЗ 5-(R-АМІНО)-1-АРИЛ-4-ГІДРОКСИ-3-ЕТОКСИКАРБОНІЛ-1H-ПІРАЗОЛІВ

Продуктами реакції 2-арилгідразоно-4-бром-1-етил-3-оксобутаноатів з азидом натрію в водно-ацетоновому розчині є 5-аміно-1-арил-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1H-піразоли, структура яких доведена методами РСА, ЯМР ^1H та ІЧ-спектроскопії.

Піразоли є одними з важливих гетероциклів, які інтенсивно вивчаються ще з початку ХХ століття. Синтезу і властивостям сполук цього класу присвячено монографію [1], ряд оглядів [2—4] і значну кількість статей, що пов'язано з широким практичним застосуванням піразолів та їх функціональних похідних. Так, піразоли можуть використовуватися як лікарські засоби [5] і пестициди [6].

У літературі відомі піразоли, які містять фенільні замісники, аміно-, гідроксита етоксикарбонільні групи в положеннях 1,3,4,5 піразольного ядра [7—12]. В той же час 5-аміно-1-арил-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1H-піразоли і метод їх синтезу в літературі не описані, незважаючи на те, що ці сполуки можуть мати фармакологічну дію та пестицидну активність.

Метою цієї роботи є синтез 5-аміно-1-арил-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1H-піразолів.

Встановлено, що продуктами реакції 2-арилгідразоно-4-бром-1-етил-3-оксобутаноатів (I а-г) з азидом натрію, яка перебігає у водно-ацетоновому розчині при температурі 25—30 °С, є 5-аміно-1-арил-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1H-піразоли (II а-г) (вихід 22—65 %). У присутності ароматичних альдегідів ця взаємодія відбувається як трикомпонентна конденсація, внаслідок чого утворюються похідні амінопіразолів (II а-г) — 1-арил-5-арилметиліденаміно-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1H-піразоли (III а-в) (вихід 48—62 %). Останні можуть бути синтезовані і безпосередньою реакцією амінопіразолів (II а-г) з альдегідами в оцтовій кислоті (вихід 77—85 %) (схема 1).

Проміжними продуктами цієї реакції, очевидно, є азиди (IV а-г) і нітрени (V а-г), які, ймовірно, зазнають ізомеризації в 2-арилгідразоно-1-

етил-2-(імінометиліденкарбоніл)ацетати (VI а-г) (схема 2).

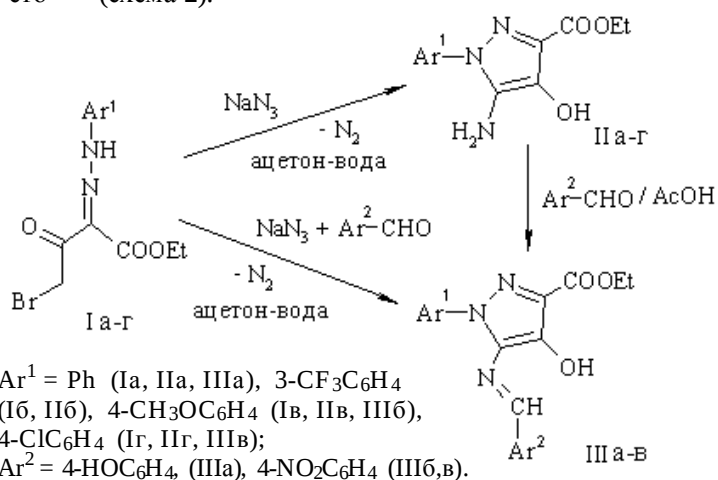


Схема 1.

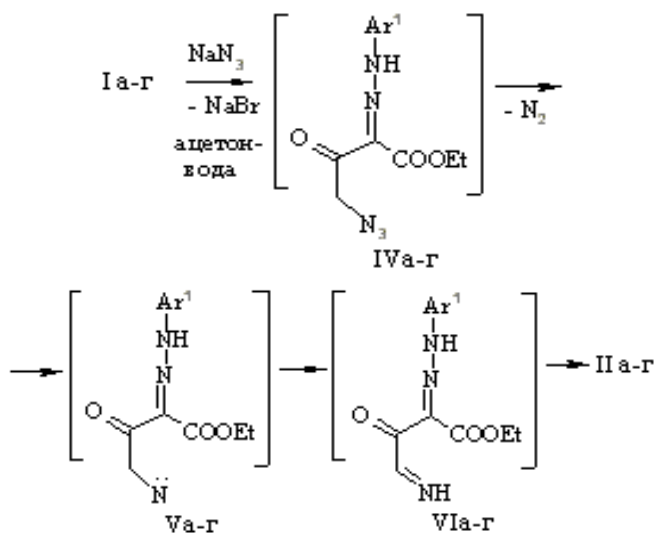


Схема 2.

Певно, в інтермедіаті VI а–г відбувається внутрішньомолекулярна нуклеофільна атака гідразонної NH-групи по вуглецю імінометиліденової групи, внаслідок чого утворюються піразоли (II а–г).

Будова 5-аміно-1-арил-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1*H*-піразолів (II а–г) та 1-арил-5-арилметиліденаміно-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1*H*-піразолів (III а–в) доведена методами рентгеноструктурного дослідження та ІЧ- і ЯМР ^1H спектроскопії, а склад — за допомогою елементного аналізу. Дані рентгеноструктурного дослідження — загальний вигляд молекули піразолу (II б) та її основні геометричні параметри — наведено на рис. 1. Центральний п'ятичленний цикл N(1)–N(2)C(1–3) планарний (відхилення атомів від середньоквадратичної площини не перевищують 0.004 Å). Бензольне кільце C(7–12) знаходиться приблизно в цій площині: відповідний двогранний кут складає лише 17.2°. Атом N(2) має пірамідальну конфігурацію зв'язків: сума валентних кутів при цьому атомі дорівнює 332.1°.

У кристалі піразолу (II б) за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків [13] середньої міцності O(3)–H(3)⋯O(2) [O–H 0.81(2), O⋯O 2.734(2), H⋯O 1.94(2) Å; NHO 165(2)°], N(3)–H(31)⋯O(3) [N–H 0.90(2), N⋯O 2.954(2), H⋯O 2.08(2) Å; NHO 165(2)°] і N(3)–H(32)⋯N(2) [N–H 0.92(2), N⋯N 3.102(2), H⋯N 2.19(2) Å; NHN 170(2)°] молекули зв'язані в “сіткоподібну” структуру (рис. 2).

Таким чином, нами вперше розроблено метод синтезу неописаних раніше 5-аміно-1-арил-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1*H*-піразолів та їх 5-арилметиліденових похідних.

Сpektри ЯМР ^1H записані на приладі Varian-300 (робоча частота 300 МГц) у розчинах ДМСО- d_6 та CDCl_3 , внутрішній стандарт ТМС. ІЧ-спектри зареєстровані на приладі UR-20 у таблетках KBr.

2-Арилгідразоно-4-бром-1-етил-3-оксобутанати (I а–г) синтезовані за методикою [12].

Рентгеноструктурне дослідження монокристалу сполуки II б з лінійними розмірами 0.12×0.30×0.36 мм було проведено при кімнатній температурі на автоматичному дифрактометрі Bruker CCD Apex II (MoK $_{\alpha}$ -випромінювання, $\lambda = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{макс}} = 26.8^\circ$, $-15 \leq h \leq 15$, $-12 \leq k \leq 12$, $-15 \leq l \leq 14$). Всього було зібрано 7583 рефлексів (2715 незалежних рефлексів, $R_{\text{int}} = 0.028$). Кристали сполуки II б моноклінні, $a = 11.8924(3)$, $b = 9.6645(3)$, $c = 12.0469(3)$ Å, $\beta = 97.513(2)^\circ$, $V = 1372.71(6)$ Å 3 , $M = 315.3$, $Z = 4$, $d_{\text{обч}} = 1.53$ г/см 3 , $\mu = 1.36$ см $^{-1}$,

$F(000) = 648$, просторова група $P2_1/c$ ($N = 14$). Структура розшифрована прямим методом і уточнена методом найменших квадратів у повноматричному анізотропному наближенні з використанням комплексу програм CRYSTALS [14]. В уточненні використано 1709 рефлексів з $I > 3\sigma(I)$ (265 параметрів, число рефлексів на параметр 6.5).

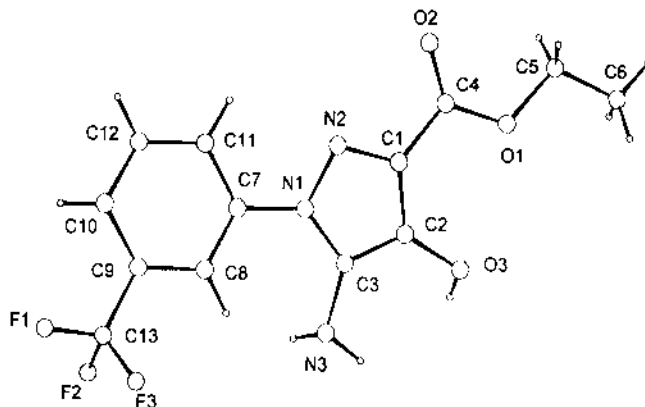


Рис. 1. Загальний вигляд молекули піразолу II б. Основні довжини зв'язків (Å) і валентні кути (град.): N(1)–N(2) 1.358(2), N(1)–C(3) 1.377(2), N(1)–C(7) 1.428(2), N(2)–C(1) 1.335(2), N(3)–C(3) 1.381(2), C(1)–C(2) 1.396(2), C(2)–C(3) 1.372(2); N(2)N(1)C(3) 111.7(1), N(1)N(2)C(1) 105.118, N(2)C(1)C(2) 111.3(1), C(1)C(2)C(2) 106.1(1), N(1)C(3)C(2) 105.9(1).

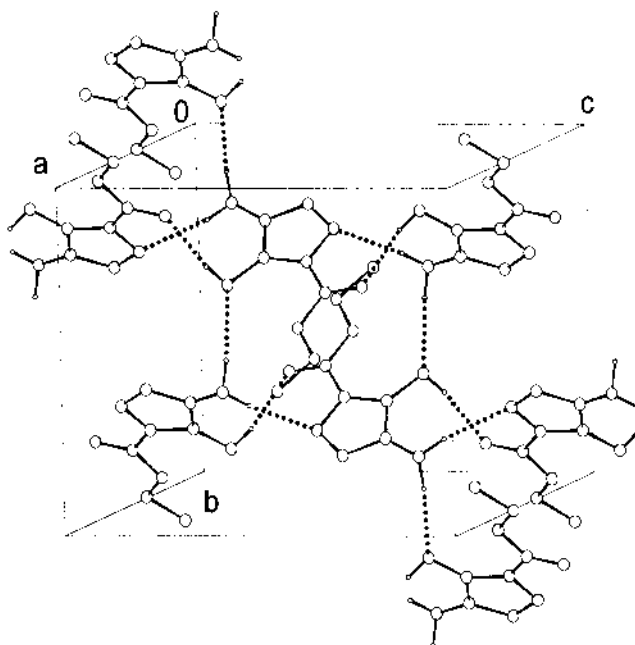


Рис. 2. Кристалічна упаковка піразолу II б (для спрощення замісники 3- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ не показані). Пунктиром позначені міжмолекулярні водневі зв'язки.

Усі атоми водню були виявлені з диференційного синтезу електронної густини і включені в уточнення з фіксованими позиційними та тепловими параметрами (тільки атоми Н(3), Н(31) і Н(32) були уточнені ізотропно). При уточненні була використана вагова схема Чебишева [15] з трьома параметрами: 0.69, 0.66 і 0.40. Залишкові значення факторів розбіжності R 0.032 і R_W 0.038, GOF 1.096. Залишкова електронна густина з диференційного ряду Фур'є складає -0.15 і $0.17 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Повний набір рентгеноструктурних даних для піразолу II б задепонований у Кембриджському банку структурних даних (CCDC 682711).

Синтез 5-аміно-1-арил-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1H-піразолів (II а-г) та 1-арил-5-арилметиліденаміно-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1H-піразолів (III а-в). До розчину 0.01 моль 2-арилгідрозоно-4-бром-1-етил-3-оксобутаноату (I а-е) (і 0.01 моль ароматичного альдегіду) в 40 мл ацетону додавали розчин 0.01 моль азиду натрію в 10 мл води і витримували 2 год при температурі 25—30 °С. Розчинник упарювали у вакуумі водострумінного насоса і масловидний залишок залишали на 24 год для викристалізовування цільового продукту. 1-Арил-5-арилметиліденаміно-1H-піразоли (III а,б) були також синтезовані реакцією 0.005 моль 5-аміно-1-арил-1H-піразолів (II а,в) з 0.006 моль альдегіду в 3 мл оцтової кислоти при температурі 90 °С протягом 5 год.

5-Аміно-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1-феніл-1H-піразол (II а). Вихід 0.790 г (32 %), т.пл. 113—115 °С (перекристалізований із суміші бензол—гептан 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 1.27 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$), 4.24 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$), 4.73 с (2H, NH_2), 7.37 м (1H, C_6H_5), 7.49 м (2H, C_6H_5), 7.63 м (2H, C_6H_5), 7.95 с (1H, OH). ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1390, 1460, 1480, 1580, 1600, 1650, 1690, 3000, 3200, 3300.

Знайдено, %: С 58.03; Н 5.55; N 17.00. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$. Обчислено, %: С 58.29; Н 5.30; N 16.99.

5-Аміно-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1-(3-трифторметил)феніл-1H-піразол (II б). Вихід 1.953 г (62 %), т.пл. 185—186 °С (з етанолу). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 1.45 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 3.49 с (2H, NH_2), 4.47 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 6.76 с (1H, OH), 7.64 м (2H, $3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7.90 м (1H, $3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 7.64 с (1H, $3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$). ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1460, 1540, 1550, 1600, 1680, 3000, 3250, 3330.

Знайдено, %: С 49.67; Н 4.13; N 13.41. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3$. Обчислено, %: С 49.53; Н 3.84; N 13.33.

5-Аміно-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1-(4-метоксифеніл)-1H-піразол (II в). Вихід 0.609 г (22 %),

т.пл. 146—147 °С (з етанолу). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 1.42 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$), 3.47 с (2H, NH_2), 3.85 с (3H, CH_3O), 4.46 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$), 6.73 с (1H, OH), 6.97 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.8$), 7.49 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.8$). ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1390, 1430, 1480, 1520, 1580, 1600, 1680, 3000, 3250, 3330.

Знайдено, %: С 56.42; Н 5.58; N 15.18. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$. Обчислено, %: С 56.31; Н 5.45; N 15.15.

5-Аміно-4-гідрокси-3-етоксикарбоніл-1-(4-хлорфеніл)-1H-піразол (II г). Вихід 1.831 г (65 %), т.пл. 154—155 °С (з етанолу). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 1.43 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$), 3.48 с (2H, NH_2), 4.47 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$), 6.73 с (1H, OH), 7.46 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.2$), 7.60 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.2$). ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1390, 1420, 1470, 1480, 1500, 1540, 1580, 1600, 1685, 3000, 3250, 3320.

Знайдено, %: С 50.89; Н 4.47; N 15.19. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}_3$. Обчислено, %: С 51.17; Н 4.29; N 14.92.

4-Гідрокси-5-(4-гідроксифеніл)метиліденаміно-3-етоксикарбоніл-1-феніл-1H-піразол (III а). Вихід 1.088 г (62 %), т.пл. 233—235 °С (з ДМСО). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 1.32 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 4.32 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 6.86 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.0$), 7.42 м (1H, Ph), 7.52 м (2H, Ph), 7.67 м (2H, Ph), 7.70 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.0$), 9.05 с (1H, OH), 9.07 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 10.20 с (1H, OH_{Het}). ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1400, 1450, 1520, 1590, 1680, 3000, 3400.

Знайдено, %: С 65.12; Н 4.77; N 12.13. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$. Обчислено, %: С 64.95; Н 4.88; N 11.96.

4-Гідрокси-3-етоксикарбоніл-1-(4-метоксифеніл)-5-(4-нітрофеніл)метиліденаміно-1H-піразол (III б). Вихід 1.008 г (48 %), т.пл. 250—253 °С (з ДМСО). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 1.32 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 4.33 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 7.08 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.0$), 7.59 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.0$), 8.01 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.5$), 8.28 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.5$), 9.27 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 9.56 с (1H, OH_{Het}). ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1340, 1380, 1440, 1480, 1520, 1590, 1680, 3100, 3400.

Знайдено, %: С 58.29; Н 4.65; N 13.38. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$. Обчислено, %: С 58.54; Н 4.42; N 13.65.

4-Гідрокси-3-етоксикарбоніл-5-(4-нітрофеніл)-1-(4-хлорфенілметиліден)аміно-1H-піразол (III в). Вихід 1.056 г (51 %), т.пл. 208—209 °С (з ДМСО). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 1.32 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 4.33 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=8.5$), 7.62 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.5$), 7.75 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.5$), 8.05 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.5$), 8.30 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.5$), 9.30 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 9.71 с (1H, OH_{Het}). ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 1350, 1380,

1420, 1460, 1500, 1530, 1580, 1690, 3100, 3400.

Знайдено, %: С 54.76; Н 3.45; N 13.58. $C_{19}H_{15}ClN_4O_5$. Обчислено, %: С 55.02; Н 3.64; N 13.51.

РЕЗЮМЕ. Продуктами реакции 2-арилгидразоно-4-бром-1-этил-3-оксобутаноатов с азидом натрия в водно-ацетоновом растворе являются 5-амино-1-арил-4-гидрокси-3-этоксикарбонил-1*H*-пиразолы, структура которых доказана методами РСА и ЯМР 1H , ИК-спектроскопии.

SUMMARY. 5-Amino-1-aryl-3-ethoxycarbonyl-4-hydroxy-1*H*-pyrazoles are the products of 2-arylhydrazono-4-brom-1-ethyl-3-oxobutanoates and sodium azide reaction in the water-acetone solution. Their structure was proved by methods of X-ray and NMR 1H , IR spectroscopy.

1. Behr L.C., Fusco R., Jarboe C.H. Pyrazoles, pyrazolines, pyrazolidines, indazoles and condensed rings. -New-York; London; Sydney: Interscience publ., 1967. -P. 1—456.
2. Varvounis G., Fiamegos Y., Pilidis G. // Adv. in Heterocyclic Chem. -2001. -**80**. -P. 74—144.

3. Vasilevsky S.F., Tretyakov E.V. // Ibid. -2002. -**82**. -P. 1—91.
4. Katrizky A.R., Lagowski J.M. // Comprehensive Heterocycl. Chem. -New-York: Pergamon. -5. -1997. -P. 996.
5. Яхонтов Л.Н., Глушков Р.Г. Синтетические лекарственные средства. -М.: Медицина, 1983. -С. 197.
6. Мельников Н.Н. Пестициды: химия, технология и применение. -М.: Химия. -1987. -С. 567.
7. Shawali A., Hassaneen H.M., Sami M., Fahham H.M. // J. Heterocycl. Chem. -1976. -**13**. -P. 1137—1147.
8. Wislicenus W., Silberstein W. // Ber. -1910. -**43**. -S. 1835—1843.
9. Fusco R., Rossi S., Maiorana S. // Gazz. Chim. Ital. -1965. -**95**. -P. 286—298.
10. Ibrahim M.K., El-Reedy A.M., El-Gharib M.S. // J. Ind. Chem. Soc. -1987. -**64**. -P. 345—347.
11. Yotchi Y., Heinosuke Y. // Heterocycles. -1998. -**48**. -P. 2095—2102.
12. Боднар В.М., Пелькис П.С., Лозинський М.О. // Укр. хим. журн. -1981. -**47**. -С. 424—430.
13. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // Acta Crystallogr. (B). -1981. -**37**. -№ 7. -P. 1363—1366.
14. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. // CRYSTALS, Issue 10, Chem. Crystallography Laboratory. -Univ. of Oxford, 1996.
15. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Acta Cryst. (A). -1979. -**35**. -№ 3. -P. 698—699.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 14.04.2008

УДК 547.759.3 + 547.873

А.В. Бентя, Р.И. Васькевич, В.И. Станинец

ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ

6-АЛКЕНИЛ(АЛКИНИЛ)ТИОПИРАЗОЛО[3,4-*d*]ПИРИМИДИН-4(5*H*)-ОНОВ

6-Аллил(пропаргил)тиопиразолопириимидин-4(5*H*)-оны под действием серной кислоты, иода и этилата натрия образуют конденсированные производные 4*H*-пиразоло[4,3-*e*]гиазоло[3,2-*a*]пириимидин-4-она. 6-Циннамилтиопиразолопириимидин-4(5*H*)-он реагирует с иодом с образованием 8-иод-9-фенил-4*H*-1,7,8,9-тетрагидропиразоло[4',3':5,6]пириимидо[2,1-*b*]1,3]гиазин-4-она, который при нагревании в растворе этанола—ДМСО претерпевает перегруппировку в 7-иодметил-8-фенил-4*H*-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-*e*]гиазоло[3,2-*a*]пириимидин-4-он.

Реакции электрофильной внутримолекулярной циклизации функционально замещенных олефинов и ацетиленов в последнее время широко применяются для получения различных гетероциклических систем [1]. Ранее было показано, что 2-аллил(пропаргил-, циннамил-)тиопириимидиноны, 2-аллил(пропаргил-, циннамил-)тиохинозалиноны и 2-аллил(пропаргил-, циннамил-)тиотиенопириимидиноны под действием электрофилов претерпевают внутримолекулярную циклизацию в соответст-

вующие гетероциклические системы [2—7]. При этом установлено, что циклизация алкенил(алкинил-)тиопроизводных перечисленных выше пириимидинонов под действием иода протекает при участии атома N¹, а под действием серной кислоты — атома N³ пириимидинового ядра. Региохимия циклообразования зависит от природы заместителя: аллил- и пропаргилзамещенные образуют пятичленные, а циннамилзамещенные — шестичленные гетероциклы. В отличие от перечисленных ге-

© А.В. Бентя, Р.И. Васькевич, В.И. Станинец, 2008

тероциклических систем, в пиразоло[3,4-*d*]пиримидин-4(5*H*)-оне присутствует π -донорный пиразольный цикл, который повышает основность атомов азота пиримидинового ядра. Поэтому можно было ожидать появления отличий в региохимии реакций для электрофильной гетероциклизации 6-аллил(пропаргил-, циннамил-)тиопиразоло[3,4-*d*]пиримидин-4(5*H*)-онов по сравнению с изученными ранее системами.

Мы установили, что при действии иода на субстрат (II) образуется пентаиодид (III) ангулярного строения. Обработка соединения III сульфитом натрия приводит к пиразолотиазолопиримидинону (IV).

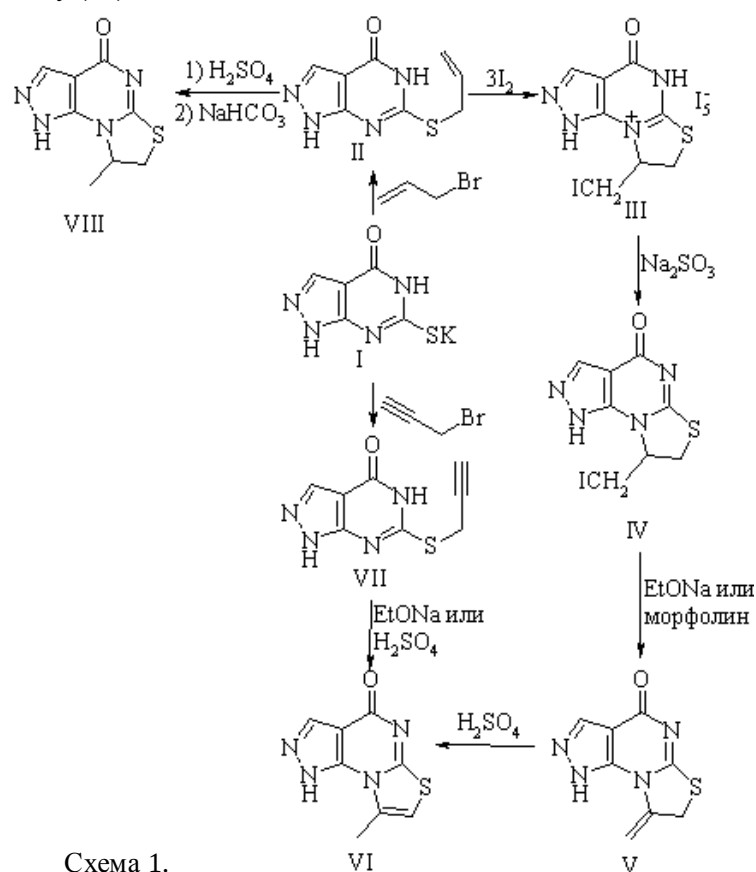


Схема 1.

Образование тиазольного ядра в соединении IV подтверждено данными ЯМР ¹H спектроскопии. В частности, отмечено исчезновение сигнала группы NH пиримидинового цикла соединения II при 12.35 м.д., а также трансформация химических сдвигов аллильной группы (3.87 дублет группы CH₂S с константой J=6.6 Гц, 2 дублета терминальных метиленовых протонов при 5.17 и 5.36 м.д. с константами J=9.9 и 17.1 Гц соответственно и метиновый протон в виде мультиплета при 5.91—

6.04 м.д.) в сигналы, которые характерны для тиазольного ядра (мультиплеты метиленовых групп при 3.32—3.37 и 3.71—3.76 м.д. и 3.85—3.92 и 4.00—4.05 м.д., а также сигнал метинового протона тиазольного ядра при 5.05—5.12 м.д.).

При взаимодействии соединения IV с морфололином или этилатом натрия произошло отщепление HI и было выделено соединение V. Экзоциклическая двойная связь соединения V под действием концентрированной серной кислоты мигрирует в тиазольное ядро с образованием соединения VI. Пиразолотиазолопиримидинон (VI) был также получен нами встречным синтезом при циклизации пропаргилзамещенного (VII) под действием серной кислоты или этилата натрия. Циклизация аллилзамещенного II в среде концентрированной серной кислоты также приводит к соединению ангулярного строения (VIII). Ангулярное строение соединений III—VI и VIII подтверждено данными ИК-спектроскопии, с учетом характерных частот поглощения карбонильной группы для пиримидин-4-онов [2—7].

При циклизации циннамилзамещенного (IX) под действием иода получен пентаиодид ангулярного строения (X) (схема 2). Его обработка сульфитом натрия приводит к основанию XI. Соединение XI при нагревании в полярном растворителе (этанол—ДМСО) перегруппировывается в пиразолотиазопиримидин (XII). Данное превращение, как уже было нами показано ранее [3], протекает через образование сульфурана (A) с последующим сужением цикла. Соединения XI и XII отличаются как по растворимости (XI более растворимо в этаноле), так и по своим физико-химическим характеристикам. Температура плавления XII на 100 °C больше, чем для XI, валентные колебания карбонильной группы в ИК-спектре для соединения XI наблюдались при 1635 см⁻¹,

тогда как для XII — в области 1675 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H соединений XI и XII также отличались характером химических сдвигов. Так, мультиплет метиленовой группы тригидротиазинового ядра соединения XI проявляется в области 3.05—3.18 м.д., а два метиновых протона — при 5.46—5.51 и 6.14—6.18 м.д. Для соединения XII наблюдался мультиплет метиленовой группы (3.87—3.96 м.д.) и два мультиплета метиновых групп при 4.00—4.09 и 5.83—5.90 м.д.

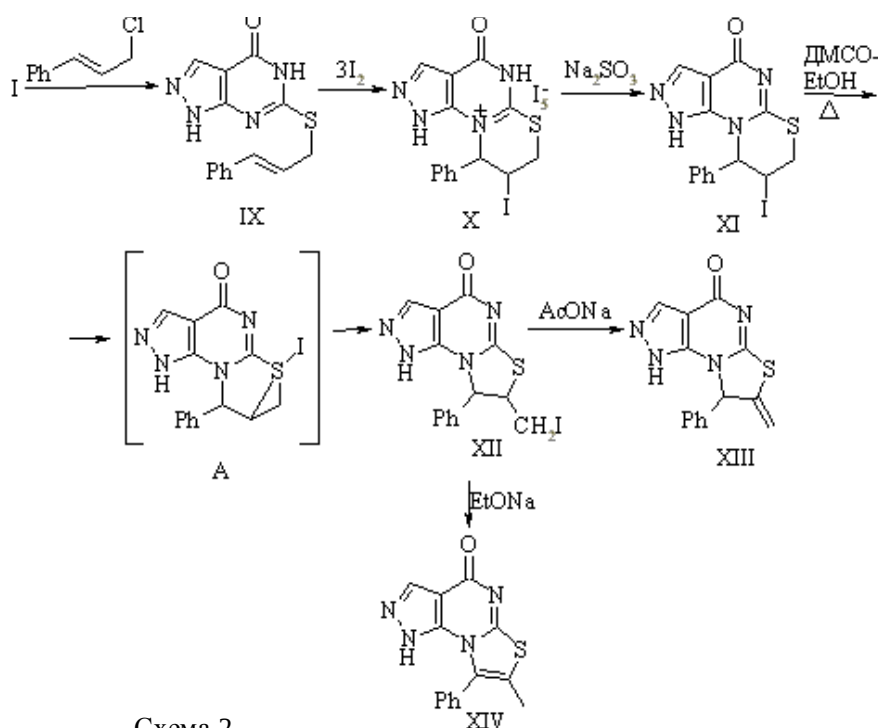


Схема 2.

При взаимодействии соединения XII с ацетатом натрия в ДМСО происходит отщепление HI, в результате чего было получено соединение XIII с экзоциклической двойной связью в тиазолиновом цикле. Однако если на соединение XII подействовать более сильным основанием, таким как этилат натрия, то образуется соединение XIV.

Таким образом, отличие в циклизации пиразолопиримидиновых систем от исследованных ранее [2—7] проявилось в образовании ангулярных производных при циклизации концентрированной серной кислотой, тогда как ранее наблюдалось образование линейных производных. Возможно, это объясняется протонированием в кислой среде пиразольного цикла и понижением электронной плотности на атомах азота пиримидинового ядра. Однако циклизация соединения II и IX иодом происходит, как и в случаях хинозалиинов, пиримидинов и тиенопиримидинов с образованием ангулярных соединений.

ИК-спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H сняты на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО- d_6 с внутренним стандартом TMS.

6-Аллилтио-1H-пиразоло[3,4-d]пиримидин-4-(5H)-он (II). К суспензии 2.06 г (10 ммоль) соединения I в 50 мл этанола прибавляли 1.04 мл (12 ммоль) аллилбромид и кипятили при перемешивании 1 ч. Реакционную смесь охладил, осадок

отфильтровали, промыли водой, этанолом, сушили при 80 °С. Выход 1.42 г (68 %), т.пл. 255–256 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.87 д (2H, CH_2 , $J=6.6$ Гц); 5.17 д (1H, CH, $J=9.9$ Гц); 5.36 д (1H, CH, $J=17.1$ Гц); 5.91–6.04 м (1H, CH); 8.01 с (1H, CH); 12.35 с (1H, NH); 13.65 с (1H, NH).

Найдено, %: C 46.57; H 3.54; N 26.82; S 15.19. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{OS}$. Вычислено, %: C 46.14; H 3.87; N 26.90; S 15.40.

8-Иодметил-5H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-*e*]тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-4-оний пентаиодид (III). К суспензии 0.42 г (2 ммоль) соединения II в 5 мл уксусной кислоты при перемешивании прикапывали раствор 1.53 г (6 ммоль) иода в 100 мл уксусной кислоты. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 48 ч. Осадок отфильт-

ровали, промыли гексаном, сушили на воздухе. Выход 1.57 г (81 %), т.пл. 163–164 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1690 (C=O); 1600; 1540; 1325; 1260; 1160. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.55–3.61 м (1H, CH); 3.74–3.79 м (1H, CH); 3.95–4.11 м (2H, CH_2); 5.28–5.35 м (1H, CH); 8.79 с (1H, CH); 14.28 с (1H, NH).

Найдено, %: C 10.04; H 0.85; I 78.21; N 5.83; S 3.35. $\text{C}_8\text{H}_8\text{I}_6\text{N}_4\text{OS}$. Вычислено, %: C 9.91; H 0.83; I 78.52; N 5.78; S 3.31.

8-Иодметил-4H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-*e*]тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-4-он (IV). К раствору 1.94 г (2 ммоль) соединения III в 25 мл ДМСО порциями прибавляли раствор Na_2SO_3 в воде до обесцвечивания реакционной смеси. Осадок отфильтровали, промыли водой, этанолом, сушили на воздухе. Выход 0.51 г (77 %), т.пл. 240 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1640 (C=O); 1590; 1560; 1430; 1380; 1180. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.32–3.37 м (1H, CH); 3.71–3.76 м (1H, CH); 3.85–3.92 м (1H, CH); 4.00–4.05 м (1H, CH); 5.05–5.12 м (1H, CH); 8.45 с (1H, CH); 13.77 с (1H, NH).

Найдено, %: C 28.85; H 2.13; I 38.12; N 16.58; S 9.53. $\text{C}_8\text{H}_7\text{IN}_4\text{OS}$. Вычислено, %: C 28.76; H 2.11; I 37.98; N 16.77; S 9.60.

8-Метилиден-4H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-*e*]тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-4-он (V).

Метод 1. К раствору 0.13 г (5.8 ммоль) Na в 30 мл этанола прибавили 1.50 г (4.5 ммоль) соединения IV и перемешивали 48 ч. Реакционную смесь

упарили, твердый остаток обработали водой. Осадок отфильтровали, промыли этанолом, диэтиловым эфиром, сушили на воздухе.

Метод 2. 1.00 г (3 ммоль) соединения IV растворили в 10 мл морфолина и перемешивали при комнатной температуре 36 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промыли этанолом. Кристаллизовали из смеси ДМСО—этанол. Выход 0.69 г (74 %), метод 1; 0.54 г (88 %), метод 2, т.пл. >300 °С. ИК-спектр, δ , см⁻¹: 1650 (C=O); 1620; 1570; 1440; 1365; 1265; 1180. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 4.35 с (2H, CH₂); 5.08 д (1H, CH, $J=1.5$ Гц); 6.21 д (1H, CH, $J=1.5$ Гц), 8.56 с (1H, CH), 13.93 с (1H, NH).

Найдено, %: C 46.34; H 3.02; N 27.28; S 15.31. C₈H₆N₄OS. Вычислено, %: C 46.59; H 2.93; N 27.17; S 15.55.

8-Метил-4H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-е]тиазоло[3,2-а]пиримидин-4-он (VI).

Метод 1. 0.21 г (1 ммоль) соединения V растворили в концентрированной серной кислоте и перемешивали 16 ч. Реакционную смесь вылили на лед, довели до нейтральной реакции раствором NaHCO₃. Осадок отфильтровали, промыли этанолом, петролейным эфиром. Кристаллизовали из смеси ДМСО—этанол.

Метод 2. По аналогичной методике соединение VI было получено исходя из соединения VII.

Метод 3. К раствору 0.14 г (6 ммоль) Na в 20 мл этанола прибавили 0.62 г (3 ммоль) соединения VII и перемешивали 48 ч. Реакционную смесь упарили на водоструйном насосе. Твердый остаток обработали 40 мл воды, профильтровали. Фильтрат довели до pH~7 разбавленной соляной кислотой. Осадок отфильтровали, промыли водой, сушили на воздухе.

Выход 0.07 г (32 %), метод 1; 0.16 г (77 %) метод 2; 0.41 г (67 %), метод 3, т.пл. >300 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1615 (C=O); 1550; 1420; 1340; 1170. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.72 с (3H, CH₃); 6.91 с (1H, CH); 8.56 с (1H, CH); 13.99 с (1H, NH).

Найдено, %: C 46.43; H 2.95; N 27.08; S 15.63. C₈H₆N₄OS. Вычислено, %: C 46.59; H 2.93; N 27.17; S 15.55.

6-Пропаргилтио-1H-пиразоло[3,4-d]пиримидин-4(5H)-он (VII). К суспензии 2.06 г (10 ммоль) соединения I в 20 мл этанола прибавили 1.34 мл (12 ммоль) 80 %-го раствора пропаргилбромида в толуоле и кипятили при перемешивании 1 ч. Реакционную смесь охладили, осадок отфильтровали, промыли водой, этанолом, сушили на воздухе. Выход 1.79 г (87 %), т.пл. >300 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.38 т (1H, CH, $J=2.4$ Гц); 4.05 д (2H, CH₂, $J=2.4$ Гц); 7.99 с (1H, CH); 12.49 с (1H, NH);

13.72 с (1H, NH).

Найдено, %: C 46.43; H 2.86; N 27.41; S 15.32. C₈H₆N₄OS. Вычислено, %: C 46.59; H 2.93; N 27.17; S 15.55.

8-Метил-4H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-е]тиазоло[3,2-а]пиримидин-4-он (VIII). Соединение VIII было получено из соединения II по методике синтеза соединения VI (метод 1). Выход 0.13 г (62 %), т.пл. >300 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1630 (C=O); 1595; 1560; 1430; 1380; 1265; 1180. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.49 д (3H, CH₃, $J=6.0$ Гц); 3.25–3.30 м (1H, CH); 3.83–3.89 м (1H, CH); 5.02–5.12 м (1H, CH); 8.43 с (1H, CH); 13.73 с (1H, NH).

Найдено, %: C 46.12; H 3.82; N 27.08; S 15.32. C₈H₈N₄OS. Вычислено, %: C 46.14; H 3.87; N 26.90; S 15.40.

6-Циннамилтио-1H-пиразоло[3,4-d]пиримидин-4(5H)-он (IX). К суспензии 2.06 г (10 ммоль) соединения I в 50 мл этанола прибавили 1.67 мл (12 ммоль) циннамилхлорида и кипятили при перемешивании 1 ч. Реакционную смесь охладили, осадок отфильтровали, промыли водой, этанолом, сушили на воздухе. Выход 2.19 г (77 %), т.пл. 288–289 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 4.05 д (2H, CH₂, $J=7.2$ Гц); 6.36–6.46 м (1H, CH); 6.73 д (1H, CH, $J=16.2$ Гц); 7.22–7.44 м (5H, аром.); 7.97 с (1H, CH); 12.38 с (1H, NH); 13.64 с (1H, NH).

Найдено, %: C 58.86; H 4.28; N 19.51; S 11.36. C₁₄H₁₂N₄OS. Вычислено, %: C 59.14; H 4.25; N 19.70; S 11.28.

8-Иод-9-фенил-5H-1,7,8,9-тетрагидропиразоло-[4',3':5,6]пиримидо[2,1-b][1,3]тиазин-4-оний пентаиодид (X). К суспензии 0.57 г (2 ммоль) соединения IX в 5 мл уксусной кислоты при перемешивании прикапывали раствор 1.53 г (6 ммоль) иода в 100 мл уксусной кислоты. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 72 ч. Осадок отфильтровали, промыли гексаном, сушили на воздухе. Выход 1.82 г (87 %), т.пл. 151–152 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1710 (C=O); 1600; 1445; 1295; 1245; 1185. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.13–3.42 м (2H, CH₂); 5.47–5.56 м (1H, CH); 6.33–6.38 м (1H, CH); 7.40–7.48 м (5H, аром.); 8.73 с (1H, CH); 14.21 с (1H, NH).

Найдено, %: C 16.17; H 1.17; I 72.33; N 5.43; S 3.09. C₁₄H₁₂I₆N₄OS. Вычислено, %: C 16.08; H 1.16; I 72.81; N 5.36; S 3.07.

8-Иод-9-фенил-4H-1,7,8,9-тетрагидропиразоло-[4',3':5,6]пиримидо[2,1-b][1,3]тиазин-4-он (XI). К раствору 2.09 г (2 ммоль) соединения X в 20 мл ацетона прибавляли водный раствор Na₂SO₃ до обесцвечивания реакционной смеси. Полученную смесь упарили на 1/3 в вакууме водоструйного насоса.

Осадок отфильтровали, промыли водой, сушили на воздухе. Выход 0.78 г (95 %), т.пл. 171–172 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1635 (C=O); 1580; 1535; 1395; 1250; 1230. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.05–3.18 м (2H, CH_2); 5.46–5.51 м (1H, CH); 6.14–6.18 м (1H, CH); 7.30–7.44 м (5H, аром.); 8.42 с (1H, CH); 13.69 с (1H, NH).

Найдено, %: C 40.73; H 2.73; I 30.78; N 13.58; S 7.75. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{IN}_4\text{OS}$. Вычислено, %: C 40.99; H 2.70; I 30.93; N 13.66; S 7.82.

7-Иодметил-8-фенил-4H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-е]тиазоло[3,2-а]пиримидин-4-он (XII). К суспензии 0.82 г (2 ммоль) соединения XI в 15 мл кипящего этанола порциями по 2–3 мл прибавляли ДМСО до полного растворения осадка. Раствор кипятили при перемешивании 2 ч, растворитель удаляли в вакууме. Остаток обрабатывали водой, осадок отфильтровывали, промывали этанолом, диэтиловым эфиром, сушили на воздухе. Выход 0.56 г (68 %), т.пл. 270–271 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1675 (C=O); 1585; 1445; 1380; 1160. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.87–3.96 м (2H, CH_2); 4.00–4.09 м (1H, CH); 5.83–5.90 м (1H, CH); 7.20–7.45 м (5H, аром.); 8.42 с (1H, CH); 13.62 с (1H, NH).

Найдено, %: C 40.61; H 2.68; I 30.85; N 13.54; S 7.73. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{IN}_4\text{OS}$. Вычислено, %: C 40.99; H 2.70; I 30.93; N 13.66; S 7.82.

7-Метилиден-8-фенил-4H-1,7,8-тригидропиразоло[4,3-е]тиазоло[3,2-а]пиримидин-4(4H)-он (XIII). К раствору 0.41 г (1 ммоль) соединения XII в 15 мл ДМСО прибавили 0.16 г (2 ммоль) ацетата натрия и перемешивали при 70–80 °С 2 ч. Раствор упарили в вакууме водоструйного насоса и остаток обработали 40 мл воды. Осадок отфильтровывали, промыли водой, сушили на воздухе. Выход 0.16 г (56 %), т.пл. 247–248 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1640 (C=O); 1555; 1440; 1375; 1170; 1065. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.49–5.52 м (1H, CH); 5.57–5.60 м (1H, CH); 6.60 с (1H, CH); 7.32–7.43 м (5H, аром.); 8.43 с (1H, CH); 13.58 с (1H, NH).

Найдено, %: C 59.00; H 3.49; N 19.96; S 11.55. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OS}$. Вычислено, %: C 59.56; H 3.57; N 19.84; S 11.36.

7-Метил-8-фенил-4H-1-гидропиразоло[4,3-е]тиазоло[3,2-а]пиримидин-4-он (XIV). К раствору 0.05 г (2 ммоль) натрия в 20 мл этанола приба-

вили 0.41 г (1 ммоль) соединения XII. Раствор перемешивали при 60 °С 1 ч, после чего упарили досуха, обработали водой и профильтровали. Фильтрат довели до pH ~ 7 уксусной кислотой. Осадок отфильтровывали, промыли водой, сушили при 80 °С. Выход 0.19 г (67 %), т.пл. >300 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1630 (C=O); 1550; 1420; 1060. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.13 с (3H, CH_3); 7.51 с (5H, аром.); 8.44 с (1H, CH); 13.66 с (1H, NH).

Найдено, %: C 59.67; H 3.60; N 19.90; S 11.21. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OS}$. Вычислено, %: C 59.56; H 3.57; N 19.84; S 11.36.

РЕЗЮМЕ. 6-Аліл(пропаргїл)-тіопіразолопиримидин-4(5H)-они під дією сірчаної кислоти, йоду та етилату натрію утворюють конденсовані похідні 4H-піразоло[4,3-е]тіазоло[3,2-а]пиримидин-4-ону. 6-Цинамілтіопіразолопиримидин-4(5H)-он реагує з йодом з утворенням 8-йодо-9-феніл-5H-1,7,8,9-тетрагідропіразоло[4',3':5,6]пиримідо[2,1-b][1,3]тіазин-4-ону, який при нагріванні у розчині етанол—ДМСО перегрупується у 7-йодометил-8-феніл-4H-1,7,8-тригідропіразоло[4,3-е]тіазоло[3,2-а]пиримидин-4-он.

SUMMARY. 6-Allyl(propargyl)-thiopyrazolopyrimidine-4(5H)-ones form pyrazolo[4,3-e]thiazolo[3,2-a]pyrimidine-4-one condensed derivatives under the influence of sulfuric acid, iodine and sodium ethylate. The reaction of 6-cinnamylthiopyrazolopyrimidine-4(5H)-one with iodine leads to 8-iodo-9-phenyl-5H-1,7,8,9-tetrahydropyrazolo[4',3':5,6]pyrimido[2,1-b][1,3]thiazine-4-one, which undergoes the rearrangement into 7-iodomethyl-8-phenyl-4H-1,7,8-trihydropyrazolo[4,3-e]thiazolo[3,2-a]pyrimidine-4-one by heating in the ethanol—DMSO solution.

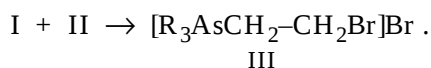
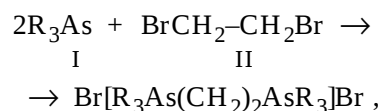
1. Геваза Ю.И., Станинец В.И. // Укр. хим. журн. -2002. -72, № 12. -С. 67—76.
2. Васькевич Р.И., Хрипак С.М., Станинец В.И. и др. // Журн. орган. химии. -2000. -№ 7. -С. 1091—1096.
3. Васькевич Р.И., Хрипак С.М., Станинец В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2000. -№ 11. -С. 47—52.
4. Орысык В.В., Зборовский Ю.Л., Станинец В.И. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -№ 5. -С. 739—744.
5. Сливка Н.Ю., Геваза Ю.И., Станинец В.И. // Там же. -2004. -№ 5. -С. 776—783.
6. Wippich P., Hendreich C., Gutschow M., Leistner S. // Synthesis. -1996. -№ 6. -S. 741—747.
7. Ким Д.Г., Шмыгарев В.И. // Химия гетероцикл. соединений. -1995. -№ 2. -С. 211—213.

СИНТЕЗ БРОМИСТЫХ 2-БРОМЭТИЛТРИАЛКИЛ(АРИЛ)АРСОНИЕВ

Продуктами взаимодействия третичных арсинов с 1,2-дибромэтаном являются бромистые соединения 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев. При обработке спиртовыми растворами последних водных растворов смеси бромидов меди (II) и калия осаждаются тетрабромocupраты (II) четвертичных арсониев с почти количественным выходом. Аналогичные результаты достигаются и при использовании медного купороса в качестве исходного материала, если его последовательно обработать эквивалентными количествами бромида калия и бромистых 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев.

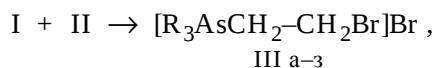
Настоящая работа является логическим продолжением предыдущего исследования [1] и ставит целью изучить взаимодействие триалкил(арил)арсинов с 1,2-дибромэтаном, а впоследствии исследовать свойства синтезированных соединений.

Исходя из состава и, особенно, строения электрофильного реагента — дибромэтана — ожидалось протекание реакции по двум направлениям:



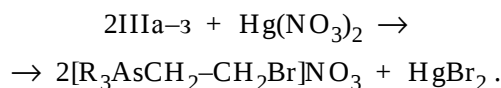
Учитывая этот факт, исходные вещества вводились в реакцию в соотношении $\text{R}_3\text{As} : \text{BrCH}_2\text{—CH}_2\text{Br} = 2 : 1$ и $1 : 1$ (избытки 1,2-дибромэтана ~5 % на каждый опыт). Поскольку при комнатной температуре алкилирование третичных арсинов нередко длится месяцами [1], процесс проводили в запаянных пирексовых ампулах при температуре кипения воды. Оказалось, что после нагревания в течение 1—3 сут выделялись крупнокристаллические вещества, которые на фильтре промывали диэтиловым эфиром, а затем переосаждали этим же растворителем из абсолютного спирта до достижения постоянства температуры плавления.

Выяснилось, что направление процесса не зависит от состава и строения исходных третичных арсинов и от мольного соотношения реагирующих веществ — во всех случаях продуктами взаимодействия являются бромиды 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев:



$\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$, *изо*- C_3H_7 , C_4H_9 , *изо*- C_4H_9 , C_6H_5 , *о*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, *п*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ и *п*- $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$.

То, что в результате нуклеофильного присоединения из двух атомов брома 1,2-дибромэтана один атом входит во внутреннюю сферу, а второй связан с центральным атомом ионногенно, легко подтверждается с помощью реакции двойного обмена. Было установлено, что бромид-ион в синтезированных солях количественно титруется меркуриметрическим методом [2]:



При таких условиях максимальное отклонение массовой доли бромид-иона, по сравнению с теоретическим, не превышает $\pm 0.4 \%$ (табл. 1).

Синтезированные бромиды 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (III а–з) представляют собой крупнокристаллические вещества разного цвета (табл. 1), не растворимые в бензоле, диэтиловом эфире и в других обычных органических растворителях (апротонных), сравнительно хорошо растворимые в диметилформамиде и этиловом спирте, мало растворимые в воде.

Строение полученных солей четвертичных арсониев (III а–з) было установлено с помощью ИК-спектроскопии (рисунок). Так, кватернизация мышьяка (III) при алкилировании третичных арсинов 1,2-дибромэтаном подтверждается смещением полосы поглощения связи $\text{As—C}_{\text{алиф}}$ с 578 до 660 см^{-1} и $\text{As—C}_{\text{ар}}$ — $440\text{--}470 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о sp^3 -гибридизации центрального атома [3]. В спектрах всех ароматических производных наблюдаются также полосы поглощения, обусловленные колебаниями фенильных групп в области $700, 740, 1580, 3000\text{--}3080 \text{ см}^{-1}$ и других заместителей как у атома мышьяка, так и у бензольного кольца [4, 5].

Координационные формулы синтезированных солей четвертичных арсониев (III а–з) подтверждаются и определением молярной электропроводимости (μ) в разбавленных растворах. Посколь-

Т а б л и ц а 1

Выходы, температуры плавления, молярная электропроводность (μ) и данные элементного анализа бромидов 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (III а–з)

Соединение	Выход, %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\mu, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	Цвет	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
					As	Br		As	Br
III а	87	92–93	43.5	Бесцветный	19.61	20.22	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{AsBr}_2$	19.34	20.41
б	78	128–129	42.2	"	20.52	20.19	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{AsBr}_2$	19.34	20.41
в	80	102–103	40.8	"	17.43	18.52	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{AsBr}_2$	17.20	18.35
г	83	142–143	40.4	"	16.95	18.63	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{AsBr}_2$	17.20	18.35
д	91	157–158	38.1	Коричневый	16.57	16.38	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{AsBr}_2$	15.18	16.19
е	77	177–178	38.0	Желтый	14.11	14.79	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{AsBr}_2$	13.99	14.93
ж	90	182–183	37.8	"	13.64	14.66	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{AsBr}_2$	13.99	14.93
з	85	165–166	37.6	Коричневый	11.59	13.09	$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{AsBr}_2$	11.98	12.78

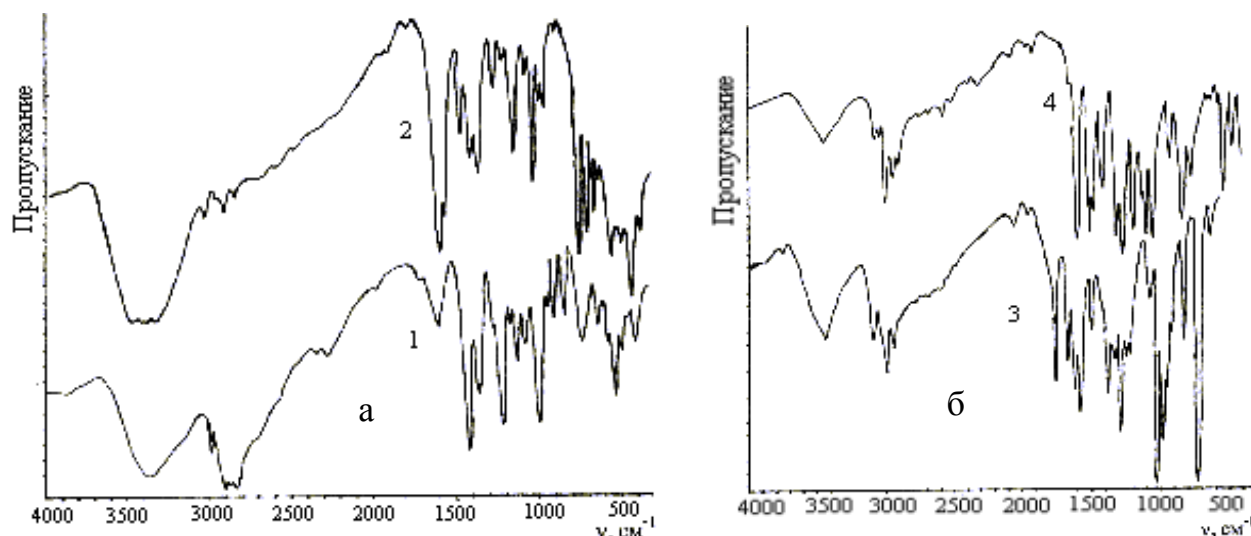


Рис. 1. ИК-спектры бромидов 2-бромэтилтри-*о*-толиларсония (1) и 2-бромэтилтри-*н*-толиларсония (2) (а) и тетрабромocupратов (II) 2-бромэтилтри-*н*-толиларсония (3) и 2-бромэтилтри-*н*-фенетоларсония (4) (б).

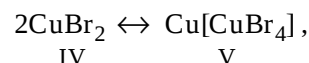
ку исследуемые катионо-анионные комплексы плохо растворимы в воде, их электропроводность была определена в предварительно очищенном этиловом спирте. Результаты этих исследований показывают (табл. 1), что величина μ колеблется в пределах $38\text{--}44 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, что соответствует двухионным электролитам [6]:



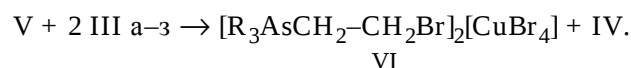
Ранее одним из нас [7] было установлено, что при гидрохимической обработке продуктов взаимодействия иодида меди (I) с иодистым калием, без выделения их (продуктов) в индивидуальном состоянии, иодидами четвертичных арсониев об-

разуются смешанные катионо-анионные комплексы общего состава $[\text{R}_4\text{As}]\text{K}[\text{CuI}_4]$. Синтезировав бромиды 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (III а–з), мы сочли целесообразным исследовать их комплексообразующую способность с медью (II).

Зная, что галогениды меди (II) в водных растворах образуют аутокомплексы [8]

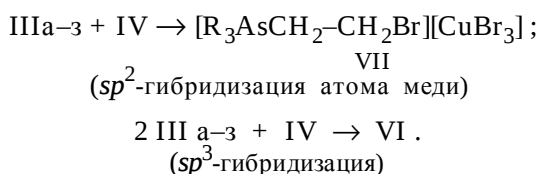


мы предполагали, что синтез катионо-анионных комплексов будет протекать по общей схеме:

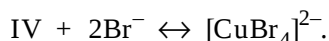


Для достижения поставленной цели реагирующие вещества брали в мольном соотношении 2:1 (CuBr_2), а реакции проводили в водно-спиртовых растворах.

Как оказалось, при смешении спиртовых растворов бромидов 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (III а–з) с водным раствором бромистой меди (II) сразу же осаждались мелкодисперсные вещества разного цвета, в зависимости от состава и строения исходных солей четвертичных арсониев и, особенно, от концентрации бромистой меди (II). Однако все наши попытки выделить продукты реакции в индивидуальном состоянии не удалось: не подчинялись перекристаллизации, переосаждению и аналогичным способам очистки, поскольку в воде и обычных органических растворителях исследуемые вещества практически не растворялись. Тем не менее, нами скрупулезно были исследованы химический состав и некоторые физические характеристики осадков. Выяснилось, что они не имели постоянной температуры плавления, а массовые доли брома в них и, особенно, мышьяка наводили на мысль, что исследуемые вещества в действительности представляли смеси не менее двух купратов (II), образование которых следует объяснять протеканием следующих реакций:



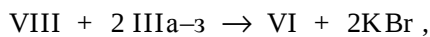
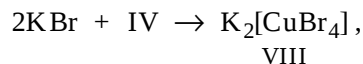
Образование тетрабромocupрата (II) в водных растворах объясняется ионной реакцией [8]:



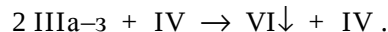
Из этого следует, что дефицит бром-ионов в растворах и является основным препятствием образования тетрабромocupратов (II) четвертичных арсониев. И действительно, с увеличением мольной доли бромистых четвертичных арсониев в 2 раза в реакционной массе, по сравнению стехиометрии, осаждались катионо-анионные комплексы общего состава VI, однако это было связано с большими потерями и без того дефицитных исходных солей четвертичных арсониев.

Принимая во внимание изложенное выше, мы постарались в дальнейшем дефицит бромид-ионов восполнить внесением определенного количества бромида калия в реакционную массу. Выяснилось, что при мольном соотношении реагирующих веществ IIIa–з: IV : KBr = 2:1:2 осаждаются тетрабромocupраты (II) 2-бромэтилтриал-

кил(арил)арсониев. Образование последних объясняется, по-видимому, протеканием следующих последовательных реакций:



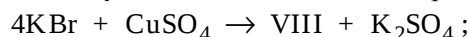
или суммарно:



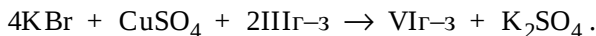
В результате образуются катионо-анионные координационные соединения с количественным выходом. Из суммарного уравнения видно, что роль бромистого калия заключается в создании оптимальных условий для завершения процесса по приведенному направлению. Это значит, что основным условием осаждения тетрабромocupратов (II) четвертичных арсониев является нахождение соответствующих анионов в растворах, образованию которых и способствует избыток бромид-ионов в реакционной массе.

Убедившись в этом, далее мы постарались осуществить синтез аналогичных катионо-анионных комплексов на основе других растворимых в воде солей меди (II). Для этой цели в качестве исходного материала был взят медный купорос.

Как оказалось, обработкой водно-спиртовыми растворами бромидов 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (III а–з) продуктов взаимодействия бромистого калия с сульфатом меди (II), без выделения последних (продуктов) в индивидуальном состоянии, осаждалась медь (II) в виде соответствующих купратов (II) четвертичных арсониев. Образование последних объясняется, по-видимому, протеканием следующих последовательных реакций:



или суммарно:



Чтобы сдвинуть равновесие вправо, и этим увеличить выход конечных продуктов, для реакции брали бромистого калия на 30–40 %, а солей четвертичных арсониев — приблизительно на 5 % больше по сравнению с рассчитанными количествами. В результате сразу же осаждались крупнокристаллические вещества разного цвета (в зависимости от состава и строения исходных солей четвертичных арсониев) с высокими выходами (табл. 2).

В ИК-спектрах всех синтезированных веществ наблюдаются полосы поглощения связи в области 620–660 ($\text{As--C}_{\text{алиф}}$) и 440–470 ($\text{As--C}_{\text{ар}}$) см^{-1} ,

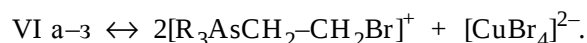
Т а б л и ц а 2

Выходы, температуры плавления, молярная электропроводность (μ) и данные элементного анализа тетрабромocupратов (II) 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (VI а–з)

Соединение	Выход, %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\mu, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				As	Cu	Br		As	Cu	Br
VI а	95	103–104	174.5	14.29	6.02	39.01	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{AsCuBr}_6$	14.73	6.24	39.29
б	98	166–167	174.0	14.94	6.40	39.42	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{AsCuBr}_6$	14.73	6.24	39.29
в	96	115–116	169.9	13.57	5.56	36.31	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{AsCuBr}_6$	13.74	5.82	36.63
г	95	142–143	168.0	13.60	5.59	36.35	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{AsCuBr}_6$	13.74	5.82	36.63
д	97	173–174	165.5	12.01	5.42	33.11	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{AsCuBr}_6$	12.35	5.23	32.92
е	98	152–153	164.7	11.08	4.77	30.50	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{AsCuBr}_6$	11.57	4.90	30.86
ж	98	159–160	165.0	11.72	5.11	30.46	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{AsCuBr}_6$	11.57	4.90	30.86
з	96	109–110	164.1	9.84	4.08	27.39	$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{AsCuBr}_6$	10.16	4.30	27.10

что свидетельствует о sp^3 -гибридизации мышьяка [3]. На самом деле, в таком же положении находится и атом меди, следовательно, как катионы, так и анионы синтезированных комплексов представляют собой тетраэдры.

Координационные формулы синтезированных тетрабромocupратов (II) четвертичных арсониев подтверждаются и определением молярной электропроводности (μ) в разбавленных растворах. Электропроводность была определена в предварительно очищенном нитрометане. Результаты этих исследований (табл. 2) показывают, что величина μ колеблется в пределах $164\text{--}174 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, что соответствует трехионным электролитам [6]:



Поскольку по данным ИК-спектроскопии и молярной электролитической проводимости исследуемые вещества представляют собой катионо-анионные координационные соединения, комплексобразующим атомом аниона $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ является медь (II), содержащая неспаренный электрон на $3d$ -подуровне, что приводит к появлению орбитального магнитного момента в результате движения по орбитали иона Cu (II), сочли целесообразным определить концентрацию парамагнитных частиц и методом ЭПР установить строение синтезированных соединений. Оказалось, что все спектры этих соединений схожи друг с другом. Поэтому в качестве примера нами приведен ЭПР-спектр тетрабромocupрата (II) 2-бромэтилтрифениларсония (рис. 2), из которого видно, что он имеет линию сильного асимметрического погло-

щения с анизотропным g -фактором: $g_x = 2.175$, $g_y = 2.09$, $g_z = 2.36$. Симметрия внутрикристаллического поля сильно отличается от аксиальной симметрии, что однозначно указывает на присутствие в исследуемых соединениях четырехкоординированной меди (II). Исходя из этого, можно заключить, что исследуемые вещества имеют состав и строение типа $[\text{R}_4\text{As}]_2[\text{CuBr}_4]$, где R меняется в широких пределах органических радикалов.

ИК-спектры соединений сняты на спектрометре Thermo–Nicolet Avatar-370 в интервале $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ в KBr, ЭПР-спектры — на спектрометре ЭПР-V в трехсантиметровом диапазоне.

Удельную электропроводность соединений в

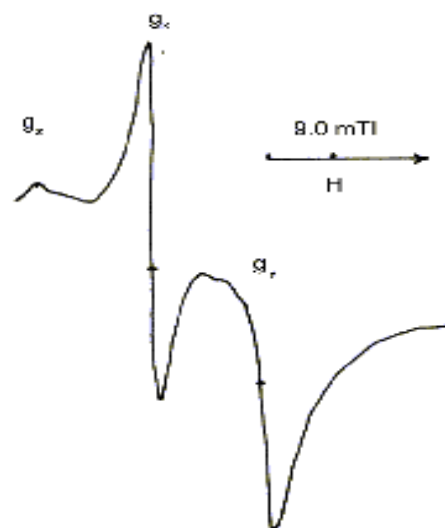


Рис. 2. ЭПР-спектр тетрабромocupрата (II) 2-бромэтилтрифениларсония.

разбавленных растворах измеряли при 25 °С на кондуктометре Импульс с точностью $\pm 1.5\%$. Температуру поддерживали постоянной с точностью $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Величины молярной электропроводности (μ) вычисляли по формуле: $\mu = 1000 \cdot \chi / c$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, где χ и c — соответственно удельная электропроводность и концентрация раствора.

Диэтиловый эфир, этиловый спирт, нитрометан и другие органические растворители подвергали предварительной очистке и сушке согласно работе [9]. Мышьяк количественно определяли по методу Эвинса [10], бромид-ион — меркуриметрическим [2], а содержание меди — комплексонометрическим методом [11].

Бромид 2-бромэтилтрипропиларсония (III а). Смешиванием 2.8 г трипропиларсина и 2.7 г 1,2-дибромэтана была получена прозрачная однородная смесь, термический эффект не наблюдался. Ампулу запаивали и нагревали на кипящей водяной бане при периодическом встряхивании. На другой день начало выделяться кристаллическое вещество, которое после выдерживания в течение 4 сут отделяли фильтрованием и промывали диэтиловым эфиром. Для очистки полученное соединение дважды переосаждали эфиром из безводного спиртового раствора и сушили в вакуум-эксикаторе над пентаоксидом фосфора и парафином до постоянной массы. Выход целевого продукта — 4.7 г (87 %).

Таким же способом синтезированы и другие бромиды четвертичных арсониев (III б–з) (табл. 1).

Тетрабромocupраты (II) 2-бромэтилтриалкил(арил)арсония.

А. На основе бромида меди (II):

Пример 1 (VI а). Раствор 0.06 г бромида меди (II) и 0.07 г бромида калия в 7–8 мл дистиллированной воды при постоянном встряхивании обрабатывали разбавленным спирто-водным (2:1 по объему) раствором 0.2 г 2-бромэтилтрипропиларсония. Сразу же выделялся мелкокристаллический осадок, который на ночь оставляли в маточном растворе для завершения процесса кристаллизации. На другой день содержимое колбы фильтровали, осадок промывали водой и спиртом, высушивали в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 и парафином до постоянной массы. Получили 0.24 г (95 %) 2-бромэтилтрипропиларсония (табл. 2).

Пример 2 (VI б). В описанных выше условиях (пример 1) из 0.04 г бромистой меди (II), 0.04 г бромида калия и 0.15 г 2-бромэтилтриизопропиларсония был синтезирован тетрабромocupрат (II) 2-бромэтилтриизопропиларсония в виде мелкокристаллического вещества. Выход — 0.8 г (98 %).

Некоторые физико-химические константы синтезированных этим путем тетрабромocupратов (II) четвертичных арсониев сведены в табл. 2.

Б. На основе медного купороса:

Пример 3 (VI в). К раствору смеси 0.06 г пентагидрата сульфата меди (II) и 0.12 г бромистого калия в 8 мл дистиллированной воды при постоянном встряхивании добавляли водно-спиртовой (2:1 по объему) раствор 0.22 г бромида 2-бромэтилтрипропиларсония. Сразу же выпал мелкокристаллический осадок, который для завершения кристаллизации оставляли в маточном растворе на ночь, после чего фильтровали, тщательно промывали бидистиллятом и сушили

Т а б л и ц а 3

Исходные соединения и выход целевых продуктов тетрабромocupратов (II) 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев III в–з

Соединение	Реагенты						Выход		
	$[\text{R}_3\text{AsCH}_2\text{--CH}_2\text{Br}]\text{Br}$		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		KBr		$[\text{R}_3\text{AsCH}_2\text{--CH}_2\text{Br}]_2[\text{CuBr}_4]$		
	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль	%
III в	2.2	0.005	0.6	0.003	1.2	0.001	2.7	0.002	96
г	2.1	0.005	0.6	0.003	1.2	0.001	2.0	0.002	95
д	1.9	0.004	0.5	0.002	1.0	0.008	1.9	0.002	97
е	1.2	0.002	0.3	0.001	0.6	0.005	1.2	0.0009	98
ж	1.3	0.002	0.3	0.001	0.6	0.005	1.3	0.001	98
з	1.6	0.003	0.3	0.001	0.6	0.005	1.5	0.001	96

в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 и парафином до постоянной массы. Выход целевого продукта — 0.27 г (96 %).

Аналогичным образом получены и другие комплексы 2-бромэтилтриалкил(арил)арсониев (VI г–з) на основе медного купороса (табл. 2). Исходные вещества и их количества, а также выходы целевых продуктов (III в–з) приведены в табл. 3.

РЕЗЮМЕ. Продуктами взаємодії третинних арсинів з 1,2-дибромметаном є бромісти сполуки 2-брометилтриалкіл(арил)арсоніїв. При обробці спиртовими розчинами останніх водних розчинів суміші бромідів міді (II) та калію осаджуються тетрабромocupрати (II) четвертинних арсоніїв з майже кількісним виходом. Аналогічні результати досягаються і при використанні мідного купоросу в якості вихідного матеріалу, якщо його послідовно обробити еквівалентними кількостями броміду калію і бромистих 2-брометилтриалкіл(арил)арсоніїв.

SUMMARY. The products of interaction between tertiary arsines and 1,2-dibromomethane are bromide compounds of 2-bromomethyltrialkyl(aryl)arsonium. When aqueous solutions of mixtures of copper (II) and potassium bromides are treated with alcoholic solutions, tetrabromocuprates (II) of quaternary arsonia precipitate with almost quantitative yield. Similar results are achieved when using blue vitriol as a starting material if it is sequentially treated

with equivalent amounts of potassium bromide and 2-bromomethyltrialkyl(aryl)arsonium bromides.

1. Гигаури Р.Д., Арабули Л.Г., Гигаури Р.И. и др. // Журн. общ. химии. -2006. -76, вып. 10. -С. 1576.
2. Гигаури Р.Д., Арабули Л.Г., Русия М.Ш., Кикалишвили М.А. // Хим. журн. Грузии. -2002. -2, № 3. -С. 195.
3. Rolf Minkwitz, Claudia Hirsch, Thorsten Barends // Europ. J. Inorg. Chem. -1999. -Р. 2249—2254.
4. Гигаури Р.Д., Робакидзе Н.З., Матиаишвили М.Н. и др. // Журн. общ. химии. -1998. -68, вып. 6. -С. 947.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Наука, 1963. -С. 97.
6. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. -М. Высш. шк., 1985. -С. 28.
7. Гигаури Р.Д., Кикалишвили М.И., Кипиани Э.И. и др. // Журн. общ. химии. -2005. -75, вып. 5. -С. 738—740.
8. Глинка Н.Л. Общая химия. -М.: Интеграл-пресс, 2004. -С. 354—376.
9. Вайсбергер Л., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958. -С. 518.
10. Фрейдлина Р.Х. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. -М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. -С. 164.
11. Логинов Н.Я., Воскресенский Л.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. -М.: Просвещение, 1975. -С. 376.

Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахишвили

Поступила 10.12.2007

УДК 547.51+547.23

Ю.Е. Климко, Д.А. Писаненко

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦЕТОНИТРИЛА К 5-МЕТИЛЕН-И 5-ЭТИЛИДЕНБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-2-ЕНАМ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ РИТТЕРА

Присоединение ацетонитрила к 5-метилен- и 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-енам в условиях реакции Риттера протекает с образованием соответствующих 2-алкил-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептанов. При увеличении времени реакции ацетонитрила с 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-еном в продуктах реакции, кроме указанных, появляются бициклические диацетиламины — 2-этил-2,5-диацетиламинобицикло[2.2.1]гептаны. Щелочным гидролизом 2-алкил-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептанов в диэтиленгликоле получены 2-алкил-5-аминотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептаны с выходом 70—73 %. 2-Этил-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан восстановлением литий алюмогидридом превращен в 2-этил-5-аминотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан, алкилированием которого диметил- и диэтилсульфатом синтезированы соответствующие диалкиламинопроизводные с выходом 62 %.

Амины каркасных углеводов и их производные представляют интерес для фармакологии как важнейшие биологически активные вещества [1, 2] и, прежде всего, как соединения, проявляю-

щие антивирусную активность [3]. Среди наиболее простых методов получения соединений этого ряда следует отметить реакцию Риттера [4], позволяющую осуществить одностадийный синтез аци-

© Ю.Е. Климко, Д.А. Писаненко, 2008

лированных аминов, которые могут быть легко модифицированы известными методами.

В настоящей работе представлены результаты исследования присоединения ацетонитрила к 5-метилен- и 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-енам (I и II) в условиях реакции Риттера. Реакцию проводили при большом избытке ацетонитрила, так как он использовался как реагент и растворитель одновременно. При взаимодействии диена I с ацетонитрилом в течение 0.5 ч при 20 °С в присутствии концентрированной H₂SO₄ при мольном отношении реагентов и катализатора, равном 1:90:5, выход продукта — 2-метил-экзо-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептана (III) составил 75 % (схема 1).

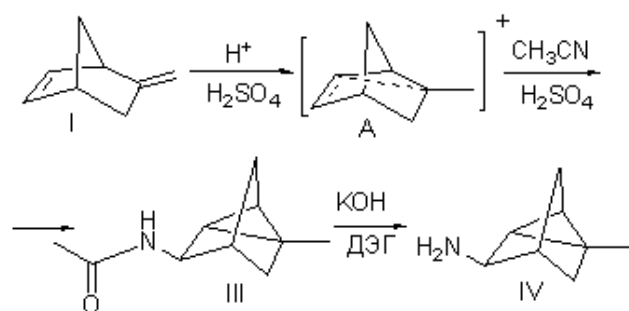


Схема 1.

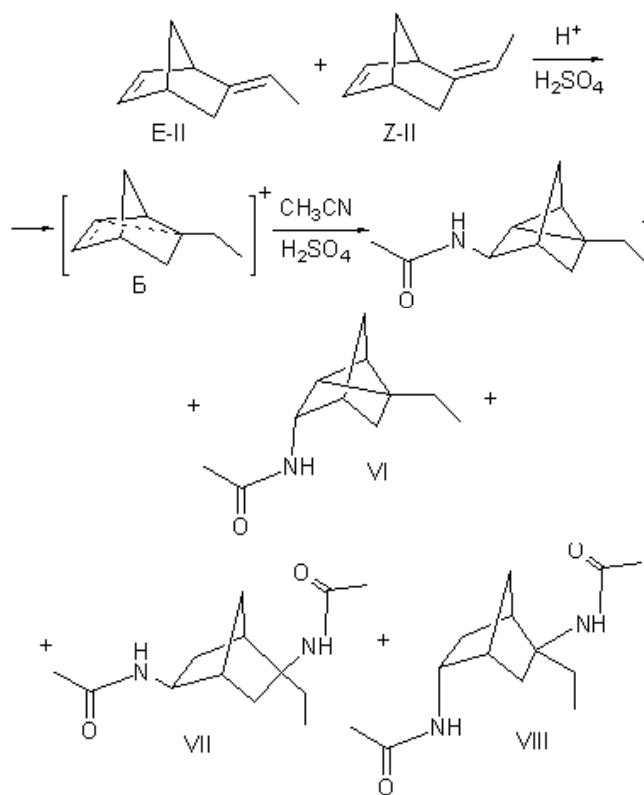


Схема 2.

Для диена II, используемого в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров, было изучено влияние условий проведения реакции Риттера на ее направление и состав продуктов в зависимости от продолжительности опытов и количества концентрированной H₂SO₄. Время реакции изменялось от 0.5 до 72 ч, количество концентрированной H₂SO₄ — от 2 до 7 молей на 1 моль диена II.

Из результатов опытов, представленных в таблице, видно, что основное влияние на резуль-

таты реакции оказывает время процесса. При непродолжительном контакте диена II с реагентом (опыты 4–7) получаются исключительно трициклические ацетиламины — 2-этилэкзо- и эндо-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептаны (V–VI) (схема 2). При увеличении времени реакции (опыты 1–3) наряду с основным продуктом ацетиламином V образуются значительные количества бициклических диацетиламинов — эндо-2-этилэкзо, экзо-2,5-диацетиламинобицикло[2.2.1]гептана (VII) и эндо-2-этилэкзо, эндо-2,5-диацетиламинобицикло[2.2.1]гептана (VIII).

Полученные результаты можно объяснить, используя известные представления о механизме реакции Риттера [4], согласно которому первоначально происходит образование карбокатиона при протонировании двойной связи. В исследуемых диенах I–II, содержащих гомосопряженные двойные связи, протонированию подвергается преимущественно семициклическая двойная связь [5] с образованием гомоаллильных катионов (А и Б в схемах 1 и 2), стабилизация которых осуществляется при взаимодействии с нуклеофильным атомом азота ацетонитрила

Состав продуктов реакции 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-ена (II) с ацетонитрилом по (ГЖХ)

Опыт	Мольное отношение II : MeCN : H ₂ SO ₄	Время реакции, ч	Выход продуктов, %
1	1 : 90 : 5	7	67(V), 17(VII), 13(VIII)
2	1 : 90 : 5	26	59(V), 28(VII), 12(VIII)
3	1 : 90 : 5	72	34(V), 50(VII), 14(VIII)
4	1 : 90 : 2	4	72(V), 28(VI)
5	1 : 90 : 2.5	0.5	73(V), 27(VI)
6	1 : 90 : 5	0.5	71(V), 29(VI)
7	1 : 90 : 7	0.5	69(V), 31(VI)

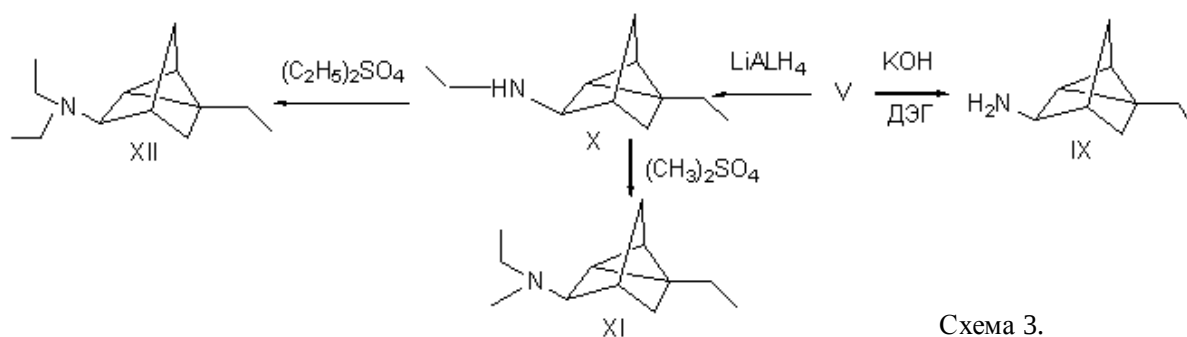


Схема 3.

и образованием экзо- и эндо-трициклических ацетиламинов (III, V—VI). Преимущественное образование экзо-изомеров — соединений III и V — можно объяснить как стерически более благоприятной экзо-атакой катионов А и Б нуклеофилом, так и большей устойчивостью экзо-изомера по сравнению с эндо-изомером [6, 7]. Например, в специальном опыте смесь экзо- и эндо-изомеров V и VI (соотношение 70:30), полученная в течение 0.5 ч, в условиях реакции через 24 ч превращалась в индивидуальный экзо-изомер V. Отсутствие продуктов присоединения нуклеофила по углероду C⁵ катионов А и Б связано, вероятно, с частичной компенсацией положительного заряда на нем вследствие +I-эффекта метильной и этильной групп, как это наблюдается и в описанном ранее присоединении органических кислот к диенам I и II [5, 7]. При осуществлении реакции по внутрициклической двойной связи следовало бы ожидать образования соединений со структурой 2- и 3-ацетиламино-5-алкилиденбицикло[2.2.1]гептана. В изученных нами условиях эти соединения не обнаруживаются, основным результатом реакции является образование трициклических ацетиламинов III, V, VI.

Увеличение времени взаимодействия (таблица, опыты 1–3) приводит к снижению содержания в продуктах реакции основного компонента — ацетиламина V и возрастанию количества диацетиламинов (VII—VIII). Такая зависимость дает основание предположить, что присоединение второй молекулы ацетонитрила происходит при расщеплении трехчленного цикла соединения V и образовании третичного катиона, который также стабилизируется преимущественно за счет экзо-атаки нуклеофила. Это подтверждается отдельным опытом, в котором показано, что конверсия индивидуального ацетиламина V в диацетиламин VII в условиях реакции составляет 56 % при полном отсутствии продуктов стабилизации промежуточного катиона за счет отщепления протона.

На основе синтезированных ацетиламинов

III и V с использованием известных методов были получены различные амины, как это показано на схемах 1 и 3.

Щелочным гидролизом ацетиламинов III и V в диэтиленгликоле получены амины IV и IX с выходами 73 и 70 % соответственно. Восстановлением ацетиламина V литий алюминогидридом синтезирован 2-этил-экзо-5-этиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан (X) с выходом 78 %. Последний действием диметилсульфата был превращен в 2-этил-экзо-5-метилэтиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан (XI), а реакцией с диэтилсульфатом — в 2-этил-экзо-5-диэтиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан (XII). Выходы аминов XI и XII составили 62 %.

Идентификацию соединений, образующихся при взаимодействии ацетонитрила с диенами I и II в присутствии концентрированной H₂SO₄ осуществляли с использованием ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии, результатов элементного анализа и ГЖХ-анализа, с привлечением литературных спектральных данных [8].

ИК-спектры записывали на приборе Specord 75IR, ЯМР ¹H-спектры снимали в CCl₄ на спектрометре TESLA BS-487 (80 МГц), внутренний стандарт — ГМДС, химические сдвиги измеряли в δ-шкале. ГЖХ-анализ осуществляли на приборе Цвет-102 (стеклянная колонка 1000×3 мм, 5 % апиезона L на носителе Inerton N-AW-HMDS, программирование при 50—260 °С, газ-носитель — гелий; капиллярная колонка 25×0.25 мм с апиезоном N). Разделение продуктов реакций проводили адсорбционной хроматографией на сорбенте Silicagel 40/100. Исходный диен I синтезировали по известной методике [7], диен II получали перегонкой технического продукта (смесь 85 % E- и 15 % Z-изомеров) [9].

Взаимодействие 5-метиленибицикло[2.2.1]гепт-2-ена(I) с ацетонитрилом. К раствору 1.06 г (0.01 моль) диена I в 47 мл ацетонитрила при охлаждении и перемешивании в течение 15 мин прибавляли 2.7 мл концентрированной H₂SO₄, затем смесь перемешивали 15 мин при 20 °С, нейтрализовали

раствором соды, органический слой отделяли. Осадок промывали ацетонитрилом, последний объединяли с органическим слоем, сушили сульфатом натрия, растворитель удаляли в вакууме, продукты анализировали ГЖХ. Выход ацетиламина (III) составил 1.24 г (75 %), т.пл. 126—129 °С (из гексана). Спектр ЯМР ^1H (м.д.): 7.34 (1H, NH, $J=6$ Гц), 3.62 (1H, гем. CH, $J=6$ Гц), 1.75 (3H, COCH₃), 1.87—0.81 (ост. 10H).

Найдено %: C 72.67, H 9.11, N 8.43. C₁₀H₁₅NO. Вычислено %: C 72.73, H 9.09, N 8.48.

2-Метил-экзо-5-аминотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан (III). К раствору 1.5 г (0.009 моль) ацетиламина II в 20 мл диэтиленгликоля прибавили 2.52 г KOH и нагревали при кипении в течение 6 ч. После охлаждения реакционную массу выливали в 100 мл 10 %-го раствора KOH и экстрагировали эфиром. Экстракт промыли 10 %-м раствором KOH, сушили твердым KOH, эфир упаривали. Выход амина III в виде желтой вязкой жидкости составил 0.82 г (73 %). Спектр ЯМР ^1H (м.д.): 2.75 (1H, гем. CH), 1.1 (3H, CH₃), 0.87 (2H, NH₂), 0.85—0.62 (ост. 7H).

Найдено %: C 77.98, H 10.61, N 11.35. C₈H₁₃N. Вычислено %: C 78.05, H 10.57, N 11.38.

Взаимодействие 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-ена (II) с ацетонитрилом. К раствору 5.0 г (0.037 моль) диена II в 194 мл ацетонитрила прибавляли при перемешивании и охлаждении необходимое количество концентрированной H₂SO₄, выдерживали заданное время при 20 °С. Обработку продуктов реакции проводили, как в опыте с диеном I, и анализировали их методом ГЖХ. Результаты опытов приведены в таблице.

2-Этил-экзо-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан (V) выделили препаративно адсорбционной хроматографией из реакционных продуктов опыта 4, элюент — диэтиловый эфир, $R_f=0.7$. Выход 3.6 г (54 %), т.пл. 91—93 °С (из смеси этилацетат + гексан). ИК-спектр (см⁻¹): 3300 (N—H), 1640 (C=O), 3050, 2850—3950 (C—H). Спектр ЯМР ^1H (м.д.): 7.37 (1H, NH, $J=6$ Гц), 3.62 (1H, гем. CH, $J=6$ Гц), 1.87 (1H, трет. CH), 1.75 (3H, COCH₃), 0.9—0.63 (ост. 11H).

Найдено %: C 73.73, H 9.61, N 7.76. C₁₁H₁₇NO. Вычислено %: C 73.74, H 9.50, N 7.82.

2-Этил-эндо-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан (VI) присутствует в двухкомпонентной смеси опытов 4—7 (таблица) и элюируется вторым при анализе ГЖХ. Время удерживания для него в 2 раза меньше такового для соединений VII—VIII в опытах 1—3 (таблица). С учетом данных ГЖХ и интегральной интенсивности сигналов спектров

ЯМР ^1H смеси двух продуктов опыта 4 к соединению VI отнесены следующие данные ЯМР ^1H (м.д.): 7.87 (1H, NH, $J=6$ Гц), 3.62 (1H, гем. CH, $J=6$ Гц), 1.87 (1H, трет. CH), 1.75 (3H, COCH₃), 0.9—0.65 (ост. 11CH).

Эндо-2-этил-экзо,экзо-2,5-диацетиламинобицикло[2.2.1]гептан (VII) выделили адсорбционной хроматографией из смеси веществ, полученной в опыте 3. Элюент — смесь эфир—метанол (10:1), $R_f=0.75$. Т.пл. 111—113 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР ^1H (м.д.): 7.85 (1H, NH), 7.50 (1H, NH), 3.85 (1H, гем. CH, $J=1$ Гц), 1.85 (3H, COCH₃), 1.75 (3H, COCH₃), 1.5 (2H, CH₂), 0.75 (3H, CH₃), 2.0—1.0 (ост. 8H).

Найдено %: C 65.81, H 9.05, N 11.83. C₁₃H₂₂N₂O₂. Вычислено %: C 65.55, H 9.24, N 11.76.

Эндо-2-этил-экзо,эндо-2,5-диацетиламинобицикло[2.2.1]гептан (VIII) выделили, как и соединение VII, из вышеуказанной смеси, $R_f=0.6$. Т.пл. 139—141 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР ^1H (м.д.): 7.75 (1H, NH), 7.45 (1H, NH), 3.87 (1H, гем. CH, $J=4$ Гц), 1.75 (6H, COCH₃), 1.5 (2H, CH₂), 0.75 (3H, CH₃), 2.0—1.0 (ост. 8H).

Найдено %: C 65.73, H 9.01, N 11.73. C₁₃H₂₂N₂O₂. Вычислено %: C 65.55, H 9.24, N 11.76.

Взаимодействие 2-этил-экзо-5-ацетиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептана V с ацетонитрилом. К раствору 0.3 г соединения V в 12 мл ацетонитрила прибавляли 0.7 мл концентрированной H₂SO₄ и выдерживали 75 ч при 20 °С. Реакционную массу нейтрализовали раствором соды, органический слой отделяли и анализировали методом ГЖХ. По данным анализа он содержал 46 % исходного вещества V и 54 % соединения VII.

Взаимодействие смеси соединений V—VI с ацетонитрилом. К раствору 1.0 г смеси соединений V—VI (соотношение 70:30) в 40 мл ацетонитрила прибавляли 2.3 мл концентрированной H₂SO₄, выдерживали 24 ч при 20 °С. Реакционную смесь обработали, как в предыдущем опыте, провели ГЖХ-анализ и установили, что она состоит только из соединения V (100 %).

2-Этил-экзо-5-аминотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан (IX). К раствору 3.5 г (0.02 моль) ацетиоамина V в 35 мл диэтиленгликоля прибавляли 4.7 г KOH, нагревали при кипении в течение 6 ч. После охлаждения выливали в 200 мл 10 %-го раствора KOH, экстрагировали эфиром, экстракт сушили KOH, растворитель удаляли в вакууме. Получили 1.88 г амина IX в виде темной вязкой жидкости (выход 70 %). Спектр ЯМР ^1H (м.д.): 2.75 (1H, гем. CH), 1.62—0.63 (ост. 14H). К полученному амину IX прибавили раствор 1.61 г (0.014 моль)

янтарной кислоты в эфире, выпавший сукцинат промыли эфиром и высушили, выход 2.3 г (66 %), т.пл. 237—239 °С (из воды).

Найдено %: С 78.79, Н 11.09, N 10.16. $C_9H_{15}N$. Вычислено %: С 78.83, Н 10.93, N 10.24.

2-Этил-экзо-5-этиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]-гептан (X). К суспензии 2.0 г $LiAlH_4$ в 100 мл эфира прибавили 5.0 г кристаллического ацетиламина V, нагрели до кипения и перемешивали 4 ч до растворения. Затем при охлаждении прибавили последовательно 2 мл воды, 2 мл 15 %-го раствора NaOH и 6 мл воды. Осадок отфильтровали, органический слой сушили KOH, эфир упарили и получили 3.6 г амина X (выход 78 %) в виде вязкой жидкости. Спектр ЯМР 1H (м.д.): 2.63 (1H, гем. CH), 2.37 (2H, N-CH₂), 1.75 (1H, NH), 1.5–0.5 (ост. 15H). К полученному амину X прибавили эфир, насыщенный HCl, выпавший осадок отфильтровали и высушили. Выход гидрохлорида амина X составил 4.0 г (91 %).

Найдено %: С 79.91, Н 11.55, N 8.43. $C_{11}H_{19}N$. Вычислено %: С 80.00, Н 11.52, N 8.48.

2-Этил-экзо-5-метилэтиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]-гептан (XI). К раствору 1.65 г (0.01 моль) амина X в 15 мл бензола прибавили 0.94 мл (0.01 моль) диметилсульфата и нагревали 24 ч при кипении. Реакционную смесь промыли 50 %-м раствором KOH, растворитель удалили в вакууме. Выход амина XI в виде желтой вязкой жидкости составил 1.1 г (62 %). Спектр ЯМР 1H (м.д.): 2.37 (1H, гем. CH), 2.25 (2H, N-CH₂), 2.0 (3H, N-CH₃), 1.75 (1H, трет. CH), 1.1–0.75 (ост. 14H).

Найдено %: С 80.35, Н 11.83, N 7.90. $C_{12}H_{21}N$. Вычислено %: С 80.45, Н 11.73, N 7.82.

2-Этил-экзо-5-диэтиламинотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]-гептан (XII). К раствору 1.65 г (0.01 моль) амина X в 15 мл бензола прибавили 1.3 мл (0.01 моль) диэтилсульфата нагревали 20 ч при кипении. Обработку реакционной смеси проводили, как и при получении амина XI. Выход маслообразного продукта XII — 1.2 г (62 %). Спектр ЯМР 1H (м.д.): 2.21 (1H, гем. CH), 1.5 (4H, N(CH₂)₂), 1.75 (1H, трет. CH), 1.37–0.75 (ост. 17H).

Найдено %: С 80.79, Н 11.85, N 7.21. $C_{13}H_{23}N$. Вычислено %: С 80.83, Н 11.92, N 7.25.

РЕЗЮМЕ. Приєднання ацетонітрилу до 5-метиліден-і 5-етиліденбіцикло[2.2.1]гепт-2-єнів в умовах реакції Ріхтера відбувається з утворенням відповідних 2-алкіл-5-ацетиламініотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептанів. При збільшенні часу реакції ацетонітрилу з 5-етиліденбіцикло[2.2.1]гепт-2-єном в продуктах реакції, крім вказаних, з'являються біциклічні ацетиламіни — 2-етил-2,5-діацетиламініобіцикло[2.2.1]гептани. Лужним гідролізом 2-алкіл-5-ацетиламініотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептанів в діетиленгліколі отримані 2-алкіл-5-амінотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептани з виходом 70—73 %. 2-Етил-5-ацетиламініотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан відновленням літій алюмогідридом перетворено в 2-етил-5-етиламініотрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан, алкілюванням якого диметил- і діетилсульфатом синтезовано відповідні діалкіламінопохідні.

SUMMARY. Addition of acetonitrile to 5-methylidene- and 5-ethylidenebicyclo[2.2.1]hept-2-enes under conditions of Ritter reaction proceeds with producing of the corresponding 2-alkyl-5-acetylaminotricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptanes. At increasing of reaction time acetonitrile with 5-ethylidenebicyclo[2.2.1]hept-2-ene in the reaction products, except mentioned products, bicycloacetylaminos — 2-ethyl-2,5-diacetylaminobicyclo[2.2.1]heptanes are appeared. By means of alkaline hydrolysis in diethylene glycol from 2-alkyl-5-acetylaminotricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptanes were obtained 2-alkyl-5-aminotricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptanes (70—73 % yield). Reducing with lithium aluminium hydride 2-ethyl-5-acetylaminotricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane was converted into 2-ethyl-5-ethylaminotricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane, which was alkylated with methyl- and ethylsulfate to corresponding dialkylaminoderivatives.

1. Geldenhugs W.J., Malan S.F., Bloomquist J.R. et al. // Medical Res. Rev. -2005. -25, № 1. -Р. 27—48.
2. Pat.3444302 US, US Cl.424-325. A61k27/00, C07c87/40. -Опубл.13.05.1969.
3. Исаев С.Д., Юрченко А.Г., Исаева С.С. // Физиол. активн. вещества. -1983. -Вып.15. -С. 3—15.
4. Krimen L.J., Cota D.J. // Organic Reactions. -1969. -17. -Р. 213—325.
5. Бобылева А.А., Дубицкая И.Ф., Беликова И.А. и др. // Журн. орган. химии. -1977. -13, № 10. -С. 2085—2092.
6. Нигматова В.Б., Андреев В.А., Пехк Т.И. и др. // Там же. -1990. -26, № 12. -С. 2552—2565.
7. Беликова И.А., Ордубади М.Д., Бобылева А.А. и др. // Там же. -1979. -15, № 2. -С. 320—327.
8. Shields T.C. // Canad. J. Chem. -1971. -49, № 7. -Р. 1142—1146.
9. Фельдблюм В.Ш. Синтез и применение непредельных циклических углеводов. -М.: Химия, 1982.

УДК 541.64:536.7

Т.Д. Ігнатова, Л.Ф. Косянчук, А.Є. Нестеров, Н.В. Ярова

ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧА НА СТУПІНЬ СЕГРЕГАЦІЇ В ПОЛІМЕРНИХ СУМІШАХ, СФОРМОВАНИХ *IN SITU*

Для сумішей лінійних полімерів (поліметилметакрилату з поліуретанами (ПУ) різної хімічної природи), сформованих *in situ* за різними типами одночасних реакцій, оцінені ступені сегрегації α ПУ в ПУ-збагачену фазу. Показано, що величина α визначається термодинамічною сумісністю компонентів (величиною параметра термодинамічної взаємодії χ_{12}), а також залежить від складу суміші і хімічної природи ПУ. На ступінь сегрегації ПУ значно впливає і введення в реакційні суміші мінерального наповнювача та його концентрація, що обумовлено в основному різким падінням швидкості фазового розділення, пов'язаним з обмеженням рухливості макромолекул в результаті їх взаємодій з поверхнею наповнювача і суттєвим збільшенням в'язкості системи.

У великій кількості робіт (див., наприклад, [1, 2]), присвячених вивченню особливостей формування взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), показано, що в залежності від співвідношення швидкостей хімічних реакцій утворення їх компонентів і фазового розділення можливі різні типи морфологічних структур. В системах, де швидкість цих хімічних реакцій перевищує швидкість фазового розділення, співвідношення компонентів мало змінюється в процесі реакцій до досягнення точки гелеутворення у напів-ВПС і ВПС, або досягнення склування суміші у напів-ВПС і сумішах лінійних полімерів, коли температура склування одного з компонентів досягає температури реакції. Після цього відбувається дуже повільне фазове розділення. Це відповідає концентраційному стрибку в область нерівноважного стану системи і фазове розділення не відрізняється від звичайного фазового розділення, індукованого температурним стрибком [2].

У системах, де швидкість фазового розділення набагато більша за швидкість хімічних реакцій, воно відбувається з утворенням доменної структури і співвідношення компонентів у доменах практично відповідає тому, що існувало на початкових стадіях фазового розділення. Подальший перебіг хімічних реакцій здійснюється в гетерогенних умовах. Оскільки при цьому збільшується в'язкість системи, швидкість фазового розділення зменшується і воно повільно продовжується, як і у першому випадку. Хімічні реакції зшивання і зашкловування суміші гальмують фазове розділення і пере-

водять систему в нерівноважний стан, а склад кінцевих розділених фаз буде залежати від співвідношення швидкостей реакцій і фазового розділення. Крім того, на процеси утворення кінцевих структур має суттєво впливати і ступінь сумісності компонентів. Відзначимо, що характерною особливістю систем, які одержують реакційним формуванням, є утворення міжфазної області в результаті загальмованого фазового розділення (так звана "вимушена" сумісність за відсутності справжньої термодинамічної сумісності) і спінодального механізму фазового розділення [2]. Таким чином, склади кінцевих розділених фаз і ступінь виділення компонентів в ту чи іншу фазу (ступінь сегрегації) мають, в принципі, залежати як від співвідношення швидкостей реакцій і фазового розділення, так і від сумісності компонентів.

При отриманні *in situ* сумішей двох лінійних полімерів процеси формування їх структури практично такі ж, як і для напів-ВПС та ВПС [3]. Відмінність полягає у відсутності хімічних реакцій зшивання і фіксації фазоворозділених структур після досягнення точки гелеутворення, що може завадити подальшому мікрофазовому розділенню системи. Для сумішей лінійних полімерів фазове розділення може відбуватися аж до досягнення температури склування однієї із виділених фаз і, таким чином, призводити до підвищення ступеня сегрегації компонентів в ту чи іншу фазу. При цьому, очевидно, ступінь сегрегації має залежати в основному від термодинамічної сумісності компонентів.

© Т.Д. Ігнатова, Л.Ф. Косянчук, А.Є. Нестеров, Н.В. Ярова, 2008

У зв'язку з цим було цікавим дослідити фазове розділення і оцінити ступені сегрегації компонентів в ту чи іншу фазу саме в сумішах лінійних полімерів і порівняти їх з термодинамічною сумісністю компонентів. З цією метою в даній роботі ми визначили ступені сегрегації компонентів в одну із фаз для сумішей поліуретану (ПУ) з поліметилметакрилатом (ПММА), сформованих *in situ*, а також дослідили вплив мінерального наповнювача на ступінь сегрегації. Раніше [4—7] нами було показано, що введення наповнювача в такі системи призводить до зміни співвідношення швидкостей реакцій утворення компонентів суміші, збільшення часу початку фазового розділення і різкого зменшення його швидкості. Ці ефекти пов'язані зі збільшенням в'язкості реакційного середовища внаслідок утворення структурної сітки наповнювача і зменшенням рухливості реагуючих компонентів, обумовленим адсорбційними взаємодіями їх з поверхнею наповнювача. Процеси фазового розділення в таких наповнених системах відбуваються в нерівноважних умовах, в результаті чого слід очікувати на істотне зменшення ступеня сегрегації компонентів і збільшення частки міжфазної області.

Для оцінки ступеня сегрегації в системі ПУ/ПММА ми застосували метод ДСК. Таке використання зручно з тієї причини, що досліджувана система складається із “м'якого” (ПУ) і “жорсткого” (ПММА) компонентів, при цьому стрибок теплоємності ΔC_p для ПУ майже в три рази більший, ніж для ПММА, а різниця між температурами склування T_c розділених фаз становить більше сотні градусів.

Відомо, що для однофазової суміші полімерів стрибок теплоємності ΔC_p — величина практично адитивна [8]. Тому розглядаючи ПУ-збагачену фазу як однофазову і квазірівноважну зі стрибком теплоємності ΔC_{p1} , ступінь сегрегації ПУ в ПУ-збагачену фазу можна оцінити як $\alpha = \Delta C'_{p1} / \Delta C^0_{p1}$, де $\Delta C'_{p1}$ — стрибок теплоємності при температурі склування ПУ-збагаченої фази, перерахований на 1 г ПУ з урахуванням фактичного вмісту ПУ в ПУ-збагаченій фазі ($\Delta C'_{p1} = \Delta C_{p1} w'_1 / w_1$, де w_1 — масова частка ПУ у вихідній суміші, w'_1 — у збагаченій фазі), а ΔC^0_{p1} — стрибок теплоємності чистого ПУ. Різницю ($\Delta C^0_{p1} - \Delta C'_{p1}$) можна віднести до кількості ПУ, який знаходиться поза ПУ-збагаченою фазою (в міжфазній області і ПММА-збагаченій фазі). Такий метод був використаний для оцінки ступеня сегрегації гнучких сегментів у сегментованих поліуретанах [9]. Там же було показано, що ступінь сегрегації гнучких сегментів

залежить від параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} між гнучкими і жорсткими сегментами, який, в свою чергу, залежить від хімічної природи компонентів. Тому і в нашій роботі за даними ДСК були розраховані параметри термодинамічної взаємодії χ_{12} між ПММА та ПУ, синтезованим на основі різних олігогліколів, з метою встановлення взаємозв'язку між ступенем сегрегації ПУ і параметрами χ_{12} , а також досліджено вплив наповнювача на ступінь сегрегації ПУ. Методом світлорозсіювання оцінювали залежність швидкості фазового розділення від складу сумішей та концентрації наповнювача.

Об'єктами досліджень були суміші ПММА і двох ПУ, синтезованих із макродіізоціанатів на основі олігопропіленгліколю (ОПГ) з $M=1000$ і толуйлєндіізоціанату (ТДІ) у співвідношенні 1:2 і бутандіолу як подовжувача ланцюга, та на основі оліготетраметилєнгліколю (ОТМГ) з $M=1000$ і гексаметилєндіізоціанату (ГМДІ) у тому ж співвідношенні і дієтилєнгліколю як подовжувача ланцюга. Каталізатор утворення ПУ — дибутиловодилауринат, ініціатор утворення ПММА — 1,1-азо-*bis*-(ізобутиронітрил). Одночасні реакції поліприєднання та вільнорадикальної полімеризації проводили при 333 К. Кінетику утворення ПУ і ПММА та фазове розділення, що супроводжує хімічні реакції, вивчали за методиками, описаними в роботі [3], а калориметричні виміри виконували за методикою, наведеною в [6]. За даними ДСК стрибки теплоємності ΔC_p дорівнювали 0.7 і 0.9 Дж/гК для ПУ на основі ОПГ і ОТМГ відповідно та 0.3 Дж/гК для ПММА (за даними [10] навіть 0.2 Дж/гК), а $T_c=253$ К для обох ПУ і 383 К для ПММА. Із залежності інтенсивності світлорозсіювання від часу перебігу реакцій розраховували параметр $2R(q)$, який характеризує швидкість фазового розділення, а із результатів ДСК за методом Каучмена [11] — склади виділених фаз, на основі яких оцінювали параметри термодинамічної взаємодії між компонентами сумішей χ_{12} , використовуючи рівняння типу наведених в [10]. Із даних ДСК розраховували також частку міжфазної області $(1-F)$ за співвідношенням, запропонованим Фрідом [12]:

$$1 - F = 1 - \frac{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}}{w_1 \Delta C_{p1}^0 + w_2 \Delta C_{p2}^0},$$

де ΔC_{pi} — стрибок теплоємності i -тої розділеної фази, ΔC_{pi}^0 — стрибок теплоємності i -го чистого компонента, а w_i — його масова частка у вихідній суміші. Наповнювачем був аеросил марки А-175

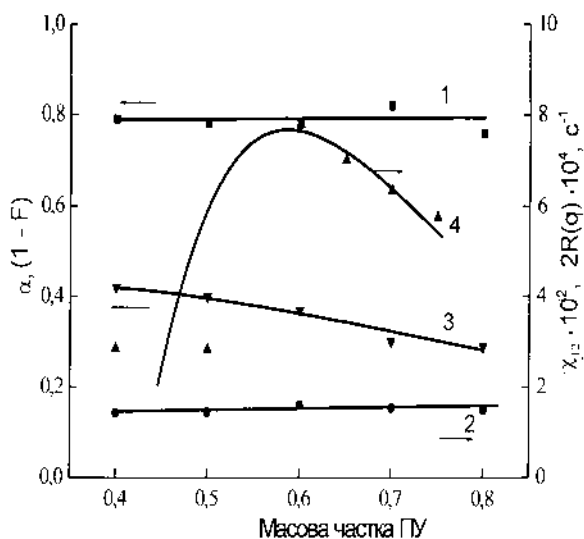


Рис. 1. Залежності ступеня сегрегації (1), параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} (2), частки міжфазної області (3) та параметра $2R(q)$ (4) від складу сумішей ПУ на основі ОПГ з ПММА.

з питомою поверхнею $175 \text{ м}^2/\text{г}$.

На рис. 1 наведені залежності ступеня сегрегації ПУ на основі ОПГ від складу сумішей ПУ/ПММА. Тут же наведені і концентраційні залежності параметрів термодинамічної взаємодії χ_{12} , параметрів $2R(q)$ і частки міжфазної області (1 – F). Видно, що для цих сумішей ступінь сегрегації ПУ в ПУ-збагачену фазу практично не змінюється зі складом суміші (крива 1). Мало змінюється і розрахована за Фрідом [12] частка міжфазної області (незначно зменшується зі збільшенням концентрації ПУ) (крива 3). В той же час концентраційна залежність параметра $2R(q)$ проходить через максимум (крива 4). Отже, в даному випадку, на відміну від напів-ВПС та ВПС [1, 2], відсутня кореляція між концентраційною залежністю ступеня сегрегації ПУ і швидкістю фазового розділення на його початкових стадіях. В той же час спостерігається гарна кореляція концентраційних залежностей α і параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} (криві 1 і 2). Ці дані свідчать про те, що склад кінцевих сумішей ПУ на основі ОПГ з ПММА практично не залежить ні від співвідношення швидкостей реакцій полімеризації і поліприсаднення [13], ні від швидкості фазового розділення на початкових стадіях, що суттєво відрізняє процес формування цих сумішей від процесу формування ВПС [1, 2].

Практично такі ж закономірності процесу сегрегації спостерігаються при формуванні *in situ* су-

мішей ПММА з ПУ, синтезованим на основі ОТМГ. Крім олігогліколя даний ПУ відрізняється від попереднього також іншою природою ізоціанату та подовжувача ланцюга, але, як було показано в [13], для цієї системи кінетичні закономірності утворення компонентів такі ж самі, як і для сумішей ПММА з ПУ, синтезованим на основі ОПГ [3]. Відмінність від попередньої системи полягає в тому, що ступінь сегрегації ПУ і параметр термодинамічної взаємодії χ_{12} зменшуються зі збільшенням вмісту ПУ (рис. 2, криві 1 і 2). В той же час, як і для попередньої системи, величина $2R(q)$ проходить через максимум у залежності від складу сумішей (крива 4). Невеликий максимум спостерігається і на концентраційній залежності частки міжфазної області (крива 3). Ці дані свідчать про те, що ступінь сегрегації ПУ, як і для попередньої системи, є функцією виключно параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} .

Введення наповнювача в дану систему приводить до суттєвого зменшення ступеня сегрегації ПУ (рис. 2, крива 1') і збільшення частки міжфазної області (крива 3'). Це може бути обумовлено як збільшенням сумісності компонентів (зменшенням параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} (крива 2'), так і зниженням швидкості фазового розділення на початкових стадіях. У даному разі саме швидкість фазового розділення відіграє основну роль у зменшенні ступеня сегрегації і збільшенні частки міжфазної області. Свідченням цьо-

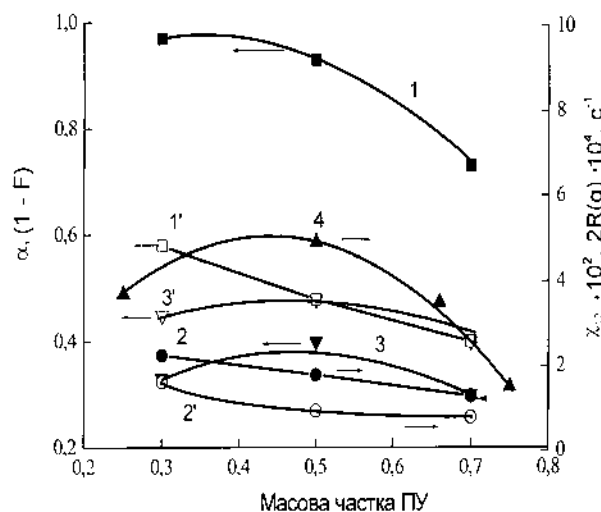


Рис. 2. Залежності ступеня сегрегації (1, 1'), параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} (2, 2'), частки міжфазної області (3, 3') та параметра $2R(q)$ (4) від складу ненаповнених (1–4) та наповнених 5 % аеросилу (1'–3') сумішей ПУ на основі ОТМГ з ПММА.

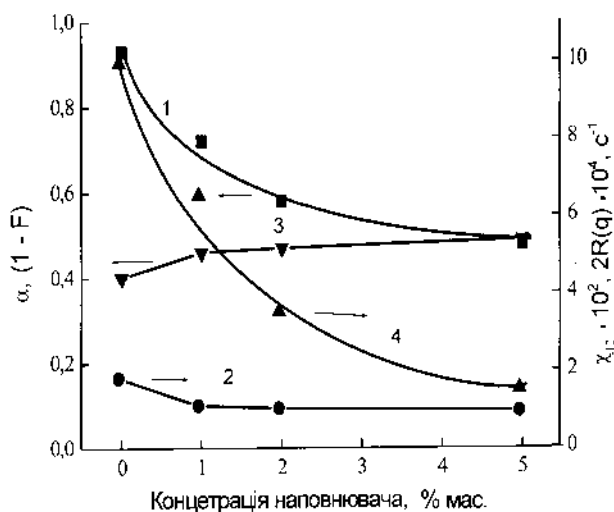


Рис. 3. Залежності ступеня сегрегації (1), параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} (2), частки міжфазної області (3) та параметра $2R(q)$ (4) від концентрації наповнювача для суміші ПУ на основі ОТМГ з ПММА складу ПУ/ПММА = 50/50.

го можуть бути дані рис. 3, де наведені залежності ступеня сегрегації ПУ, швидкості фазового розділення, параметра термодинамічної взаємодії і частки міжфазної області від концентрації наповнювача для суміші ПУ/ПММА складу 50/50. Як видно із рис. 3, зі збільшенням концентрації наповнювача різко зменшується швидкість фазового розділення (крива 4). В той же час величина параметра χ_{12} практично не залежить від концентрації наповнювача (крива 2). Різке зменшення параметра $2R(q)$ пов'язано не стільки із збільшенням сумісності системи при введенні наповнювача (зменшенням параметра χ_{12} , крива 2' на рис. 2 і крива 2 на рис. 3), скільки зі збільшенням в'язкості системи. Істотне збільшення в'язкості приводить до суттєвого зменшення коефіцієнта трансляційної дифузії компонентів, що, в свою чергу, різко знижує швидкість фазового розділення. Дійсно, згідно з теорією середнього поля [14], величина $2R(q)$ пропорційна уявному коефіцієнту дифузії D_{app} :

$$D_{app} = D_c(T)(\chi - \chi_s)/\chi_s = D_c(T)\epsilon_T,$$

де $\epsilon_T = (\chi - \chi_s)/\chi_s$ — рушійна сила фазового розділення, χ_s — параметр термодинамічної взаємодії між компонентами при температурі спінодалі, а $D_c(T)$ — коефіцієнт трансляційної дифузії. Таким чином, $2R(q)$ визначається двома факторами: коефіцієнтом трансляційної дифузії $D_c(T)$ і термодинамічною рушійною силою ϵ_T . Оскільки, як видно із рис. 3 (крива 2), параметр χ_{12} практично не

змінюється зі збільшенням концентрації наповнювача, тобто не змінюється термодинамічна рушійна сила ϵ_T , відповідальним за зниження ступеня сегрегації є різке зменшення трансляційного коефіцієнта дифузії $D_c(T)$, що приводить до падіння швидкості фазового розділення. Дійсно, автори роботи [15] показали, що, починаючи з відстані від твердої поверхні $\sim 4R_g$ (R_g — радіус інерції полімерного ланцюга), коефіцієнти дифузії макромолекул при $M = \text{const}$ лінійно зменшуються з наближенням до цієї поверхні.

Відзначимо, що різке зменшення параметра $2R(q)$ при введенні наповнювача спостерігалось нами і для звичайних сумішей лінійних полімерів при термостимульованому фазовому розділенні [16], що було приписано утворенню граничного шару на поверхні наповнювача і зменшенню трансляційного коефіцієнта дифузії $D_c(T)$, обумовленому обмеженням рухливості макромолекул через їх взаємодію з поверхнею наповнювача.

Відмітимо також, що в даному разі частка міжфазної області практично не залежить від концентрації наповнювача (крива 3 на рис. 3), що не зовсім зрозуміло: в принципі, зі збільшенням концентрації наповнювача і зменшенням швидкості фазового розділення має збільшуватися і частка міжфазної області [1, 2]. Можливо, цей ефект обумовлений недосконалістю рівняння Фріда для оцінки частки міжфазної області, яке не враховує перерозподіл компонентів у розділених фазах.

Таким чином, проведені дослідження показали, що на ступінь сегрегації “м'якого” компонента (ПУ) в сумішах лінійних ПУ з ПММА, сформованих *in situ* за різними типами одночасних реакцій, визначається виключно термодинамічною сумісністю компонентів, яка, в свою чергу, залежить від хімічної природи ПУ. Ці дані узгоджуються з результатами роботи [9], де показано, що ступінь сегрегації “м'яких” сегментів у сегментованих поліуретанах різної хімічної природи лінійно залежить від параметра термодинамічної взаємодії χ_{12} між “м'якими” і “жорсткими” сегментами. На ступінь сегрегації ПУ значно впливає також і введення в реакційні суміші мінерального наповнювача та його концентрація, що обумовлено різким падінням швидкості фазового розділення, пов'язаним з обмеженням рухливості макромолекул у результаті взаємодії з поверхнею наповнювача і суттєвим збільшенням в'язкості системи.

РЕЗЮМЕ. Для смесей линейных полимеров (полиметилметакрилата с полиуретанами (ПУ) различной хи-

мической природы), сформированных *in situ* по разным типам одновременных реакций, оценены степени сегрегации α ПУ в ПУ-обогащенную фазу. Показано, что величина α определяется термодинамической совместимостью компонентов, а также зависит от состава смеси и химической природы ПУ. На степень сегрегации значительно влияет и введение минерального наполнителя, что обусловлено в основном резким падением скорости фазового разделения, связанным с ограничением подвижности макромолекул в результате взаимодействия с поверхностью наполнителя и существенным увеличением вязкости системы.

SUMMARY. For the blends of linear polymers (poly(methyl methacrylate) and polyurethanes (PU) of the different chemical nature) formed *in situ* according to the different types of simultaneous reactions the segregation degrees of PU into PU-enriched phase have been evaluated. It is shown that the segregation degree is determined by thermodynamic compatibility of the components. The filler introduction influences on the segregation degree too. The effect observed may be explained by the rough decrease of phase separation rate, which is related with the restriction of macromolecules mobility imposed by the interactions with solid and the considerable increase of system viscosity.

1. Lipatov Yu.S. Phase-separated interpenetrating polymer networks. -Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
2. Lipatov Yu.S., Nesterov A.E. Thermodynamics of polymer blends. -Lancaster-Basel: Technomic Publ. Co, 1997.

3. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // Polym. Int. -2002. -51, № 9. -P. 772—780.
4. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E., Antonenko O.I. // Ibid. -2003. -52, № 5. -P. 664—669.
5. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Антоненко О.И. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 5. -С. 53—57.
6. Lipatov Yu.S., Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V. // Europ. Polym. J. -2006. -42, № 11. -P. 3102—3107.
7. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V. // J. Appl. Polym. Sci. -2006. -102, № 5. -P. 4545—4651.
8. Beckman E.J., Karasz F.E., Porter R.S. et al. // Macromolecules. -1988. -21, № 4. -P. 1193—1194.
9. Camberlin Y., Pascault J.P. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. -1984. -22, № 10. -P. 1835—1844.
10. Kim W.N., Burns C.M. // Macromolecules. -1987. -20, № 8. -P. 1876—1882.
11. Couchman P.R. // Ibid. -1978. -11, № 6. -P. 1156—1161.
12. Hourston D.J., Song M., Hammiche A. et al. // Polymer. -1997. -38, № 1. -P. 1—7.
13. Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2004. -46, № 9. -С. 1549—1557.
14. Hashimoto T., Kumaki J., Kawai H. // Macromolecules. -1983. -16, № 4. -P. 641—648.
15. Pu Y., Rafailovich M.H., Sokolov J. et al. // Phys. Rev. Lett. -2001. -87, № 20. -P. 206101 (1—4).
16. Lipatov Yu.S., Nesterov A.E., Ignatova T.D., Nesterov D.A. // Polymer. -2002. -43, № 3. -P. 875—880.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 27.02.2008

УДК 541.64.057, 678.744.3

В.С. Дутка, Ю.В. Деркач, Н.М. Сіховська

ПЕРОКСИДОВАНІ КОПОЛІМЕРИ СТИРОЛУ ТА МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ

Модифікацією кополімеру стиролу і малеїнового ангідриду довголанцюговою аліфатичною пероксикислою отримано пероксидовмісні полімерні продукти (ПСМА). Показано, що змінюючи співвідношення між ангідридними ланками макромолекули кополімеру і кількістю модифікатора — пероксидекановою кислотою, можна отримувати пероксидовмісні продукти з різним вмістом діацильних пероксидних груп. Знайдено ефективні константи швидкості термічного розпаду пероксидних груп макромолекули ПСМА і енергії активації процесу термолізу, які лежать в межах 91.1—127.2 кДж/моль.

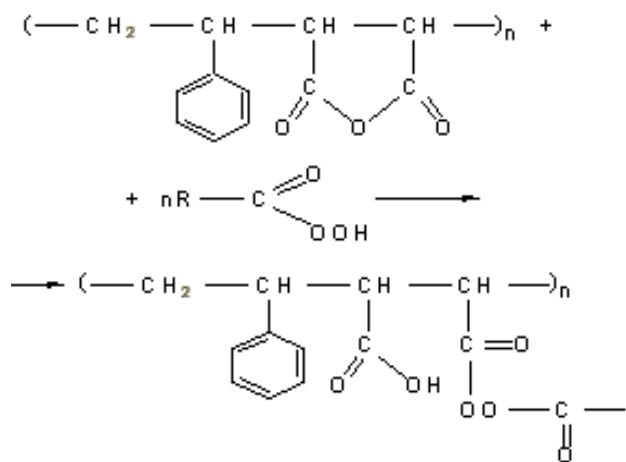
Реакційноздатні пероксидовмісні полімери широко застосовуються як ініціатори радикальної полімеризації, модифікатори поверхні мінеральних наповнювачів, компоненти для синтезу композиційних матеріалів та ін. [1—4]. Полімерні пероксидовмісні сполуки, які крім —О—О— групи міс-

тять і інші функціональні групи, можуть застосовуватись як структуруючі агенти полімерних композиційних матеріалів або використовуватись для обробки твердих поверхонь [5—7]. У циклі робіт, виконаних під керівництвом професора С. Воронова [7—10], показано, що гетерофункціональні

© В.С. Дутка, Ю.В. Деркач, Н.М. Сіховська, 2008

поліпероксидні сполуки є перспективними для конструювання міжфазних шарів визначеної структури зі спеціальними властивостями.

У даній роботі синтезовані та вивчені деякі фізико-хімічні властивості пероксидовмісних кополімерів. Пероксидовмісні продукти одержали за реакцією модифікації кополімеру стиролу з малеїновим ангідридом (СМА) аліфатичною пероксидекановою кислотою (ПКК) в ацетоновому чи діоксановому розчині. Вихідний кополімер СМА отримували методом радикальної полімеризації еквімолекулярних кількостей стиролу і малеїнового ангідриду в толуолі в присутності пероксиду бензоїлу. Як відомо, в ході полімеризації вінілових мономерів з малеїновим ангідридом утворюються кополімери, мономерні ланки в яких чергуються [11, 12]. В дослідях по модифікації використовували зразок СМА з молекулярною масою, рівною 66000. Реакцію СМА з пероксикислотою проводили в розчині сухого діоксану або ацетону при кімнатній температурі протягом 4—6 год. Реакція низькомолекулярного гідроксипероксиду з малеїновим ангідридом перебігає гладко та дає пероксидний мономер з досить високим виходом [13]. У випадку кополімеру СМА показано, що взаємодія ангідридної групи з пероксидами різної будови приводить до утворення поліпероксидів [5]. Для регулювання вмісту пероксидних груп у макромолекулі в ході синтезу змінювали мольне співвідношення СМА/ПКК. Реакція пероксидування протікала за схемою:



В результаті модифікації утворюється пероксидований кополімер (ПСМА), що містить в бічному ланцюзі діацильні пероксидні групи.

Отриманий пероксидовмісний кополімер декілька разів розчиняли в діоксані та осаджували гексаном, висушували до постійної маси та аналі-

Т а б л и ц я 1

Умови синтезу і характеристики пероксидовмісних кополімерів (розчинник — діоксан)

A^*	Вміст активного кисню, %	Кількість ангідридних ланок, що прореагували, %	Характеристична в'язкість, η , дл/г	Кислотне число, K_c , мг/г
0	0	0	0.45	511
0.25	1.61	24.9	0.43	366
0.50	2.69	49.4	0.42	269
0.75	3.35	71.3	0.38	196
1.0	3.64	88.7	0.34	140
1.5	3.73	91.0	0.27	138

* A — мольне співвідношення ПКК/ангідридні ланки СМА.

зували на вміст пероксидних та карбоксильних груп, вимірювали характеристичну в'язкість та електропровідність водно-діоксанових (1:1) розчинів. Вивчення ІЧ-спектрів плівок отриманих модифікованих продуктів вказує на наявність характеристичних смуг поглинання в межах 1790—1816 та 825—830 cm^{-1} , що поряд з даними йодометричного титрування та визначення кислотних чисел дозволяє стверджувати про наявність діацильних пероксидних груп у досліджуваних кополімерах. Характеристичну в'язкість отриманого кополімеру визначали віскозиметрично в розчині діоксану, кислотні числа вихідного кополімеру СМА та продуктів модифікації — за методикою [14]. Пероксидеканову кислоту (ПКК) синтезували згідно з методикою [15] і декілька разів перекристалізовували. Для проведення досліджень використовували зразки ПКК с чистотою не нижче 99.5 %. Кількість пероксидних груп у макромолекулі пероксидованих полімерів (ПСМА) визначали йодометрично за методикою [16].

Умови модифікації та фізико-хімічні властивості ПСМА наведено в табл. 1.

Згідно з отриманими результатами, змінюючи співвідношення між кількістю модифікатора ПКК і ангідридними ланками СМА (A), можна регулювати кількість пероксидних груп у макромолекулі кополімеру. Слід відзначити, що при малих значеннях A практично всі молекули ПКК реагують з ангідридними ланками СМА. Збільшення вмісту ПКК у реакційній суміші приводить

до зростання вмісту активного кисню в кінцевому продукті, однак, судячи з одержаних даних, не всі ангідридні ланки в макромолекулі вихідного СМА доступні для ПКК. Так, при мольному співвідношенні (4) ПКК/ангідридні ланки СМА, рівному 1.0, тільки 88.7 % ангідридних груп вступає в реакцію. Навіть при 1.5-кратному надлишку ПКК конверсія ангідридних груп складає приблизно 91 % (табл. 1). Збільшення кількості пероксидних груп у макромолекулі ПСМА приводить до зменшення характеристичної в'язкості полімеру. Характеристична в'язкість, визначена при 303 К в діоксані для ПСМА, зменшується при збільшенні вмісту пероксидних груп більш ніж в 1.6 рази (табл. 1). Як і слід було очікувати, із збільшенням кількості ангідридних груп, що вступають в реакцію, зменшуються кислотні числа (K_a) пероксидовмісних кополімерів (табл. 1). Дослідження електропровідності водно-діоксанових розчинів одержаних ПСМА підтверджує висновок про зменшення кількості карбоксильних груп у макромолекулі кополімеру (рис. 1). Зменшення кислотного числа пероксидованого кополімеру приводить до зниження електропровідності його водно-діоксанових розчинів.

Віскозиметричні дослідження вихідного полімеру (СМА) і пероксидованих зразків, отриманих модифікацією в діоксані (ПСМА-1) та ацетоні (ПСМА-2), наведені в табл. 2. Характеристичні в'язкості вихідного та модифікованого кополі-

Т а б л и ц я 2

Характеристичні в'язкості вихідного полімеру (СМА) та пероксидованих кополімерів у різних розчинниках ($T = 303\text{ K}$)

Кополімер	Розчинник при модифікації	Вміст активного кисню, %	Характеристична в'язкість, η , дл/г		
			Ацетон	Діоксан	ДМФА
СМА	—	0	0.27	0.45	0.56
ПСМА-1	Діоксан	3.73	0.11	0.27	0.30
ПСМА-2	Ацетон	3.75	0.10	0.25	0.32

мерів визначали при 303 К із розчинів ацетону, діоксану та ДМФА.

Найбільша характеристична в'язкість спостерігається для СМА в розчині ДМФА, оскільки цей розчинник має найбільшу сольватуючу здатність. Величина макромолекулярного клубка пероксидовмісних кополімерів у вивчених розчинах менша, ніж вихідного СМА. Характеристичні в'язкості пероксидовмісних кополімерів в ацетоні найменші і відрізняються від відповідних величин для ДМФА більш ніж у два рази.

Очевидно, розчинник, який використовували у віскозиметричних дослідках, буде чинити вплив не тільки на величину макромолекулярного клубка в розчині, але й змінювати реакційну здатність пероксидної групи.

Наявність діацильної пероксидної групи в бічному ланцюгу пероксидовмісного кополімеру робить його перспективним полімерним ініціатором радикальних процесів. Виходячи із структури синтезованого пероксидовмісного кополімеру, він може застосовуватись для отримання гребінчастих полімерів.

Результати дослідження швидкості термічного розпаду О—О-груп у макромолекулі ПСМА-1 в ацетоні наведені на рис. 2.

Вивчення термічної деструкції пероксидних груп у макромолекулах ПСМА проводили за ампульною методикою [17] в атмосфері аргону. Пероксидований кополімер чи його розчин у досліджуваному розчиннику поміщали в ампулу, яку добре продували аргонном та запаювали. Ампули поміщали в термостат із заданою температурою та через певні проміжки часу виймали, різко охолоджували та аналізували на вміст пероксидних ланок, які залишилися. Процес розпаду пероксидних груп добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. Зростання температури приводить до збільшення швидкості термолізу (рис. 2).

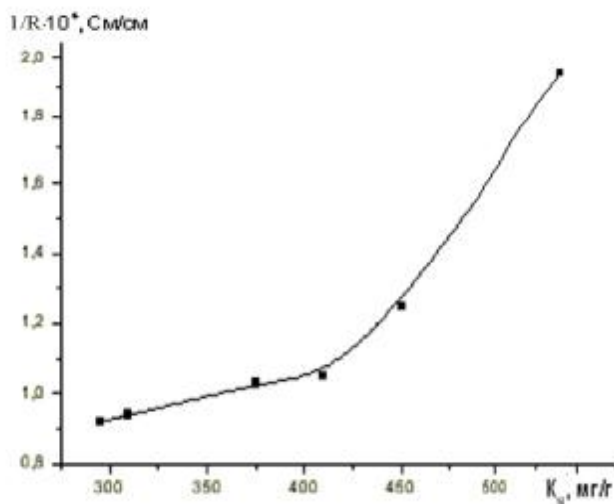


Рис. 1. Залежність електропровідності ($1/R$) водно-діоксанових (1:1) розчинів ПСМА від кислотного числа (K_a). Концентрація полімеру — 1 г/дл.

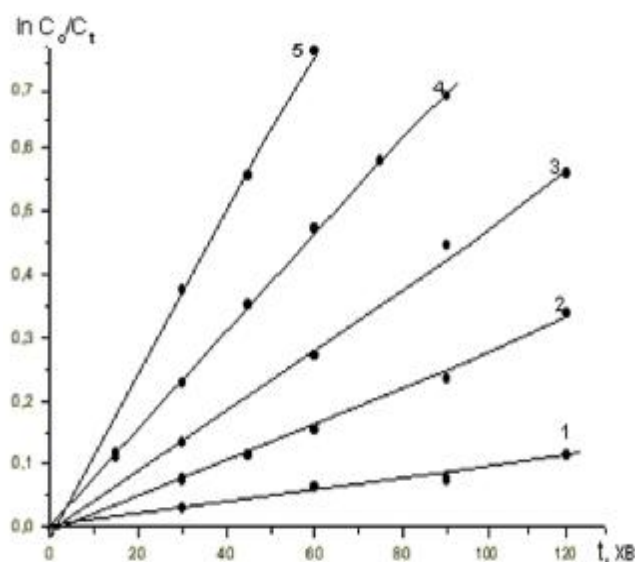


Рис. 2. Напівлогарифмічні анаморфози кривих реакції термічної деструкції пероксидних груп у ПСМА. Розчинник — ацетон, концентрація кополімеру — 1.0 г/дл. Температура, К: 1 — 333; 2 — 338; 3 — 343; 4 — 348; 5 — 353.

Ефективні константи швидкості термолізу пероксидних груп, розраховані на початкових стадіях процесу в твердому полімері та в розчині, приведені в табл. 3. За температурною залежністю констант швидкості термолізу було розраховано сумарні енергії активації цього процесу (табл. 3), які знаходяться в межах 91.1—127.2 кДж/моль і близькі до аналогічних параметрів для реакції розпаду пероксидів [6]. Слід відмітити, що швидкість термолізу пероксидних груп, що знаходяться в

Т а б л и ц я 3

Сумарні константи термодеструкції пероксидних зв'язків у макромолекулі пероксидовмісних кополімерів

Розчинник	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$, $\Delta k = \pm 0.03k$						Енергія активації, E , кДж/моль, $\Delta E = 5$ кДж/моль
	333	338	343	348	353	358	
Полімер*	1.67	—	4.69	7.75	12.8	21.5	98.9
Діоксан	2.14	4.20	8.08	15.4	26.9	—	127.2
Ацетон	2.20	3.61	5.48	8.37	13.7	—	91.1
ДМФА	6.26	9.39	15.1	22.6	38.2	—	105.3
ПВА*	1.31	2.89	6.06	13.6	26.5	—	144.3**
ПМАК*	5.09	8.70	14.4	27.6	46.4	—	109.2**
ПС*	1.38	2.77	5.00	10.1	—	—	27.7***

* Розклад проводили без розчинника, ** результати роботи [17], *** [18].

основному ланцюгу полівінілацетату (ПВА), близькі до відповідних параметрів для ПСМА [17], а енергії активації вищі. Ефективні константи швидкості термолізу О—О-груп, введених у полімерну матрицю, що містить карбоксильні групи, дещо вищі, а енергії активації нижчі, ніж відповідні параметри для полістиролу (ПС) [13] чи полівінілацетату [12]. Про вплив карбоксильних груп на термічну стійкість О—О-груп як в основному ланцюгу полімеру (ПМАК), так і в боковому положенні в досліджуваних ПСМА свідчать дещо більші числові значення ефективних констант швидкості деструкції та зменшення енергії активації процесу термічного розкладу. З найменшою швидкістю термічний розпад протікає в твердому полімері (табл. 3). При 353 К сумарні константи швидкості термолізу зростають від $13.7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ в ацетоні до $38.2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ в ДМФА. Слід відзначити, що в цій же послідовності росте і розмір макромолекулярного клубка в розчині. На швидкість термолізу діацильних пероксидних груп суттєвий вплив чинить розчинник, в якому ведеться процес [19, 20]. Термічна обробка синтезованих пероксидовмісних полімерів на протязі 8 год як в твердому вигляді, так і в розчині не приводить до значних змін характеристичної в'язкості попри те, що в ході термічного розпаду діацильних груп дещо змінюється склад макромолекул.

Імовірно, при термічному розпаді пероксидних груп у макромолекулах ПСМА не спостерігається суттєвої зміни молекулярних мас вихідного полімеру. Крім того, оцінка зміни молекулярно-масового розподілу вихідного зразка ПСМА і зразків, підданих термообробці методом турбідиметричного титрування, вказує на відсутність відчутного впливу на молекулярно-масові характеристики процесів, що протікають у полімерній матриці при нагріванні.

РЕЗЮМЕ. Модификацией сополимера стирола и малеинового ангидрида длинноцепочными алифатическими пероксикислотами получены пероксидсодержащие полимерные продукты (ПСМА). Показано, что изменение соотношения между ангидридными звеньями макромолекулы сополимера и количеством модификатора — пероксидекановой кислотой, можно получать пероксидсодержащие продукты с различным содержанием диацильных пероксидных групп. Найдены эффек-

тивные константы скорости термического распада пероксидных групп макромолекулы ПСМА и энергии активации процесса термолитиза, которые находятся в пределах 91.1—127.2 кДж/моль.

SUMMARY. Modification of copolymer of styrene and maleic anhydride of length-chain aliphatic peroxide acids is get peroxide-containing polymeric products (PSMA). It is shown that change of correlation between the links of anhydrides of macromolecule of copolymer and by the amount of modifier — peroxidicanoic acid, it is possible to get peroxide-containing products with different maintenance of diacilic peroxide groups. The effective constants of speed of thermal disintegration of peroxide groups of macromolecule of PSMA and energies of activating of process of thermolysis are found, which are within the limits of 91.1—127.2 kDj/mol.

1. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. -Л.: Химия, 1985. -С. 280.
2. *Попов В.А., Зверева Ю.А., Гришин А.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. -1982. -**24**, № 8. -С. 1654—1658.
3. *Попов В.А., Зверева Б.А., Климов Е.С. и др.* // Там же. -1982. -**24**, № 4. -С. 729—734.
4. *Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М. и др.* // Доп. НАН України. -2002. -№ 6. -С. 147—150.
5. *Федорова В.О., Селиванова И.М.* // Там же. -1995. -№ 10. -С. 113—116.
6. *Антоновский В.Л., Хурсан С.Л.* // Успехи химии. -2003. -**72**, № 11. -С. 1055—1080.

7. *Voronov S., Samaryk V.* // Chemistry and Chem. Technol. -2007. -**1**, № 1. -Р. 1—13.
8. *Токарев В.С., Шафранська О.Т., Воронов А.С. та ін.* // Доп. НАН України. -2002. -№ 1. -С. 146—152.
9. *Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V. et al.* // Appl. Polym. Sci. -2000. -**76**, № 8. -Р. 1228—1239.
10. *Voronov A., Shafranska O.* // Langmuir. -2002. -**18**. -Р. 4471—4477.
11. *Реакции в полимерных системах* / Под ред. С.С. Иванчева. -Л.: Химия, 1987. -С. 304.
12. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. -М.: Химия, 1987. -С. 256.
13. *Флейчук Р.И., Гевусь О.И., Воронов С.А.* // Журн. орган. химии. -2003. -**39**, № 12. -С. 1870—1871.
14. *Одабашиян Г.В., Швець В.Ф.* Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1992. -С. 240.
15. *Parker W.E., Riccinti C., Ogg G.L., Swern D.* // J. Amer. Chem. Soc. -1955. -**77**, № 15. -Р. 4037—4041.
16. *Антоновский В.Л., Бузуланова М.М.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений. -М.: Химия, 1978. -С. 308.
17. *Цветков Н.С., Дутка В.С., Марковская Р.Ф.* // Укр. хим. журн. -1981. -**47**, № 4. -С. 412—415.
18. *Tsvetkov N.S., Markovskaya R.P., Lukyaniets V.M.* // Euror. Polym. J. Suppl. -1969. -Р. 489—493.
19. *Антоновский В.Л.* Органические перекисные инициаторы. -М.: Химия, 1972. -С. 448.
20. *Дутка В.С., Цветков Н.С., Марковская Р.Ф.* // Кинетика и катализ. -1982. -**23**, № 5. -С. 1071—1074.

СЕРГЕЙ НИКИТОВИЧ БАРАНОВ

(к 90-летию со дня рождения)



14 ноября исполнилось бы 90 лет видному ученому в области органической химии, химии гетероциклических соединений и углехимии, члену-корреспонденту НАН Украины Сергею Никитовичу Баранову.

По окончании с отличием Ленинградского государственного университета (июнь 1941) С.Н. Баранов вступил в

ряды Красной Армии, был участником боевых действий под Москвой, награжден орденами Красной Звезды, Жукова, Отечественной войны и медалями.

Научная деятельность С.Н. Баранова началась в 1946 году, когда он стал ассистентом, затем доцентом, профессором и заведующим кафедрой органической химии Львовского медицинского института. С.Н. Баранов — один из основателей Донецкого научного центра и Института физико-органической химии и углехимии НАН Украины. На протяжении многих лет он руководил отделом спецметодов углехимического и органического синтеза. По его инициативе в 1966 году в Донецком государственном университете была создана кафедра углехимии для подготовки квалифицированных специалистов-углехимиков, прежде всего для Донецкого региона.

Основное направление работ С.Н. Баранова в органической химии — синтез и реакционная способность гетероциклических соединений, являющихся компонентами каменноугольной смолы. В итоге расширены возможности химического инжиниринга в синтезе новых биологически активных соединений, охватывающих широкий спектр антимикробного, противовирусного и антигельминтного действия. Им внедрены в практику новые медицинские препараты — Ротилан и Состав для анальгезии и наркоза, использованные в горноспасательных службах Донецкой и Ворошиловградской областей в качестве противошокового средства.

С 1975 года по инициативе С.Н. Баранова возглавляемый им отдел переориентировал свои исследования на непосредственное изучение химии угля с целью наиболее полного использования энергетического и химического потенциала углей.

Весомым научным результатом стала теория ассоциативного строения углей, на базе которой развиты новые нетрадиционные направления их переработки.

В результате разработан метод низкотемпературной конверсии бурых углей в жидкие продукты, которые оказались эффективными регуляторами роста растений.

Вектор фундаментальных исследований Сергея Никитовича был направлен на решение проблем промышленности. Ряд научных разработок внедрен в народное хозяйство. Среди них серия ингибиторов коррозии Донбасс-1, Д-2, Дигазфен, ДГФ-2 для защиты оборудования нефте- и газодобычи ПО Оренбурггазодобыча, Нижневожскнефть, Таджикнефть и др. На основе ксантановодорода разработаны эффективные стабилизаторы полимерных материалов, которые были использованы на Норильском горно-металлургическом комбинате и ПО Азовсталь. Экономический эффект от внедрения его разработок составил сотни миллионов рублей.

Под руководством С.Н. Баранова подготовлены 2 доктора и 30 кандидатов наук. Его творческие результаты отражены в 330 научных трудах и более 100 изобретениях. С.Н. Баранов — автор монографии “Перспективи енергетичного та хімічного використання вугілля” и учебника “Органічна хімія”.

Ученый с широким научным мировоззрением и необыкновенным обаянием, С.Н. Баранов всегда был полон новых идей и интересных замыслов и буквально вовлекал в свою орбиту не только своих коллег, но и зарубежных ученых. Это способствовало успешному международному сотрудничеству, которое продолжается и в настоящее время.

С.Н. Баранов вел активную научно-организационную и общественную работу. Входил в состав научных советов ГКНТ “Перспективы использования новых процессов коксохимии” и “Химия и технология органических соединений серы”, являлся членом украинской секции Научного совета по химии ископаемого твердого топлива Российской академии наук, председателем секции химии Донецкого научного центра НАН Украины. Избирался депутатом Донецкого городского Совета народных депутатов, возглавлял Донецкую областную организацию общества “Знание”. Был прекрасным популяризатором научных знаний, часто и охотно выступал с лекциями перед самой различной аудиторией с увлекательными сообщениями о новейших достижениях науки.

Непоколебимая преданность науке, высокая работоспособность, педагогический талант С.Н. Баранова соединялись с лучшими человеческими качествами — справедливостью, мудростью, требовательностью к себе и уважительным отношением к сотрудникам.

Плодотворный труд Сергея Никитовича Баранова был отмечен орденом Трудового Красного Знамени.

У УКРАЇНСЬКИЙ З'ЇЗД З ЕЛЕКТРОХІМІЇ

У Український з'їзд з електрохімії, присвячений 90-річчю заснування Національної академії наук України, відбувся 20–24 жовтня 2008 року в м. Чернівці. З'їзд було організовано Інститутом загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (ІЗНХ НАНУ), Чернівецьким національним університетом імені Юрія Федьковича (ЧНУ) та науковою радою з проблеми “Електрохімія” НАН України.

Тематика з'їзду була представлена наступними напрямками: сучасні аспекти електрохімії, термодинаміка електрохімічних систем, електрохімія органічних сполук, електрохімічна енергетика, екологічна електрохімія, технічна електрохімія. Під час роботи з'їзду було заслухано 11 пленарних доповідей, а також на трьох паралельних секціях зроблено 41 усну та 62 стендові доповіді. В роботі з'їзду взяли участь відомі вчені та молоді науковці з багатьох регіонів України (Київ, Дніпропетровськ, Харків, Львів, Одеса, Чернівці та ін.), а також вчені з Росії і Молдови — всього більше 100 делегатів.

З привітанням до учасників з'їзду звернулись ректор Чернівецького національного університету професор С.В. Мельничук та директор Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України академік НАНУ С.В. Волков.

Пленарні доповіді, що охоплювали весь спектр заявленої тематики, викликали велике зацікавлення в учасників з'їзду. У виступі А.О. Омельчука (ІЗНХ НАНУ), від колективу авторів С.В. Волкова, Л.Х. Козіна, Г.Я. Колбасова, відзначено, що в сучасних умовах найбільш економічно доцільний і екологічно безпечний процес отримання водню — це електролітичний розклад води. Розглянуті можливі шляхи оптимізації низько- та високотемпературного електрохімічного процесу. Запропоновані: електроліз води в розплавах з утилізацією відпрацьованої водяної пари електрогенеруючих турбін атомних та теплових електростанцій, фотоелектрохімічні системи для розкладу води за допомогою напівпровідників, що генерують електричний струм у видимій частині спектра сонячного світла та ін.

Про синтезовані контактним обміном і міжфазною полімерізацією фрактальні гетероструктури срібла, поліпіролу та поліаніліну розповів Є.П. Ковальчук (Львівський національний університет імені Івана Франка). Визначені фрактальні розмірності та проаналізована електропровідність у рамках перколяційно-фрактальної моделі.

Аналіз зв'язку між величинами фактичної енергії активації складного електрохімічного процесу та енергіями активації її окремих елементарних стадій був зроблений у доповіді Ф.Й. Данилова (Україн-

ський державний хіміко-технологічний університет). Показано, що у ряді практично важливих випадків фактична енергія активації — зважена середньоарифметична між величинами енергій активацій стадій. З'ясовано, що при послідовному переносі електронів фактична енергія активації зумовлюється енергією активації лімітуючої стадії.

Ще одна доповідь Дніпропетровської школи електрохіміків (автори В.Б. Образцов, Ф.Й. Данилов) була присвячена закономірностям кінетики реакцій переносу заряду в умовах адсорбції поліелектролітичних комплексів (ПЕК). Зростання константи адсорбційної рівноваги ПЕК, у порівнянні з базовими олігомерами, пов'язане зі зміною гідрофільно-ліпофільного балансу макромолекул при утворенні асоціатів і посиленні їх виштовхування розчинником на межу розподілу фаз, а також зі зміною взаємодії функціональних груп асоціата з поверхнею електродів.

Про виявлену можливість успішного використання йонних рідин для проведення ряду електрохімічних процесів за участю низькотемпературних органічних сполук (катодного дегалогенування, димеризації, крос-сполучення, карбоксилювання, анодного окиснення окисполук та ін.) йшлося у виступі В.Г. Кошечка, В.Є. Тітова, А.М. Мішури (Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України). Показано, що швидкість і потенціали вивчених процесів, поряд з іншими факторами, такими як електронна будова реагентів, матеріал електродів тощо, суттєво залежать від в'язкості та електропровідності йонної рідини. Проведено порівняння електрохімічної поведінки органічних сполук в йонних рідинах і в традиційних органічних електролітах.

Можливості застосування низькотемпературного плазмового електролізу (НТПЕ) на шляху створення нових технологій, що відрізняються високою ефективністю та можливістю їх широкого використання в промисловості, — тема виступу В.С. Кублановського (ІЗНХ НАНУ). Головна відмінність НТПЕ від класичного електролізу полягає в тому, що в основі фарадеевських процесів лежить утворення рідинного біполярного біфункціонального електрода з провідників другого роду. Розглянуто механізм роботи такого електрода в залежності від напрямку поляризуючого струму. Встановлено, що, коли у газовій фазі знаходиться катод, відбувається утворення сольватованих електронів, а якщо там розміщено анод — утворюються надпероксидні сполуки.

У доповіді Г.Г. Тульського, Б.І. Байрачного (Національний технічний університет “ХПІ”) йшлося про розробку мало зношуваних анодів на основі композитів оксидного свинцево-титанового (ОСТП)

і оксидного кобальтово-титанового (ОКТП) покриттів, що використовуються для електрохімічного синтезу неорганічних речовин. Встановлено вплив співвідношення складових ОСТП та ОКТП на структуру композиційних покриттів, фізико-хімічні властивості і можливість керування ходом сполучених анодних процесів при електрохімічному синтезі.

Доповідь О.І. Дикусара (Інститут прикладної фізики АН Молдови) була присвячена електрохімічним методам отримання наноструктур і нанокompatитів — як електроосадженням, так і електророзчиненням. Запропоновано шляхи управління такими процесами. Показано, що в умовах електрохімічного „темплатного” синтезу внаслідок розмірного ефекту одержують матеріали з новими специфічними властивостями. Розглянуто можливості використання отриманих таким чином наноматеріалів.

Деякі приклади макроциклічних сполук та супрамолекулярних систем на їх основі — комплексів з йонами металів, донорно-акцепторних комплексів, псевдоротоксанів, ротоксанів та катенанів, в яких електрохімічний електронний перенос індукуює молекулярний рух системоутворюючих часток відносно одна одної — представлені в доповіді “Електрохімія макроциклічних сполук” В.В. Янілкіна (Інститут органічної і фізичної хімії ім. О.Є. Арбузова КазНЦ РАН).

Про теоретичне дослідження умов та причин появи нестійкостей стаціонарних станів, їх множинності та коливань в потенціостатичному режимі в таких системах як з електрохімічним окисненням речовини на аноді через свій адсорбований стан, так і з розчиненням металів в умовах пасивації йшлося у доповіді В.В. Нечипорука (ЧНУ).

Детальний аналіз відомих теоретичних підходів до опису динаміки сольватованого йона в полярному розчиннику представив О.Н. Калугін (Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна). Особливу увагу було приділено останнім досягненням мікроскопічних (молекулярних) теорій, включаючи теорію зв'язаних мод. Доповідач показав місце кінетичної теорії йонної гідратації Самойлова в сучасній концепції динаміки йонної сольватації і запропонував її узагальнення для неводних електrolітичних розчинів, що базується на принципових результатах сучасної теорії йонної рухливості.

Низку актуальних проблем сучасної електрохімії, нові експериментальні дані та теоретичні узагальнення технічної електрохімії було висвітлено на

секційних засіданнях в повідомленнях М.Д. Кошеля (УДХТУ) — “Порівняльний аналіз електрохімічної активності порошків гідроксида нікелю”; в доповідях Е.В. Панова (ІЗНХ НАНУ) — про електропровідність та сенсорні властивості нанокристалічного SnO_2 , синтезованого і допованого в сольових розплавах оксидами Bi , Pb , Cu , Fe , Mo , та створення на базі надпровідних фаз цього матеріалу стабільних високоємних іоністорів; Я.Ю. Тевтуля (ЧНУ) — про використання термодинаміки незворотних процесів для опису і дослідження перенесення тепла, маси чи заряду в електрохімічних системах; М.Д. Сахненко (НТУ “ХПІ”) — про закономірності електрохімічного формування покриттів складними оксидами на поверхні сплавів алюмінію та титану; Н.Х. Туманової (ІЗНХ НАНУ) — про можливість використання низькотемпературних розплавів для дослідження електрохімічної поведінки благородних металів; В.Ф. Варгальюка (Дніпропетровський національний університет) — про особливості процесу електровідновлення катіонів хрому (III); О.І. Аксіментьєвої (ЛНУ) — про електрохімічне одержання та властивості нанорозмірних гетероструктур напівпровідник—спряжений полімер; Ю.А. Лисицина (Казанський державний університет, Росія) — про деякі аспекти електрохімічного катіон-радикального амінування ароматичних сполук та ін.

Приємно відзначити, що в роботі з'їзду брали участь чимало молодих дослідників — аспірантів і наукових співробітників. Разом з тим, незважаючи на низку цікавих повідомлень з електрохімічної енергетики, не можна не звернути увагу на відсутність доповідей, що стосуються власне хімічних джерел струму, паливних комірок тощо. На жаль, не всі навіть заявлені доповіді були представлені — наприклад, роботи відомої кафедри електрохімічних виробництв Національного технічного університету України „КПІ”, Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАНУ та інших.

В цілому слід відзначити, що роботу з'їзду було прекрасно організовано, і основна заслуга в цьому належить завідувачу кафедри фізичної хімії та екології хімічних виробництв Чернівецького університету професору Я.Ю. Тевтулю та його співробітникам.

Черговий VI Український з'їзд з електрохімії заплановано провести у 2011 році на базі Українського державного хіміко-технологічного університету (Дніпропетровськ).

*Т. Глушак,
учений секретар наукової ради*

Рецензія на монографію М. Лозинського та В. Ковтуненка

“КАРБАНІОНИ. ДОБУВАННЯ ТА АЛКІЛУВАННЯ”

У жовтні місяці цього року, під час Міжнародної конференції “Актуальні проблеми синтезу і створення нових біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів” (Львів, 15–18 жовтня 2008) відбулася презентація книжки М. Лозинського та В. Ковтуненка “Карбаніони. Добування та алкілування”. Мало відома широкому загалу, видавнича спілка “Трео-Плюс” видала українською мовою цілком сучасну монографію в галузі хімії і, тим самим, продовжила естафету вітчизняних публікацій з органічної хімії, започатковану львів'янами Ю.О. Ластухінін та С.А. Вороновим (2000 р.) і харків'янами В.П. Черних та інш. (2006 р.).

Монографія М. Лозинського та В. Ковтуненка “Карбаніони. Добування та алкілування”, обсягом 626 сторінок, складається з двох частин і охоплює 1735 літературних джерел, присвячена актуальному в органічній хімії розділу, а саме, методам добування та алкілування широкого кола *C*-нуклеофілів. До останніх належить велика група металоорганічних сполук із спектром нуклеофільних властивостей, що простягаються від характерних для полярного ковалентного зв'язку, через йонні пари аж до істинних карбаніонів — молекулярних частинок, в яких атом карбону несе неподілену електронну пару і має негативний заряд. Практичне освоєння карбаніонних інтермедіатів в останні десятиліття ініціювало появу багатьох нових ефективних хімічних перетворень, їх узагальнення.

Частина перша рецензованої монографії (9–129 сторінки) віддана авторами опису методів добування карбаніонів. Весь матеріал, у цьому напрямі, згруповано у 4 розділи: карбаніони через обмін гідрогену на метал, карбаніони через реакцію переметалювання, обмін галогену на метал та карбаніони через реакції приєднання. На мою думку, на особливу увагу заслуговують сторінки, в яких описано депротонування *CN*-кислот та добування карбаніонів через реакції приєднання. Тут послідовно описано методи кількісної характеристики *CN*-кислотності в газовій фазі, учасників депротонування в рідкій фазі (основні системи, розчинники), наведено особливості характеристики кислотності слабких *CN*-кислот (методи визначення їх термодинамічної та кінетичної кислотностей). Цікавий і цілком сучасний розділ присвячено добуванню карбаніонів через реакції приєднання. Віддається належне “фантастичним” працям М. Шварца з йонної полімеризації винільних мономерів, яка проходить через “живі” полімери, — випадку тривалого існування карбаніонних частинок в системі. Феномен “безсмер-

тя” макроланцюгів (за своєю суттю — макроаніонів) — ключовий момент стереоспецифічної полімеризації мономерів за присутності каталізаторів координаційного типу.

Друга частина монографії присвячена розгляду методів утворення нового карбон-карбонového зв'язку (130–623 сторінки). Виклад цієї частини ведеться в 4 розділах, поділ яких проведено на основі класифікації частинок, щодо відсутності чи присутності стабілізації неподіленої пари карбаніонного центру за рахунок індуктивних, мезомерних та поляризаційних ефектів сусідів (атомів, груп).

Найбільший розділ монографії (130–315 сторінки) відведено методам утворення нових карбон-карбонových зв'язків у карбаніонних частинок без будь-якої стабілізації гетероатомами. Тут розглядаються класичні методи наведення нових *C–C* зв'язків на базі металалкілів, металалкенів, металаренів та ацетиленідів. Але родзинкою цього розділу є опис сучасних методів алкілування за допомогою каталізу перехідними металами. Тут висвітлено методи алкілування через купруморганичні, паладієві, нікелеві та ферумні інтермедіати, докладно розглянуто каталітичні цикли цих перехідних металів, пояснено, що таке темплатний та ліганд-контроль при таких реакціях.

Наступні (316–406) сторінки монографії розповідають про алкілування карбаніонних центрів, які стабілізуються гетероатомом в α -положенні. Виявляється, це можуть бути атоми галогену, кисню, нітрогену, сульфору та багатьох інших. Причому автори не обминають ситуацію, коли вказаний гетероатом має різні ступені окиснення. В цьому ж розділі достатня кількість сторінок віддана реакції Кольбе (алкілуванню найпростішого карбаніона — ціанід-йона). Йдеться також про алкілування ілідів фосфору, нітрогену та сульфору.

На сторінках 407–519 описано алкілування карбаніонних центрів, стабілізованих π -супряженням з одним гетероатомом. В коло проблематики розділу входять такі важливі субстрати, як карбонові кислоти та їх функціональні похідні. Надзвичайно цікавий розділ присвячено алкілуванню енолатів карбонільних сполук, аніонів з нітрilів, імінів, гідразонів. Тут у деталях розглядаються напрями впливу на регіо- та хемоселективність алкілування, запобігання перебігу побічних процесів. Загалом, по тексту монографії можна помітити особливу зацікавленість авторів стереоселективним та стереоспецифічним алкілуванням. І саме в цьому розділі монографії, чи не в найбільшій мірі, висвітлено поступ сучасного

стереоселективного синтезу, успіхи в цій царині.

Останній розділ монографії (сторінки 520–622) віддано темі алкілювання карбаніонних центрів, стабілізованих π -супряженням з двома гетероатомами. В колі об'єктів розділу — похідні маленової кислоти, β -дикетонів, ціаноацетати, сульфонілацетонітрили, фосфонати — всі структури класичних СН-кислот. Тут детально аналізуються проблеми їх алкілювання, пов'язані з регіо- та хемоселективністю, діалкілюванням. Стереоселективність алкілювання таких карбаніонних центрів, при каталітичних реакціях, з перехідними металами, також обговорюється. Але, на мій погляд, найцікавіші сторінки пов'язані з алкілюванням аліфатичних нітросполук. Вважаю, що фахівці в галузі органічної хімії знайдуть для себе нове й несподіване, особливо пов'язане з діаніонами. Загалом, цей розділ багатий на хімію дікарбаніонів, коли спрямовано регулюється нуклеофільність реа-

гуючої частинки з метою зміни регіохімії процесу.

Звертає на себе увагу високий рівень поліграфії видання. Наявність форзаца в монографії, пропорційність тексту до розміру формул свідчать на користь того, що верстка такого складного видання може бути взірцем якості. На мою думку, монографія М. Лозинського та В. Ковтуненка “Карбаніони. Добування та алкілювання” як за своїм змістом, так і за поліграфічним виконанням відповідає самим високим вимогам до наукових видань. На сьогодні в галузі органічної хімії, на теренах СНГ, мені не відома монографія такого рівня. Актуальність проблем, розглянутих у монографії, послідовність, рівень та зміст викладу, практичне значення — все це вказує на її безумовну корисність для широкого кола науковців, перш за все, хіміків-органіків, спеціалістів у галузі полімерної хімії, викладачів, аспірантів та студентів.

Професор С.А. Воронов

Содержание тома

Алемасова А.С., Белова Е.А., Трофимчук А.К., Шендрик Т.Г., Быстрова Ю.В. Сорбционное концентрирование свинца (II), кадмия (II) и их электротермическое атомно-абсорбционное определение в суспензиях сорбентов	2,	106
Антонович В.П. К 100-летию со дня рождения В.А.Назаренко	8,	122
Антонович В.П., Безлуцкая И.В. К истории создания метода холодного пара — непланменного атомно-абсорбционного определения ртути	2,	125
Арабули Л.Г., Гигаури Н.Ш., Гиоргадзе К.П., Гигаури Р.Д. Синтез бромистых 2-бром-этилтриалкил(арил)арсониев	12,	99
Баранов Сергей Никитович (к 90-летию со дня рождения)	12,	118
Белоус А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопроницаемых диэлектриков	1,	3
Бентя А.В., Васкевич Р.И., Станинец В.И. Электрофильная гетероциклизация 6-алкинил(алкинил)тиогидразоло[3,4- <i>d</i>]пиримидин-4(5 <i>H</i>)-онов	12,	94
Березовская А.В., Пирский Ю.К., Кублановский В.С. Гексаметилендиаминтетраацетатные гомоядерные комплексы 3 <i>d</i> -металлов как прекурсоры электрокатализаторов восстановления кислорода	3,	41
Берсирова О.Л. Влияние материала электрода на стадию разряда электрохимически активного комплекса серебра (I) из боратно-фосфатно-карбонатного электролита	9,	46
Бескровная О.Н., Саввин Ю.Н., Добротворская М.В. Пленки Ленгмюра–Блоджетт водорастворимого комплекса рутения, иммобилизованного на полиамидоксикислоте поли-(4,4'-дифенилоксид)-2-карбоксиизофталамида	6,	77
Беспалько Ю.Н., Швед Е.Н., Четурная Т.А. Механизм каталитической реакции карбоновых кислот и фенолов с α -оксидами	2,	120
Боднар В.Н., Брицун В.Н., Чернега А.Н., Лозинский М.О. Синтез 5-(<i>R</i> -амино)-1-арил-4-гидрокси-3-этоксикарбонил-1 <i>H</i> -пиразолов	12,	91
Бонь В.В., Орыськ С.И., Пехньо В.И. Особенности формирования новых комплексных соединений Rh (III) с 2-(2-гидроксибензоил)- <i>N</i> -метилгидразинкарботиоамидом	6,	71
Боштан О.А., Нечипорук В.В., Ткачук М.М. Модель осцилляций тока при анодном растворении металла с образованием пористой гидроксидной пленки в потенциостатическом режиме	8,	104
Брицун В.Н., Майборода Е.И. Циклоконденсации 3-(<i>R</i> ² -амино)-3-метилтио-1- <i>R</i> ¹ -пропенонов с 2-аминоазолами	6,	126
Бричка С.Я., Котел Л.Ю., Приходько Г.П., Бричка А.В. Влияние природы поверхности кремнеземных носителей катализаторов на синтез углеродных нанотрубок	8,	85
Бричка С.Я., Паляница Б.Б., Кулик Т.В., Бричка А.В., Ковальская Е.А. Термическая деструкция функциональных групп модифицированных углеродных нанотрубок	10,	77
Бык С.В., Берсирова О.Л., Кублановский В.С. Влияние этилендиамина на процесс растворения серебра в дицианоаргентатном электролите	3,	48
Бык С.В., Берсирова О.Л., Кублановский В.С. Кинетика и механизм анодного процесса растворения-пассивации серебра в растворе дицианоаргентатного комплекса	2,	102
Ведь М.В., Сахненко М.Д., Байрачный Б.И. Особенности электрохимического синтеза каталитических сплавов вольфрама с металлами семейства железа	8,	98
Водзинский С.В., Ганевич В.Н., Кириченко А.М., Ишков Ю.В. Синтез 2-ацетил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина	10,	96
Водолазкая Н.А., Саламанова Н.В., Мchedлов-Петросян Н.О. Протолитические равновесия тифлуоресцеина в водно-органических смесях	7,	52
Волков С.В., Панов Э.В., Огенко В.М., Лапшин В.Ф. Особенности процессов формирования углеродных наночастиц при электролизе хлоридных и карбонатных расплавов	5,	28
Волков С.В., Фокина З.А., Пехньо В.И., Яко О.Г., Харькова Л.Б. Электронные спектры халькогенхлоридных комплексов платиновых металлов	1,	22

* Полужирным шрифтом обозначен номер журнала.

Воловненко Т.А., Тарасов А.В., Воловненко Ю.М. 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегиды в реакциях с С- и N-нуклеофилами	11, 44
Воронина А.Б., Новоселова И.А., Козин В.Ф., Омельчук А.А. Имплантация углерода и бора в электродную матрицу из солевых расплавов	3, 37
Воронов А.П., Дистанов В.Б., Рошаль А.Д. Кристаллы КДП, модифицированные органическими молекулами: критерий встраивания люминофоров	1, 36
Гавриленко О.М., Соловьева Е. Д. Структурные особенности литийсодержащих соединений на основе цирконата стронция	3, 27
Галстян А.Г., Бушуев А.С., Соломяный Р.М., Галстян Г.А. Кинетика окисления 4-аминотолуола озонном в жидкой фазе	7, 57
Герасимчук А.И., Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А. Квантово-химические расчеты строения стереоизомеров этилендиаминдигидратной кислоты и их комплексов с 3d-металлами	9, 22
Гомонай В.И., Голуб Н.П., Баренблат И.О., Секереш К.Ю. Физико-химические и каталитические свойства Co-Ni-P-системы	1, 47
Горбачук Н.П. Определение энтальпий полиморфных превращений в некоторых силицидах и германидах редкоземельных металлов	5, 8
Горбачук Н.П., Сидорко В.Р., Куликов Л.М., Кириенко С.Н., Обушенко И.М., Шатских С.К. Термодинамические характеристики $\text{HoGe}_{1.5}$ в интервале температур 51.54–1837 К	4, 76
Громова В.А., Японцева Ю.С., Кублановский В.С., Дикусар А.И. Электроосаждение сплавов Co-Mo из цитратно-пирофосфатного электролита	3, 44
Давиденко И.Г., Качковский А.Д., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. Природа электронных переходов в цианиновых красителях, производных 7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-]индола	6, 110
Давиденко И.Г., Сломинский Ю.Л., Качковский А.Д., Толмачев А.И. Полиметиновые красители — производные 7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-]индола	4, 105
Джамбек А.А., Джамбек О.И., Макордей Ф.В., Жилина З.И., Ишков Ю.В. Электрохимическое исследование электродов на основе 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина и его комплекса с Co (II)	6, 106
Дзязько Ю.С. Диффузия электролита через композиционную керамическую мембрану, модифицированную нанослоями неорганического ионита	9, 28
Дзязько Ю.С. Подвижность ионов Na^+ и Cl^- в наноразмерных частицах, инкорпорированных в керамическую матрицу	8, 82
Дзязько Ю.С., Чайкина М.В. Электропроводящие и диэлектрические свойства наноразмерных механически активированных смесей апатитов	5, 20
Дорожук В.А., Гонта Н.А., Куличенко С.А. Фазовое расслоение в растворах неионного поверхностно-активного вещества TRITON X-100 в присутствии фенола	11, 21
Дорожук В.А., Гонта Н.А., Куличенко С.А. Фенол-индуцированная мицеллярная экстракция алифатических карбоновых кислот фазами неионного ПАВ Triton X-100	7, 41
Дудко А.В., Бонь В.В., Козачкова А.Н., Царик Н.В., Пехньо В.И. Синтез и структура 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой кислоты	10, 104
Дудко А.В., Царик Н.В., Козачкова А.Н., Пехньо В.И. Взаимодействие палладия (II) с 1-аминоэтилидендифосфоновой кислотой	7, 12
Дутка В.С., Деркач Ю.В., Сиховская Н.М. Пероксидированные сополимеры стирола и малеинового ангидрида	12, 113
Дяченко В.Д. Кросс-рециклизация 2,6-диамино-4-арил-4Н-тиопиран-3,5-дикарбонитрилов в синтезе функционально замещенных тиазолов	10, 100
Дяченко В.Д. Трехкомпонентная конденсация в синтезе 4-арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2-(1Н)-тионов	11, 51
Дяченко В.Д., Дяченко А.Д. Новый метод синтеза и алкилирование производных 4-метил-2-меркаптоникотинамида	9, 59
Желтвай О.И., Антонович В.П., Желтвай И.И. Комплексы меди (II) с макроциклическими тетраминами — реагенты для экстракционно-фотометрического определения ибупрофена	5, 46

Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Макачук И.И., Мацьків О.О. Окисление спиртов сивушного масла	4, 122
Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Диук В.Е., Яцимирский А.В. Каталитическая активность оксидов кобальта в реакции окисления сажи	11, 31
Затовский И.В., Иваненко В.И., Слободянюк Н.С., Баумер В.Н., Шаркина Н.О. Вольфрам-содержащие сложные фосфаты $K_2M^{II}W(PO_4)_2(M^{II} - Mg, Ni, Co)$ — гетеровалентно замещенные аналоги $KTiOPO_4$	1, 27
Захаров И.И., Бондар В.В., Захарова О.И., Тюпало М.Ф. Расчет окислительно-восстановительных потенциалов аквакомплексов металлов переменной валентности	4, 101
Зейналова Л.Б., Азимова Р.К., Мирзоев В.Г., Абасов С.И., Азизов А.Г., Расулов Ч.К. Циклоалкилирование фенола метилцикленами в присутствии фосфорной кислоты	4, 119
Зиновик О.В. Термодинамика и свойства твердых растворов системы $Fe_3O_4-Mn_3O_4-Co_3O_4$	8, 90
Игнатова Т.Д., Косячук Л.Ф., Нестеров А.Е., Яровая Н.В. Влияние наполнителя на степень сегрегации в полимерных смесях, сформированных <i>in situ</i>	12, 109
Институту химии высокомолекулярных соединений НАН Украины — 50 лет	8, 127
Ищенко Е.В., Дяченко А.Г., Яцимирский А.В., Гайдай С.В., Шкода Т.М., Оранская Е.И. SiO_2 как носитель для оксидных катализаторов $Cu-Co-Fe$ реакции окисления CO	4, 85
Кальченко О.И., Черенок С.А., Кальченко В.И. Хроматографическое исследование комплексообразования фосфорилированных каликс[4]аренов с урацилом и аденином	5, 58
Кашковский В.И., Картик Э.Н., Доля Л.П. Метатезис гексена-1 и гептена-1 на твердых рений- и молибденсодержащих катализаторах	5, 62
Кисленко В.Н., Олійник Л.П. Формирование частиц оксида меди в водном растворе поливинилпирролидона	4, 67
Климко Ю.Е., Писаненко Д.А. Присоединение ацетонитрила к 5-метилена- и 5-этилиден-бицикло[2,2,1]гепт-2-енам в условиях реакции Риттера	12, 104
Коваленко Л.Л., Овчар О.В., Белоус А.Г. Влияние химического состава на электрофизические свойства твердых растворов $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$ ($Ln = La, Nd$)	11, 28
Коваленко И.В., Черненко Л.В., Хайнаков С.А., Лысин В.И., Андрийко А.А. Синтез и электрохимические свойства нанодисперсного диоксида титана	3, 52
Ковальчук Е.П., Ковалишин Я.С., Кекис И.В., Лагоцкая Р.В. Амперометрический уреазный биосенсор	6, 103
Козин Л.Ф., Гайдин А.В. Перенапряжение выделения водорода на жидком галлиевом электроде в щелочном растворе фторида калия	5, 37
Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Манилевич Ф.Д. Кинетические закономерности и перенапряжение выделения водорода на марганцевом катоде	4, 91
Колесник В.В., Орлик В.Н., Олейник С.Ю., Россоха А.В. Термодинамический анализ процессов образования диоксинов	12, 82
Коломыцев Д.В., Панов Э.В., Малеваный С.М. Электродные реакции в системе ферри-ферроцианид калия на фоне 1 М KCl на допированном керамическом SnO_2 -электроде	3, 33
Кормош Ж.О., Гунька И.П., Базель Я.Р. Сенсор для определения диклофенака	10, 91
Кормош Ж.О., Гунька И.П., Базель Я.Р. Спектрофотометрическое определение диклофенака с использованием астрафлосина	1, 64
Кормош Ж.О., Корольчук С.И., Базель Я.Р. Экстракционно-фотометрическое определение осмия полиметиновым красителем	5, 51
Кочетова С.А., Савчук А.В., Богданович Л.В., Буряк Н.И., Туманова Н.Х. Электрохимическое поведение серебра в карбамид-хлоридном расплаве	11, 41
Кочетова С.А., Савчук А.В., Буряк Н.И., Туманова Н.Х. Электрохимия молибдена в низкотемпературных расплавах	1, 55
Кравченко В.В., Луцюк А.Ф., Котенко А.А., Попов А.Ф. Влияние структуры аминов на скорость и механизм их реакций с дихлоридом транс-1,2-ди(фенилсульфонил)-1,2-ди(4-N,N-диметиламинопиридиний)этена в ацетонитриле	8, 118
Кравчик К.В., Пащикова Е.В., Вьюнов О.И., Белоус А.Г. Влияние оксида железа (III) на степень стабилизации $Y-ZrO_2$	3, 14
Крамаренко А.В., Овчар О.В. Влияние химического состава на микроструктуру и диэлектрические свойства систем $Ba_3Co_{1+x}Nb_2O_9$ со структурой перовскита	3, 17

Крупская Т.В., Гунько В.М., Барвинченко В.Н., Туров В.В., Шульга О.В. Взаимодействие кремнезема с клеточной поверхностью дрожжей и состояние межфазной воды в зоне их контакта	2,	84
Кудинова М.А., Мельник Д.А., Качковский А.Д., Толмачев А.И. Синтез и электронные спектры поглощения α,ω -дигетерил-этиленов на основе флавия	11,	57
Куличенко С.А., Дорожук В.А., Федорчук О.И. Лиофильные свойства фенол-индуцированных мицеллярных фаз неионного ПАВ ОП-10	2,	111
Ларин В.И., Лукашук Т.С., Бакуменко О.М. Растворение алюминия в водно-спиртовых растворах щелочей	11,	37
Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добрян М.А., Даценко В.В. Получение фунгицида гидроксохлорида меди (II) из травильных медно-аммиачных растворов	7,	30
Лозинский М.О., Брихун В.Н., Есипенко А.Н., Борисевич А.Н. Тио- и дитиоамиды малоновой кислоты: синтез, структура и гетероциклизации	9,	3
Лозинскому М.О. — 75 лет	10,	126
Лут Е.А., Билый О.В. Электроокисление аминокислот на платиновом электроде в щелочных растворах	4,	97
Мазуренко Е.А., Дорошенко М.Н., Герасимчук А.И. Синтез, свойства и моделирование кремниевых и германиевых нанотрубок	11,	3
Матушко И.П., Яцимирский В.К., Максимович Н. П., Ищенко Е.В., Рипко А.П., Деркаченко Н.М. Каталитические свойства промотированных 3d-металлами сенсорных материалов на основе SnO ₂ в реакции окисления карбон монооксида	7,	22
Матушко И.П., Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Никитина Н.В., Ищенко В.Б., Силенко П.М., Ручко В.П., Сколяр Г.И. Чувствительность к монооксиду углерода промотированных 3d-металлами сенсорных материалов на основе SnO ₂	10,	82
Менжерес Г.Я., Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т., Коновалюк В.Д. Применение метода ИК-спектроскопии для изучения адсорбции из растворов смесей полимеров	10,	109
Мирная Т.А., Яремчук Г.Г. Межфазообразование в тройной взаимной системе Na ⁺ , Rb ²⁺ [(CH ₃) ₂ CHCOO ⁻ , C ₁₅ H ₃₁ COO ⁻	11,	16
Мицук Д.О., Выюнов О.И. Влияние концентрации вакансий на релаксационные свойства сложных ниобатов щелочных и щелочно-земельных элементов	3,	23
Мокишина Н.Я., Савушкин Р.В., Ерина О.В. ИК-спектроскопия в анализе водной фазы при экстракционном разделении аминокислот и витаминов	7,	47
Наджафова О.Ю., Рожанчук Т.С., Зайцев В.Н., Шевченко В.В. Вольт-амперометрическое определение Мо (VI) с помощью модифицированного углесталлового электрода	1,	59
Неорганическая химия в Украине сегодня (по материалам XVII Украинской конференции по неорганической химии)	10,	122
Нефедов В.Г. Образование газовой фазы при электролизе воды	9,	50
Никифорец Ю.Т., Нечипорук В.В. Возникновение нестойкости стационарных состояний в электрохимических системах	7,	37
Олексенко Л.П., Яцимирский В.К., Чень Ю., Луценко Л.В. Активность Ag-содержащих цеолитных катализаторов в реакции окисления СО	1,	42
Омельчук А.А., Ускова Н.Н., Близнюк А.В., Мних В.Н. Формирование реакционного слоя при анодной поляризации Ga-, Sb-, GaSb-электродов в растворе гидроксида натрия	1,	51
Омельчук А.А., Ускова Н.Н., Близнюк А.В., Савчук Р.Н. Электрохимическое внедрение натрия и калия в InSb-, GaSb-электроды из щелочных растворов	6,	95
Орысык С.И. Исследование строения координационных соединений Ru (III), Rh (III) и Pd (II) с амбидентными O-,N-,S-содержащими лигандами методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии	10,	67
Орысык С.И. Особенности координации O-,N-,S-содержащих физиологически активных амбидентных лигандов в комплексных соединениях Ru (III), Rh (III), Pd (II) и перспектива их применения	8,	65
Осадчая Е.В., Трунова Е.К. Смешанолигандные биметалльные комплексонаты меди (II) и кобальта (II)	3,	3
Петко К.И. Взаимодействие гетероциклических систем, имеющих амбидентный нуклеофильный центр, с сероуглеродом	5,	55

Петко К.И., Шашенко И.С., Нищенко З.Н. Реакции алкилирования 1-дитиокарбоксібенизмидазолов	11, 65
Пирский Ю.К., Березовская А.В., Кублановский В.С. Гетерополиядерные комплексы Co(II)/Ni(II) с гексаметилендиаминтетраацетатом как прекурсоры электрокатализаторов восстановления кислорода	6, 99
Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Кокозей В.Н., Шевченко Д.В. Электровосстановление кислорода на катализаторах — продуктах пиролиза гетеробиметаллических комплексов Cu/Mn	7, 26
Покуца А.П., Гранже П. Синтез, анализ и применение гетерогенных нитридных катализаторов в аммонолизе пропана	5, 13
Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. Комплексообразование N-окисленных производных пиридина с салициловой и ацетилсалициловой кислотами	12, 86
Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. Электрические свойства уротропина и его комплексов с протонодонорами	2, 92
Правила для авторов	6, 127
Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов Pd (II) и Cu (II) в реакции окисления монооксида углерода	4, 80
Рецензия на монографию М. Лозинского и В. Ковтуненко "Карбанионы. Синтез и алкилирование"	12, 121
Рожdestвенская Л.М., Дзязко Ю.С., Беляков В.Н. Перенос ионов Cr (VI) через систему неорганический ионит—полимерная мембрана под действием градиента потенциала	3, 10
Розанцев Г.М., Игнатъева В.В. Термодинамические аспекты состояния ионов гетерополивольфрамов лантанидов цериевой подгруппы	6, 84
Роик А.С., Галушко С.М., Казимиров В.П., Самсонников А.В., Сокольский В.Э. Рентгено-дифракционное исследование структуры расплавов Al—Cu	1, 32
Русакова Н.В., Семеншин Н.Н., Жилина З.И., Водзинский С.В., Коровин Ю.В. Синтез и люминесцентные свойства мезо-тетра-(n-алкил)-порфиринов иттербия	7, 3
Савчук А.В., Кочетова С.А., Буряк Н.И., Туманова Н.Х. Механизм и кинетика растворения и осаждения родия в процессе электролиза в расплаве карбамид—NH ₄ Cl	3, 31
Середа О.А., Штокли-Эванс Г., Типило И.В., Гладышевский Р.Е., Семеншин Д.И. Кристаллическая структура калий иттербий октацианомолибдата (IV) гептагидрата	8, 78
Симонова Т.Н., Федотов А.Н., Белодед А.С. Экстракция роданидных комплексов скандия в двухфазных водных системах	8, 113
Слободянюк И.А., Русецкий И.А., Колбасов Г.Я., Щербакова Л.Г., Солонин Ю.М. Фотоэлектрохимическая система для аккумуляции водорода на основе селенида кадмия и сплава LaNi _{2.5} Co _{2.4} Al _{0.1}	3, 58
Смоляр Н.Н., Василечко А.Б., Ломов Д.А., Греско С.В., Семенов Н.С. Синтез производных 5-оксимидазо[4,5- <i>b</i>]-[1,2,3]триазоло[5,4- <i>b</i>]пиридин-2-онов	2, 117
Смоляр Н.Н., Ломов Д.А., Ютилов Ю.М., Дударенко Г.В. Синтез и межмолекулярная полициклизация N-[3-(2-метил-3Н-имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин-3-ил)фенил]-2,3-пиридин-диамина	9, 55
Сойка Л.Д., Дашкевич М., Белан Б.Д., Маняко М.Б., Давыдов В.М., Аксельруд Л.Г., Калычак Я.М. Кристаллическая структура соединений R ₅ Pd ₂ In ₄ (R = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu)	6, 90
Солонан С.А., Вьюнов О.И., Толстолыткин А.И. Композиционные структуры на основе сегнетоэлектрических и ферромагнитных фаз	3, 20
Стадник О.А., Воробец В.С., Колбасов Г.Я. Фотоэлектрохимические и электрокаталитические свойства нанодисперсных соединений на основе оксидов кобальта, синтезированных электрохимическим методом	3, 61
Стрельцова Е.А., Тымчук А.Ф., Пузырева И.В. Адсорбция и мицеллообразование хлоридов алкилпиридиния в присутствии полиакриламида	6, 80
Суберляк О.В., Гриценко А.Н., Гишак Х.Я. Перспективы получения высокогидрофильных наполненных полимеров со специфическими свойствами	10, 117
Судацова В.С., Подопригора Н.В. Термодинамические свойства расплавов двойных систем Ni—IVb-металл	2, 79
Съезд V Украинский по электрохимии	12, 119

Тарасевич Ю.И., Малыш Г.Н. Энергетическая неоднородность поверхности талька . . .	9,	42
Тарасенко С.А., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Жихарева Е.А., Ковалевская И.П. Взаимодействие и растворимость фторидов металлов в солевом расплаве NaCl—KCl . . .	2,	71
Тевтуль Я.Ю., Нечипоренко О.В., Мах Н.Я., Михалецкая О.М. Электрохимическая мембранная регенерация хлоридных растворов травления меди	2,	97
Титов Ю.А., Слободяник Н.С., Краевская Я.А. Особенности образования и изоморфизм соединений Руддлессена—Поппера типа $Sr_{n+1}BnO_{3n+1}$ ($B=Sn, Ti, n=1,2$)	7,	17
Титов Ю.А., Слободяник Н.С., Краевская Я.А., Чумак В.В. Особенности образования слоистых скандатов $(SrO)(LaScO_3)_n$ из систем совместноосажденных гидроксидоксалатов и закристаллизованных нитратов	9,	34
Титов Ю.А., Слободяник Н.С., Чумак В.В. Особенности образования пятислойных перовскитоподобных соединений $A_5B_5O_{17}$ ($A=La, Ca, Sr, B=Ti, Fe$) из систем совместноосажденных гидроксидоксалатов	2,	74
Ткач В.В., Бербец Н.А., Нечипорук В.В. Электролитический диод как преобразователь первичной информации	5,	32
Трофимчук А.К., Цыганович Е.А., Иващенко Н.А., Кривошея Н.И. Сорбция селена (IV) на силикагелях с привитыми серосодержащими лигандами и его определение	8,	110
Трохименко О.М. Сорбция восстановленного молибдофосфата пенополиуретанами на основе простых и сложных эфиров и их сополимеров	10,	87
Файдюк Н.В., Иваненко А.П., Компаниченко Н.М., Савчук Р.Н., Омельчук А.А. Поведение трифторидов лантана, самария, гадолиния в эвтектическом расплаве фторидов лития и натрия	3,	8
Файдюк Н.В., Савчук Р.Н., Омельчук А.А. Поведение трифторида лантана в расплавах фторидов натрия, лития и циркония	12,	75
Фоманюк С.С., Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я., Зайченко В.Н. Электрохромные свойства и наноструктура аморфных пленок оксида вольфрама	3,	55
Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. Комплексообразование в окислительно-восстановительной системе хром (VI)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1	7,	7
Чепышев С.В., Мазуркевич Ю.Н., Чорный И.В., Просяник А.В. Замещение аминогруппы в производных аминокислоты N-нуклеофилами	6,	120
Шаповал А.Н., Бобухов Д.В., Штеменко А.В. Получение пентакарбонилиодида рения (I)	9,	39
Шаповалов С.А., Добряня М.А., Сахно Т.В., Киселева Я.С. Ионная ассоциация катиона пинацианола в водных растворах в присутствии анионных поверхностно-активных веществ	4,	71
Шаранда М.Е., Прудкус С.В., Брей В.В. Одностадийный синтез этилацетата из этанола на катализаторе $Cu/ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$	12,	78
Шевченко А.П., Белый О.В. Электрохимическое восстановление бензойной кислоты на наноструктурированных никелевых электродах	5,	42
Швец А.Н., Белякова Л.А. Адсорбция ртути (II) из разбавленных растворов на поверхности органокремнезема	5,	3
Шовкова А.В., Трунова Е.К., Василюк С.Л., Мельник О.В. Исследование комплексообразования железа (II) с оксизтилидендифосфоновой кислотой	12,	71
Шпанько И.В., Садовая И.В. Влияние структуры и температуры на скорость реакций 4-нитрофенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами в смеси диоксана и диглима	6,	116
Шуть Д.М., Кудинова М.А., Курдюков В.В., Качковский А.Д., Толмачев А.И. Солитонные, делокализованные, локальные уровни и электронные переходы в катионах полиметиновых красителей	4,	113
Яремчук Г.Г., Мирная Т.А., Волков С.В., Бордюг А.Б., Климушева Г.В. Электрохимические и электрооптические характеристики дикарбоксиэтил 4,4'-дипиридилий дихлорида в лиотропной жидкокристаллической матрице	4,	88