

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 72
март
2006

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

- ЯГУПОЛЬСЬКИЙ Л.М. Фторвмісні замісники та їх роль у створенні хімічних сполук з особливими властивостями 3

Неорганічна та фізична хімія

- РЕЙТЕР Л.Г., БУТОВА К.Д., ШУЛЬЖЕНКО О.О., АНДРІЙКО О.О. Синтез і властивості поліядерних аміноетилатних цинк—хром (III) та цинк—кобальт (III) комплексів 16
- ЛАВРИК Р.В., НАГОРНИЙ П.Г., СЛОБОДЯНИК М.С. Особливості кристалічної будови нових подвійних фосфатів $\text{MMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$, де М — Na, K 22
- ЗІНЧЕНКО В.Ф., ЄФРЮШИНА Н.П., ЄРЬОМІН О.Г., МАРКІВ В.Я., СТОЯНОВА І.В., БЕЛЯВІНА Н.М., ТКАЧ В.М., МОЗГОВА О.В., ЗАХАРЕНКО М.І. Склад, структура, оптичні та магнітні властивості фаз у системі $\text{YbF}_3\text{—CeF}_3$ 26
- БЕЛЯКОВА Л.О., ВАРВАРІН А.М., ХОРА О.В. Адсорбційна і хімічна іммобілізація β -циклодекстρινу на поверхні дисперсних кремнеземів 30
- АНДРІЙКО Л.С., МАЛИШЕВА М.Л., ЗАРКО В.І., ЯНУШ В., ЛЕБОДА Р. Адсорбція кадмію (II) на поверхні вихідних та модифікованих полівініловим спиртом пірогенних оксидних систем 36
- ОЛЕКСЕНКО Л.П. Природа активних центрів нанесених Со-вмісних каталізаторів окиснення СО 40

Органічна хімія

- ВАСЬКЕВИЧ А.І., СТАНИНЕЦЬ В.І. Взаємодія заміщених 2-цинамільтіопіримідин-4(3H)-онів з арилсульфенілхлоридами 44
- КОЛЕСНИК Н.П., БРЮХОВЕЦЬКА Н.В., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Взаємодія хлорангідридів сульфінімідових кислот з 3-хлорацетилацетоном 49
- ДЯЧЕНКО В.Д. Стереоселективний синтез і властивості 4,5-транс-2-алкілтіо-4-арил-6-гідрокси-5-тенойл-6-трифторметил-3-ціано-1,4,5,6-тетрагідропіридинів 53

Хімія високомолекулярних сполук

- ТЕРЕЩЕНКО Т.А., ШЕВЧУК О.В., ПРИВАЛКО Е.Г., ШЕВЧЕНКО В.В. Золь-гель синтез і властивості органо-сілікатних гібридних композитів на основі олігоуретанів різної структури 57
- ГОЛОВАНЬ С.В., МАТЮШОВ В.Ф. Ненасичені олігоарилефіркетони 63
- КОВАЛЬЧУК Є.П., ОСТАПОВИЧ Б.Б., ТУРИК З.Л., КОВАЛИШИН Я.С., ГОДОВАНЕЦЬ І.М. Кінетика окиснювальної поліконденсації аніліну в розчині метилпіролідону 66

Інформація. Хроніка

- Пам'яті члена-кореспондента НАН України Олега Григоровича Зарубицького 72

Содержание

Колонка редколлегии

ЯГУПОЛЬСКИЙ Л.М. Фторсодержащие заместители и их роль в создании химических соединений с особыми свойствами	3
---	---

Неорганическая и физическая химия

РЕЙТЕР Л.Г., БУТОВА Е.Д., ШУЛЬЖЕНКО Е.А., АНДРИЙКО А.А. Синтез и свойства полиядерных <u>аминоэтилатных</u> цинк—хром (III) и цинк—кобальт (III) комплексов	16
ЛАВРИК Р.В., НАГОРНЫЙ П.Г., СЛОБОДЯНИК Н.С. Особенности кристаллического строения новых двойных фосфатов $MMn_6P_7O_{24}$, где М — Na, K	22
ЗИНЧЕНКО В.Ф., ЕФРЮШИНА Н.П., ЕРЕМИН О.Г., МАРКИВ В.Я., СТОЯНОВА И.В., БЕЛЯВИНА Н.Н., ТКАЧ В.М., МОЗГОВАЯ О.В., ЗАХАРЕНКО М.И. Состав, структура, оптические и магнитные свойства фаз в системе YbF_3-CeF_3	26
БЕЛЯКОВА Л.А., ВАРВАРИН А.М., ХОРА А.В. Адсорбционная и химическая иммобилизация β -циклодекстрина на поверхности дисперсных кремнеземов	30
АНДРИЙКО Л.С., МАЛЫШЕВА М.Л., ЗАРКО В.И., ЯНУШ В., ЛЕБОДА Р. Адсорбция кадмия (II) на поверхности исходных и модифицированных поливиниловым спиртом пирогенных оксидных систем	36
ОЛЕКСЕНКО Л.П. Природа активных центров нанесенных Со-содержащих катализаторов окисления СО	40

Органическая химия

ВАСЬКЕВИЧ А.И., СТАНИНЕЦ В.И. Взаимодействие замещенных 2-циннамилтиопиримидин-4(3H)-онов с арилсульфенилхлоридами	44
КОЛЕСНИК Н.П., БРЮХОВЕЦКАЯ Н.В., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Взаимодействие хлорангидридов сульфенимидовых кислот с 3-хлорацетилацетоном	49
ДЯЧЕНКО В.Д. Стереоселективный синтез и свойства 4,5- <i>транс</i> -2-алкилтио-4-арил-6-гидрокси-5-теноил-6-трифторметил-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридинов	53

Химия высокомолекулярных соединений

ТЕРЕЩЕНКО Т.А., ШЕВЧУК А.В., ПРИВАЛКО Э.Г., ШЕВЧЕНКО В.В. Золь-гель синтез и свойства органо-силикатных гибридных <u>композитов на основе</u> олигоуретанов различной структуры	57
ГОЛОВАНЬ С.В., МАТЮШОВ В.Ф. Ненасыщенные олигоарилэфиркетоны	63
КОВАЛЬЧУК Е.П., ОСТАПОВИЧ Б.Б., ТУРИК З.Л., КОВАЛИШИН Я.С., ГОДОВАНЕЦ И.М. Кинетика окислительной поликонденсации анилина в растворе метилпирролидона	66

Информация. Хроника

Памяти члена-корреспондента НАН Украины Олега Григорьевича Зарубицкого	72
--	----

Contents № 3

Editorial board's column

YAGUPOLSKII L.M. Fluorine-containing substituents and their role in the creation of chemical compounds with special properties	3
--	---

Inorganic and Physical Chemistry

REITER L.G., BUTOVA Ye.D., SHULZHENKO Ye.A., ANDRIIKO A.A. Synthesis and properties of poly-nuclear zinc(II)—chromium(III) and zinc(II)—cobalt(III) aminoethylate complexes	16
LAVRYK R.V., NAGORNY P.G., SLOBODYANYK M.S. Features structure of new double phosphates $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ and $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	22
ZINCHENKO V.F., EFRYUSHINA N.P., MARKIV V.Ya., ERYOMIN O.G., STOYANOVA I.V., BELYAVINA N.M., TKACH V.M., MOZKOVA O.V., ZAKHARENKO M.I. Composition, structure, optical and magnetic properties of phases in a system $\text{YbF}_3\text{—CeF}_3$	26
BELYAKOVA L.A., VARVARIN A.M., KHORA O.V. Adsorptive and chemical immobilization of β -cyclodextrin on a surface of dispersed silicas	30
ANDRIYKO L.S., MALYSHEVA M.L., ZARKO V.I., YANUSZ W., LEBODA R. Adsorption of cadmium(II) on the surface of the initial and modified by poly(vinyl alcohol) of the pyrogen oxides systems	36
OLEKSENKO L.P. Active centers nature of Co-loaded catalysts of CO oxidation	40

Organic Chemistry

VAS'KEVICH A.I., STANINETS V.I. Reactions of substituted 2-cynnamylthiopyrimidin-4(3 <i>H</i>)-ones with arylsulphenyl chlorides	44
KOLESNIK N.P., BRYUKHOVETSKAYA N.V., SHERMOLOVICH Yu.G. Interaction of sulfinimide acid chlorides with 3-chloroacetylacetone	49
DYACHENKO V.D. Stereoselective synthesis and properties of 4,5- <i>trans</i> -2-alkylthio-4-aryl-3-cyano-6-hydroxy-5-thenoyl-6-trifluoromethyl-1,4,5,6-tetrahydropyridines	53

Chemistry of High-Molecular Compounds

TERESHCHENKO T.A., SHEVCHUK A.V., PRIVALKO E.G., SHEVCHENKO V.V. Sol-gel synthesis and properties of organic-silicate hybrid composites formed on base of oligourethanes with various structure	57
GOLOVAN S.V., MATYUSHOV V.F. Unsaturated oligoarylether ketones	63
KOVALCHUK Ye.P., OSTAPOVICH B.B., TURIK Z.L., KOVALISHIN Ya.S., GODOVANETS I.M. Kinetics of oxidative polycondensation of aniline in a methylpyrrolidone solution	66

Information. News items

In memory of the Corresponding Member of the Ukrainian National Academy of Sciences Oleg Grigoryevich Zarubitskii	72
---	----

Редколлегия журнала продолжает публикацию серии статей ведущих ученых, специалистов о тенденциях и перспективах развития различных разделов современной химии. Публикуемая ниже статья принадлежит перу одного из ведущих специалистов мира в области химии фторсодержащих органических соединений, члену редколлегии журнала профессору Л.М. Ягупольскому. В отличие от имеющихся в мировой литературе обзоров по этому направлению представленный материал, во-первых, оригинален, во-вторых, в нем обсуждается химия ароматических и гетероциклических соединений, замещенных не столько атомами фтора или трифторметильными группами, а многочисленными (60) фторсодержащими заместителями. И, в-третьих, демонстрирует четкую функциональную направленность этих работ по цепочке: синтез — состав — строение — свойство — функция.

УДК 547.53 + 547.7 + 547.7.8

Л.М. Ягупольский

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ И ИХ РОЛЬ В СОЗДАНИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОСОБЫМИ СВОЙСТВАМИ

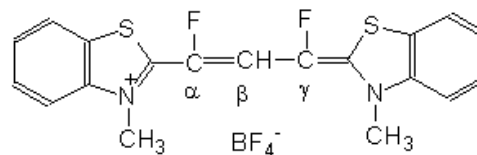
Обобщены результаты исследований ароматических и гетероциклических соединений с фторсодержащими заместителями. Введение их в органические молекулы дает возможность конструировать вещества с необходимыми свойствами.

В Институте органической химии НАН Украины разрабатывается практически новая область органической химии — химия ароматических и гетероциклических соединений со фторсодержащими заместителями. До наших работ были описаны органические соединения, содержащие лишь атомы фтора или трифторметильные группы. В настоящее время в ароматические соединения введены более 60 новых фторсодержащих заместителей, определена их электронная природа, изучены их физико-химические свойства [1]. Ниже перечислены некоторые из них: C_6H_5X , где $X = CH_2F, CHF_2, CF_3, CF(CF_3)_2, C(CF_3)_3, HC=CH-CF_3, CF=CF-CF_3, C\equiv C-CF_3, OCF_3, SCF_3, SeCF_3, TeC_3F_7, CH_2SCF_3, CH(SCF_3)_2, C(SCF_3)_3, S(O)CF_3, Se(O)CF_3, SO_2CF_3, SeO_2CF_3, N(CF_3)_2, N(SO_2CF_3)_2, P(O)(C_3F_7)_2, IF_2, IF_4, I(OCOCF_3)_2, I(OCOCF_3)_4, R_FI^+BF_4^-, PF_4, SbF_4, HgF, HgCF_3, HgSCF_3, GeF_3, CF_3S(O)=NSO_2CF_3, F-S(O)=NSO_2CF_3, F-S(NSO_2CF_3)_2$.

Химики-органики уделяют большое внимание изучению, главным образом, 10—15 ядер и влиянию на их свойства различных заместителей, введение которых позволяет целенаправленно управлять химическими реакциями. Появление большой группы новых заместителей, со-

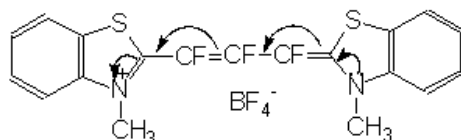
держащих фтор, имеет важное значение не только для химии фторорганических соединений, но и для всей органической химии. Ниже будут рассмотрены успехи и перспективы исследований по синтезу фторсодержащих заместителей и их влиянию на свойства органических соединений.

Атом фтора. Еще при выполнении кандидатской диссертации (1950 г.) автором было обнаружено необычное поведение атома фтора при введении его в полиметиновую цепь цианиновых красителей. Согласно правилу Ферстера–Дьюара–Нотта, донорные заместители в α, γ -положениях цепи углубляют цвет, а в β -положении повышают. Оказалось, что введение атома фтора в α, γ -положения превращает краситель из фиолетового в синий (то есть углубляет цвет), а в β -положение — в красный (повышает цвет). Таким образом, впервые было установлено, что самый электроноакцепторный элемент — фтор, находясь у двойной связи, может проявлять донорные свойства.



© Л.М. Ягупольский, 2006

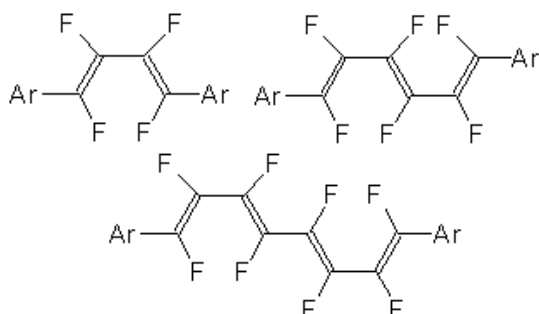
Синтезирован краситель с полностью фторированной полиметиновой цепью. Он имеет глубокую окраску и большую величину коэффициента экстинкции, что свидетельствует о легкости перемещения электронов от одного атома азота к другому [2]:



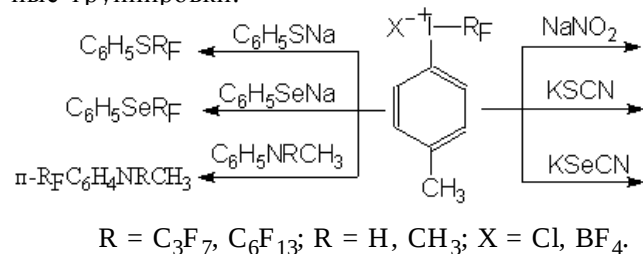
Тиакрбоцианин с трис(фторметиновой) цепью $-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}=-$ — первый представитель нового типа устойчивых цианиновых красителей с полностью фторированной полиметиновой цепью. Работы в этой области только начаты.

Нами синтезирован новый тип сопряженных полиеновых систем — α,ω -диарилперфторполиены, определена их структура и показано, что через эти цепи передаются электронные влияния [3].

α,ω -Диарилперфторполиены, у которых в пара-положении бензольных колец находятся метильные или метоксигруппы, являются новым классом жидких кристаллов, проявляющих эти свойства в широком интервале температур.

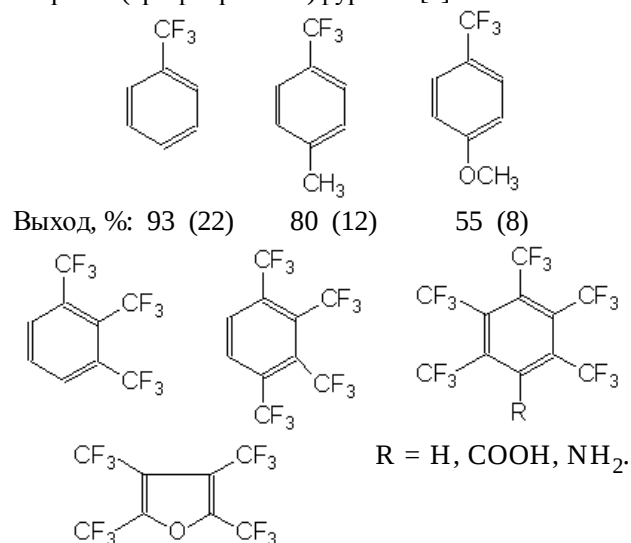


Трифторметильная и другие перфторалкильные группы. Найдена новая реакция электрофильного перфторалкилирования [1]. С помощью впервые синтезированных арилперфторалкилиодониевых солей — $\text{ArI}^+\text{R}_\text{F}\text{BF}_4^-$ — можно вводить перфторалкильные группировки не только в различные органические соединения, но и проводить реакции с неорганическими солями. При этом атомы металла замещаются на перфторалкильные группировки:



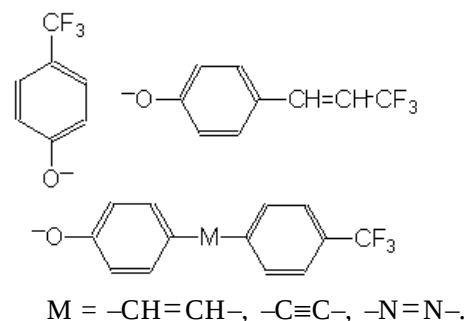
Введение первого члена ряда перфторалкилирующих агентов (CF_3 -группы) удалось осуществить с помощью синтезированных новых реагентов — сульфониевых солей $\text{Ar}_2\text{S}^+\text{CF}_3\text{BF}_4^-$. Найденные нами реакции электрофильного перфторалкилирования все шире используются химиками многих стран для получения новых фторорганических соединений.

Разработан метод фторирования карбоновых кислот ароматического ряда четырехфтористой серой в растворе фтористого водорода, что дало возможность использовать этот агент для получения бензотрифторида и его электронодонорных замещенных (в скобках приведены литературные данные без избытка HF), а также вицинальных трис-, тетракис-, пента(трифторметил)бензолов и тетракис(трифторметил)фурана [4].

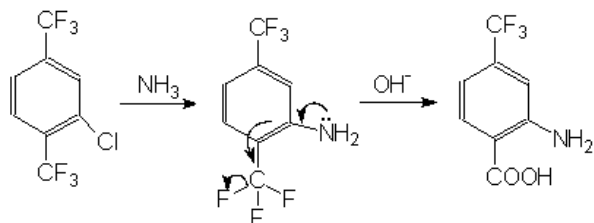


Этот метод сделал доступными и многие другие фторорганические соединения.

Мы использовали известную неустойчивость трифторметильной группы, находящейся в сопряжении с донорными оксигруппами в щелочной среде, в качестве метки для количественной оценки передачи эффекта сопряжения в органических соединениях [5]:

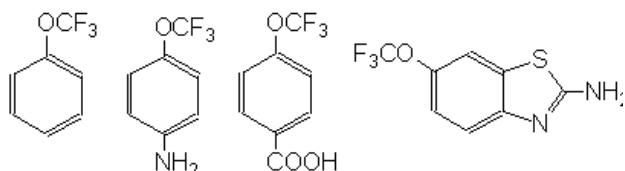


На основании этой идеи был разработан технологичный метод синтеза промежуточного продукта для прочных индантреновых красителей — 4-трифторметилантраниловой кислоты [6]:



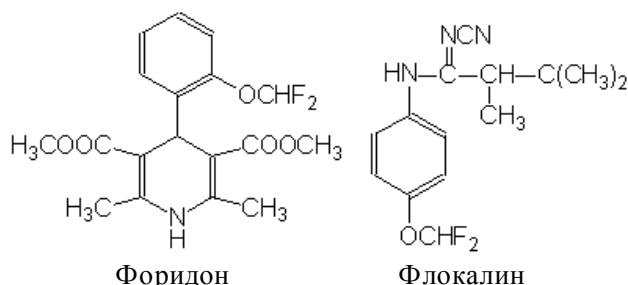
Впервые описан и разработан промышленный метод получения 3,5-динитро-4-хлорбензотрифторида и его 4-диэтиламинопроизводного — гербицида для овощных культур Нитрофора [7].

Заместители с кислородной функциональной группой. Первые соединения, содержащие группу OCF_3 , синтезированы автором в 1955 году [8]:

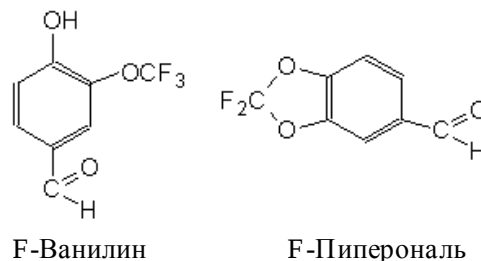


По данным профессора Шлоссера (Швейцария), в настоящее время синтезировано более 30 тыс. соединений, содержащих группу OCF_3 , которую мы впервые ввели в органические молекулы; имеется около 7000 ссылок на них, более 500 статей. Широкое применение эти соединения нашли в медицине, сельском хозяйстве и в качестве жидких кристаллов. Например, впервые синтезированный нами 2-амино-6-трифторометоксибензотиазол — препарат Рилузол (Боризол) — используется для лечения склероза и болезни Паркинсона. Разработана удобная для промышленного применения технология его синтеза, получен патент Украины и в ближайшее время начнется его производство на Борщаговском химико-фармацевтическом заводе (Киев). Еще более востребуемы, чем трифторометоксипроизводные, более доступные соединения, содержащие группировку OCHF_2 . Эти соединения получают из фенолов и фреона CHClF_2 . В лекарственные препараты эту группу впервые ввели мы совместно с нашим коллегой из Риги профессором Г.Я. Дубурс. В книге Беккера, посвященной фторсодержащим лекарственным препаратам и пестицидам, указывается, что впервые дифторометоксигруппа была введена в лекарственные препараты в 1983 году (препарат Пронтозил). Однако наш патент был получен в США в 1979 году на содержащий группу OCHF_2 гипотензивный препарат, блокатор кальциевых

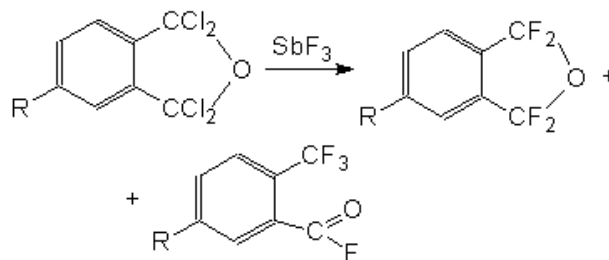
каналов — Форидон, производящийся и сейчас в нашей стране, Латвии и Китае [9]. Доклинические испытания прошел и активатор калиевых каналов Флокалин, малотоксичный препарат (LD_{50} 2200 мг/кг), обладающий гипотензивным, кардиопротекторным и спазмолитическим действием.



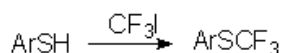
Нами впервые были получены фторсодержащие ароматические соединения с кислородными функциональными группами $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-$ и $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ [1]. Для выяснения влияния фторсодержащих заместителей на запах органических соединений был синтезирован аналог ванилина с OCF_3 группой вместо метоксигруппы. Он имел приятный, но несколько отличный от ванилина запах. Аналог пипероналя с группировкой $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-$ имел запах клопов, хотя некоторые считают, что он пахнет коньяком. Это были первые исследования влияния фторсодержащих заместителей на запах.



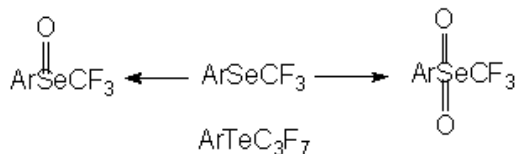
При получении соединений с группировкой $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ было выяснено влияние атомов фтора и их отличие от атомов хлора на кольчато-цепную таутомерию. Донорные заместители в бензольном кольце способствуют раскрытию цикла, а акцепторные стабилизируют его. Фторсодержащие циклы значительно труднее подвергаются изомеризации, чем их хлорные аналоги [10].



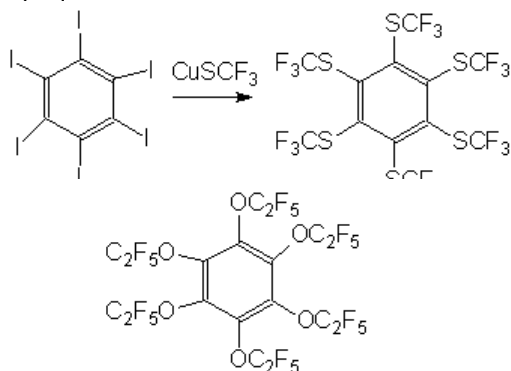
Серосодержащие заместители. Опровергнуто существовавшее представление о том, что перфторалкилиодиды в отличие от алкилиодидов, вследствие противоположной поляризации молекул, не могут быть алкилирующими агентами. Впервые (1977 г.) в нашей лаборатории получены арилперфторалкилсульфиды, селениды и теллуриды алкилированием тио-, селено- и теллурофенолов перфторалкилиодидами [11]:



Это открыло путь к синтезу арилперфторалкилсульфоксидов, -сульфонов и ранее не известных -селеноксидов, -селенонов и -теллуридов:

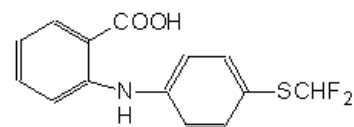


Нами найден также метод непосредственного введения SCF_3 -группы в ароматическое кольцо с помощью трифторметилсульфида меди, который позволил получить различные арилтрифторметилсульфиды вплоть до гекса(трифторметилтио)бензола [12]:

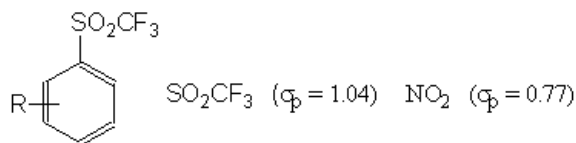


Это соединение, а также синтезированный нами ранее гекса(пентафторэтокс)бензол являются интересными исходными веществами, которые аналогично гекса(трифторметил)бензолу могут быть превращены в устойчивые изомеры бензола — дьюаровский бензол, бензвален и призмат, что, однако, еще не сделано.

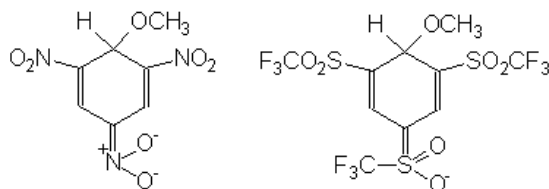
Более доступными, как и в случае соответствующих кислородных соединений, являются дифторметиларилсульфиды. Мы также впервые ввели эту группировку в лекарственные соединения. На Борщаговском химико-фармацевтическом заводе производится препарат Дифторант для лечения кожных заболеваний — экземы и псориаза:



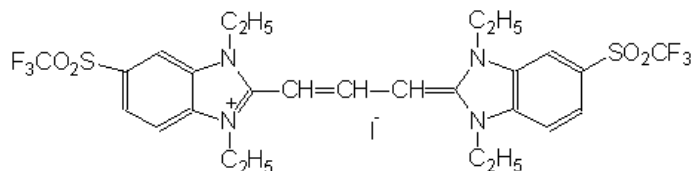
Мы впервые определили σ -константы трифторметилсульфонильной группы и тем самым низвергли с пьедестала королеву электроноакцепторных заместителей — нитрогруппу [13].



Появился новый устойчивый заместитель, активирующий атомы галогенов и различные группировки к нуклеофильному замещению, проявляющий свой особый характер в этих реакциях, отличающий его от нитрогруппы. Ранее считалось, что только ароматические нитросоединения способны образовывать анионные 1,1- σ -комплексы Мейзенгеймера. Оказалось, что и менее поляризуемые группы SO_2CF_3 активируют бензольное кольцо и образуют такие комплексы [14]:



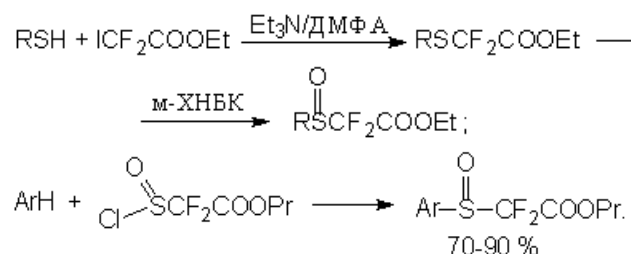
Этот факт уже вошел в учебники по органической химии. Появление нового электроноакцепторного заместителя — группы SO_2CF_3 , принципиально отличающейся по своей природе от нитрогруппы, нашло и важное практическое применение. Для получения эффективных фотосенсибилизаторов имидакарбоцианинов необходимо было снизить основность бензимидазольных ядер и достигнуть оптимума основности, что легче всего было сделать введением в бензольное кольцо бензимидазола нитрогруппы. Однако из-за ее специфических свойств это не привело к успеху. Полученный краситель вместо фотосенсибилизатора оказался десенсибилизатором. Только введением в бензольное ядро труднополяризуемой жесткой группировки SO_2CF_3 удалось получить краситель, обладающий всеми требуемыми свойствами:



Этот краситель производился в г. Шостке на фирме Свема и использовался в качестве сенсibilизатора при производстве цветной позитивной фотопленки.

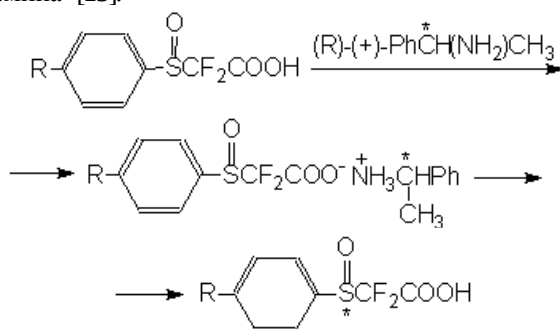
Значительно менее, чем арилперфторалкилсульфиды и сульфоны, были изучены арилперфторалкилсульфоксиды. Особый интерес представлял вопрос об их оптической активности. В последнее время нам удалось получить такие соединения. В качестве исходных веществ были синтезированы арилсульфоксидифторацетаты.

Они были получены окислением соответствующих сульфидов *m*-хлорнадбензойной кислотой (*m*-ХНБК) или оригинальным методом — непосредственным введением алкоксикарбонилдифторметилсульфоксидной группировки в ароматические соединения:



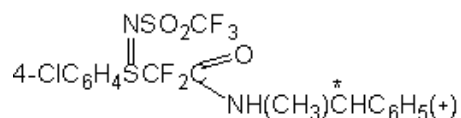
Чистота полученных соединений контролировалась с помощью метода ЯМР ^{19}F . Соединения с сульфидной и сульфонильной группировкой являлись в спектре синглетами, а в сульфоксидной — атомы фтора дифторметилового группы были магнитно неэквивалентными (диастереотопными) и представлены в виде АВ-системы.

Арилсульфоксидифторуксусные кислоты были разделены на оптически активные изомеры с помощью оптически активного α -метилбензиламина [15]:

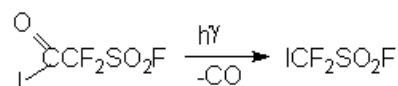


Оптическая чистота изомеров контролировалась их спектрами ЯМР ^{19}F , так как химические сдвиги атомов фтора у них отличались. Таким образом, нами впервые получены оптически активные сульфоксиды, содержащие дифторметило-

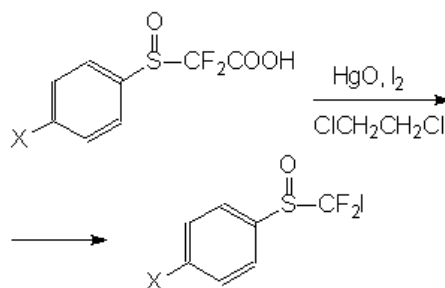
вую группу в α -положении к сульфоксидной группе. Аналогично были разделены на диастереомеры *N*-трифторметилсульфонилиминоаналоги арилсульфоксидифторуксусных кислот, только не в виде солей, а в виде их амидов с оптически активным фенилэтиламином:



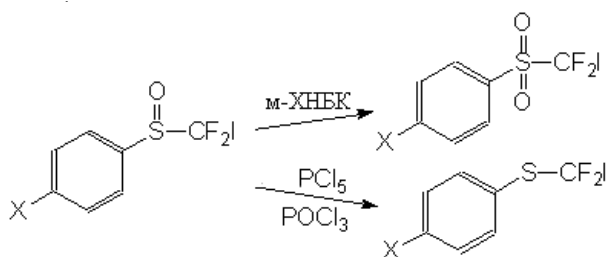
Арилсульфоксидифторуксусные кислоты оказались удобными исходными соединениями для получения полифторалкилиодидов с различными серосодержащими группировками. Ранее нами были получены иоддифторметилсульфонилфториды фотолизом иодкарбонилдифторметилсульфонилфторидов:



Реакцией Хундиккера ртутной соли арилсульфоксидифторуксусной кислоты с иодом были получены арилсульфоксидифторметилиодиды:



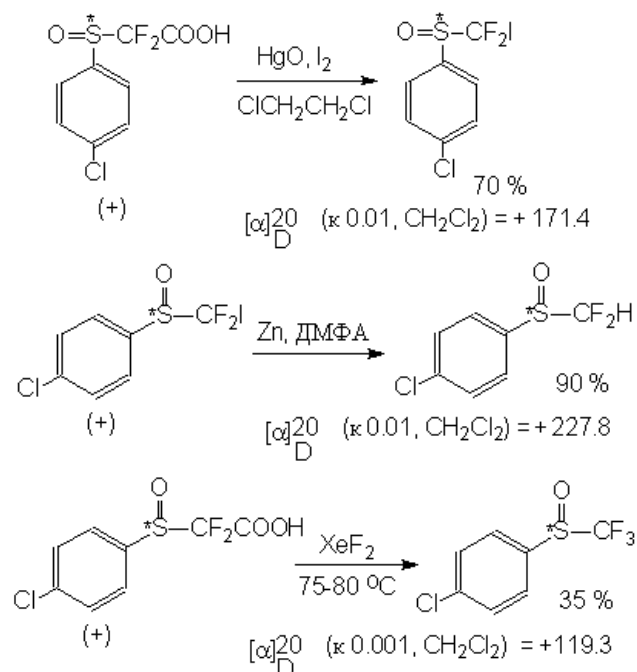
которые окислялись в соответствующие сульфонильные производные и восстанавливались в



Полученный арилсульфоксидифторметилиодид, как и другие перфторалкилиодиды, легко вступает в реакции с альдегидами и непредельными соединениями и при действии цинка в диметилформамиде превращается в дифторметилсульфоксипроизводное.

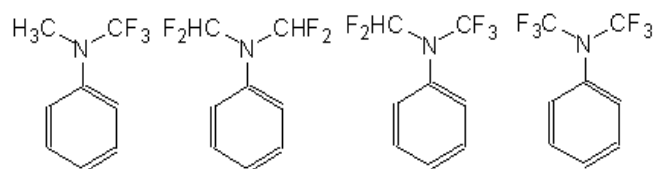
Из оптически активной *n*-хлорфенилсульфоксидифторуксусной кислоты были получены опти-

чески активные иодид, дифторметилсульфокси-производное и при действии дифторида ксенона — *n*-хлорфенилтрифторметилсульфоксид:



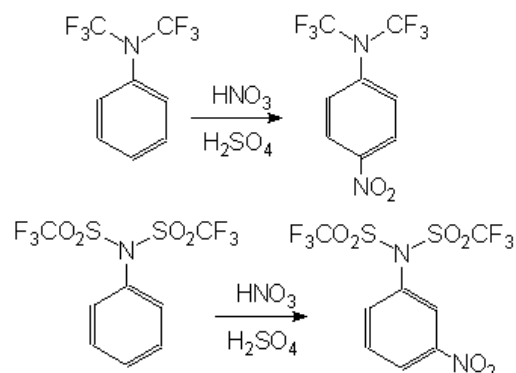
Таким образом, нами впервые разработаны методы получения оптически активных арилполифторалкилсульфоксидов, содержащих дифторили трифторметильную группу, непосредственно связанную с сульфоксидной группой. В настоящее время мы совместно с польским ученым (профессором Й. Дравович) разрабатываем способы получения фторсодержащих оптически активных сульфоксидов окислением сульфидов в присутствии соответствующих катализаторов.

Соединения с азотсодержащими функциональными группами. Нами разработаны методы получения и изучены свойства N,N-полифтордиметиланилинов [16]:



Соединения, содержащие у атома азота трифторметильные группы, устойчивы, а с дифторметильными (даже с двумя) легко гидролизуются. Интересно, что все производные анилина, содержащие у атома азота одну электроноакцепторную группу — трифторацетильную, трифторметилсульфонильную или две группы CF_3 , ана-

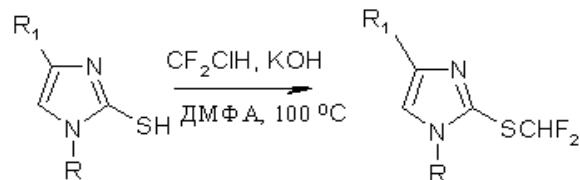
логично OCF_3 и OSO_2CF_3 -группам, при реакциях электрофильного замещения — нитрования, бромирования, направляют вступающую группу в орто-, пара-положения. Нам удалось изменить направляющее действие трехкоординированной азотной функциональной группы в бензольном кольце введением двух трифторметилсульфонильных групп к атому азота. При его нитровании с выходом 85 % был получен *m*-нитроизомер [17]:

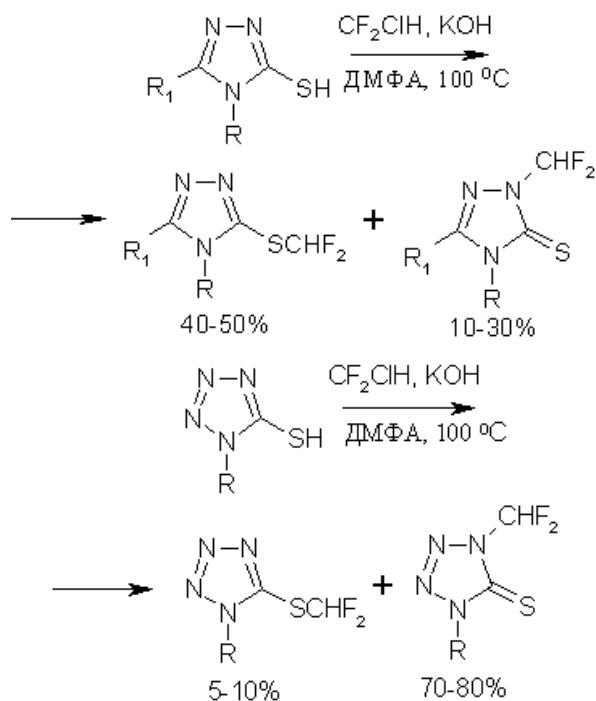


Следует отметить, что исходный N,N-бис(трифторметилсульфонил)-анилин — реагент, передающий трифторметилсульфонильную группу при действии нуклеофильных агентов, был получен впервые в нашей лаборатории. Перспективным является исследование аналогичных реакций с соединениями, содержащими более сильные электроноакцепторные заместители, чем группа SO_2CF_3 .

Гетероциклические соединения с дифторметильными группами у атома азота. Много внимания в нашей лаборатории было уделено введению фторсодержащих группировок к атому азота гетероциклических соединений. Отметим, прежде всего, реакции дифторметилирования дифторхлорметаном и щелочью амбидентных систем $\text{N}=\text{C}-\text{S}$, $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ и $\text{N}=\text{C}-\text{C}$.

Система $\text{N}=\text{C}-\text{S}$. Фреонирование меркаптопроизводных азотистых гетероциклов при действии дифторхлорметана и щелочи в водном диоксане приводит к дифторметилтиопроизводным. Мы исследовали возможность получения N-дифторметильных соединений в этих системах на примерах гетероциклов, содержащих два, три и четыре атома азота в цикле [18]:

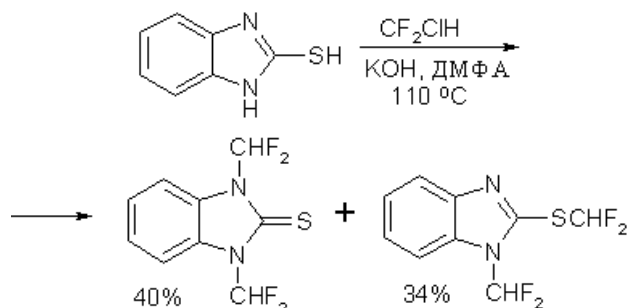




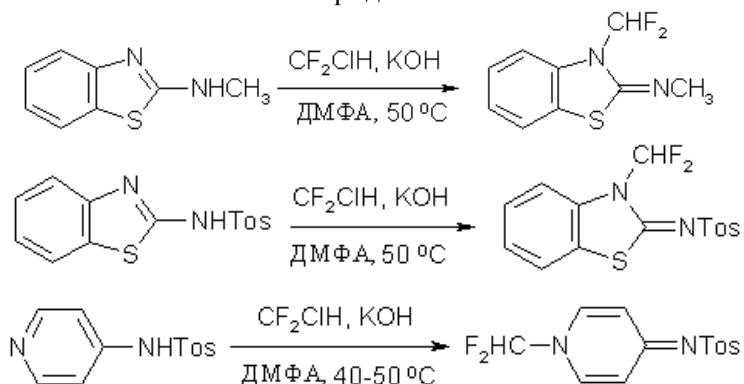
В мягких условиях — в водном диоксане, при комнатной температуре реакции идут по атому серы, а в использованных нами жестких условиях — твердый едкий кали, диметилформамид, 100 °С — была установлена следующая закономерность. У N-фенилзамещенных гетероциклов с двумя атомами азота реакция шла даже в жестких условиях только по атому серы. В триазоле наряду с дифторметилтиопродуктом (50 %) было выделено около 25 % N-дифторметильного производного, а в соединении с четырьмя атомами азота реакция дифторметилирования протекала почти целиком по атому азота (70—80 %). С увеличением акцепторности гетероциклов возрастает прочность связи C—F в группе N—CHF₂ и эти соединения становятся более устойчивыми к щелочному гидролизу. При дифторметилировании 2-меркаптоазолов фреоном-22 в жестких щелочных условиях происходят реакции конкурентного отрыва или присоединения дифторметильной группы к атомам серы или азота. В случае 1-арил-5-меркаптотетразолов равновесие смещается в сторону более устойчивых N-дифторметильных производных.

В жестких условиях нам впервые удалось осуществить реакцию дифторметилирования по двум атомам азота и получить N,N-бис-(дифторметил)-бензимидазолтион — интересный промежуточ-

ный продукт для получения цианиновых красителей и биологически активных соединений:

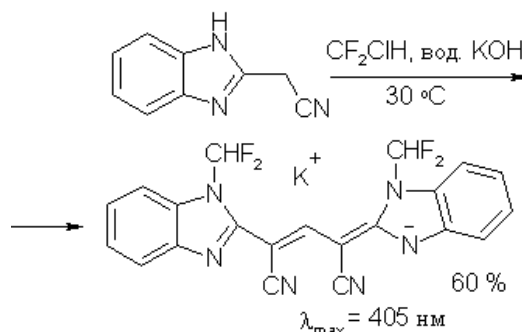


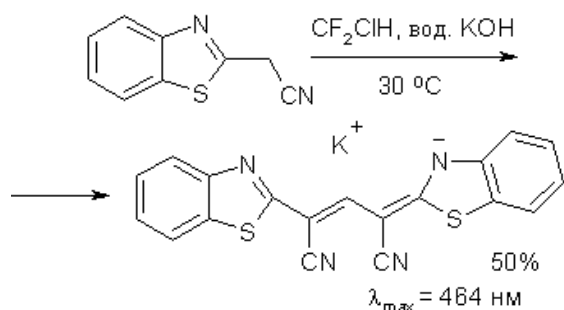
Система N=C-N. При взаимодействии 2-метиламино-, 2-тозиламинобензотиазола и 4-тозиламинопиридина с дифторхлорметаном в диметилформамиде и твердым едким кали реакции идут по атомам азота гетероциклических ядер и образуются N-дифторметильные производные 2-метилимино-, 2-тозилиминобензотиазола, а также 2- и 4-тозилиминопиридина:



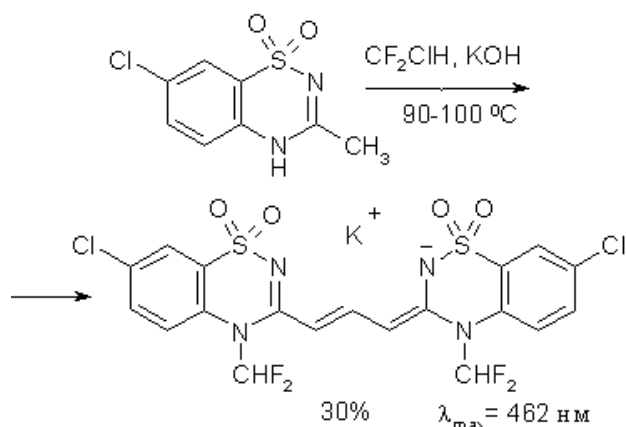
Полученные соединения являются удобными синтонами для синтеза различных новых гетероциклических соединений.

Система N=C-C. 2-Метилбензотиазол не реагирует с дифторхлорметаном даже в жестких условиях. Однако 2-цианометилпроизводные бензотиазола и бензимидазола уже в мягких условиях образуют анионные красители нового типа [19]:





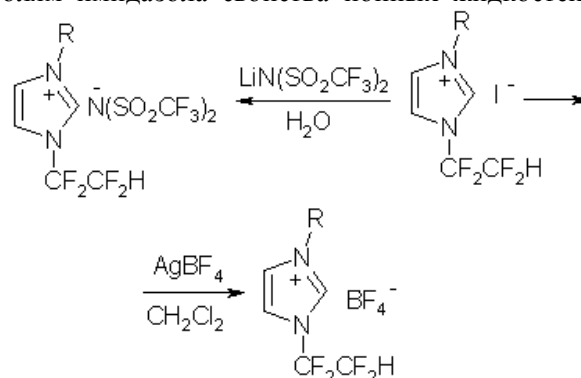
Если метильная группа в азотистом гетероцикле сильно активирована, как, например, в лекарственном препарате, активаторе калиевых каналов — Диазоксиде, то реакция с дифторхлорметаном происходит и также приводит к образованию анионного красителя:



Гетероциклические соединения с полифторэтильными группировками у атома азота. Нами изучены реакции пиррола, имидазола, бензимидазола, пиразола, 1,2,4-триазола и бензотриазола с тетрафтор-, трифторхлорэтиленами, 1,2-дифторхлорэтиленом и исследованы химические свойства синтезированных соединений. Со всеми этими гетероциклами получены продукты присоединения фторолефинов к атому азота [20].

Ранее [21] нами было установлено, что в отличие от третичных аминов — легко гидролизующихся диалкилтрифторметил- или арилалкилтрифтор-метиламинов — их четвертичные соли устойчивы к гидролизу. Тем более устойчивыми должны быть четвертичные соли N-полифторалкилзамещенных гетероциклических соединений, несмотря на наличие дифторметиленовой группы, непосредственно связанной с атомом азота гетероциклического ядра. Мы предположили, что такие соединения будут пригодны и в качестве липофильных ионных жидкостей. Ранее были описаны только четвертичные соли азотистых гетероцик-

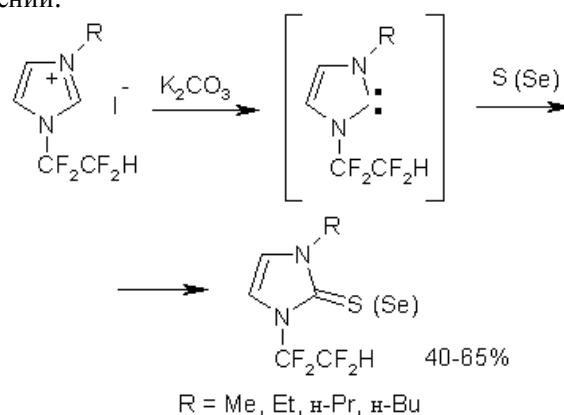
лов, у которых полифторалкильные группы отделены от атома азота гетероциклического ядра одной, двумя или тремя метиленовыми группами. В качестве модельного соединения был взят N-1,1,2,2-тетрафторэтилимидазол, получены различные четвертичные соли — N'-алкилиодиды, в которых анион иода был заменен на анионы BF_4^- и $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, обычно придающие четвертичным солям имидазола свойства ионных жидкостей:



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9.$

Действительно, как оказалось, N'-пропил-, N'-изопропил- и N'-бутильные производные четвертичных солей N-тетрафторэтилимидазола имеют температуры стеклования $-60 \div -70^\circ\text{C}$ и вполне устойчивы даже при кипячении с водой [22]. Свойства этого нового типа ионных жидкостей сейчас подробно исследуются.

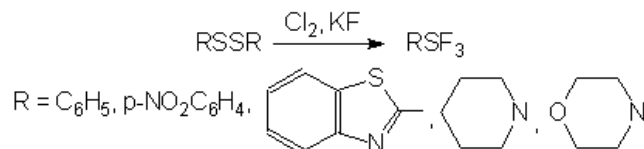
При взаимодействии иодметилатов N-тетрафторэтилимидазолов с поташем в метаноле или в пиридине образуются карбены, которые реагируют с серой или селеном с получением соответствующих тионовых или селеноновых соединений:



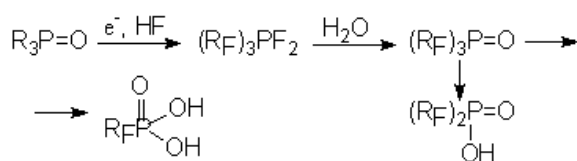
Значительное внимание в наших исследованиях уделялось ароматическим соединениям с заместителями, в которых атомы фтора непосредственно связаны с гетероатомами. Мы впервые

синтезировали пентакоординационные органические соединения фосфора — $C_6H_5PF_4$, сильный фторирующий агент, не разрушающий в отличие от SbF_5 ароматические ядра — $C_6H_5SbF_4$, пентакоординационное соединение иода — $C_6H_5IF_4$ [1].

Совместно с В.Е. Пашинником и Ю.Г. Шермоловичем нами был разработан синтез ароматических и гетероциклических соединений с группировкой SF_3 [23]. Ранее эти соединения синтезировал В. Шеппард взаимодействием дисульфидов с AgF_2 , получающимся с помощью элементарного фтора. Наш метод заключается в окислительном фторировании дисульфидов фтористым калием и хлором. Выходы фенил-, *n*-нитрофенил- и 2-бензотиазолилтрифторсульфуранов составили 90—98 %, а фторирующих агентов морфолин-, пиперидинтрифторсульфуранов — 60—67 %. Таким образом, эти соединения становятся вполне доступными в лабораторной практике.

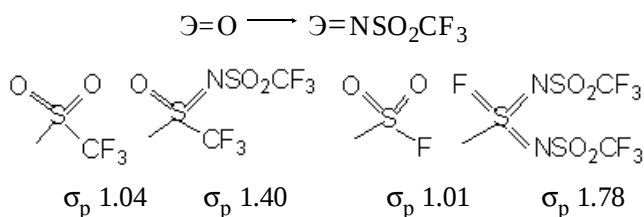


Следует отметить также наши работы по электрохимическому фторированию фосфорорганических соединений. Вопреки существовавшему мнению, что фосфор "отравляет" никелевые электроды, мы показали, что триалкилфосфиноксиды при электрохимическом фторировании образуют трис-(перфторалкил)дифторфосфораны. Они легко превращаются в перфторалкилфосфиноксиды, перфторалкилфосфиновые и фосфоновые кислоты, что открыло путь к их широкому использованию [24]:



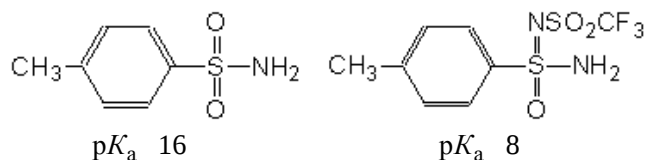
Принцип построения сверхсильных электроноакцепторных заместителей и сверхсильных кислот. В 1960 году нами была установлена электронная природа группы SO_2CF_3 ($\sigma_p = 1.04$), которая оказалась наиболее сильным устойчивым электроноакцепторным заместителем. При замене в ней группы CF_3 на более длинные или разветвленные перфторалкильные радикалы величина σ_p лишь немного возросла ($\sigma_p SO_2C(CF_3)_3 = 1.11$). Для конструирования значительно более сильных электроноакцепторных заместителей был найден новый подход. Он заключался в замене атома кис-

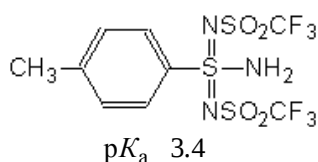
лорода в различных заместителях на группу $=NSO_2CF_3$ [25—27]. Исходя из этого принципа, группа CF_3SO_2 была превращена в $CF_3S(O)=NSO_2CF_3$, а SO_2F — во $F-S(O)=NSO_2CF_3$ и $F-S(=NSO_2CF_3)_2$. Это привело к поразительному результату, значения их σ_p -констант достигли 1.40 и 1.78, что соответствует влиянию двух и трех нитрогрупп в орто- и пара-положениях к реакционному центру [28]:



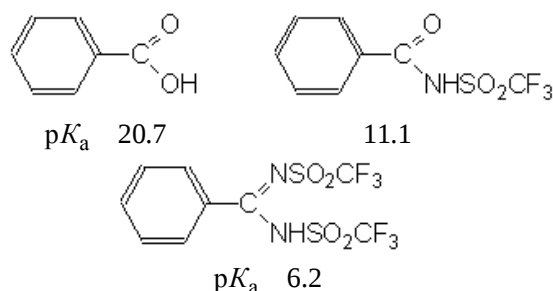
Идея об усилении электроноакцепторного влияния заместителя при замене атомов кислорода в нем на группу $=NSO_2CF_3$ оказалась плодотворной и была подтверждена на примере заместителей не только с атомами углерода, но и серы, фосфора, иода [25]. Введение сверхсильных фторсодержащих заместителей в молекулы органических соединений открывает новые пути модификации их свойств, дает возможность вести целенаправленный синтез соединений новых типов, осуществлять новые реакции, активировать реакции нуклеофильного замещения и присоединения, значительно усиливать кислотные свойства соединений, получать сверхсильные кислоты, эффективно влиять на цвет органических красителей. Проиллюстрируем эти положения на нескольких примерах.

Кислотность. Совместно с профессорами И. Коппелем (Эстония) и Р. Тафтом (США) было показано, что квантово-химические расчеты методом РМЗ могут быть использованы для предсказания кислотности соединений в газовой фазе, в которых один или более sp^2 -атомов кислорода замещены на группы $=NSO_2CF_3$. Как правило, предсказанный эффект замещения одного атома кислорода на группу $=NSO_2CF_3$ равен увеличению на 15—33 единиц pK_a . Это подтвердилось и при определении значений pK_a в растворах производных *n*-толуолсульфамида, у которых оба атома кислорода были замещены на группы $=NSO_2CF_3$. В растворе диметилсульфоксида кислотность увеличилась на 13 единиц pK_a (10^{13}) [29]:

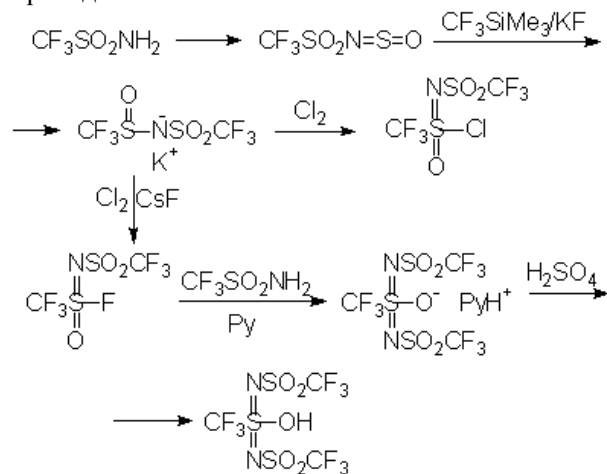




В случае бензойных кислот при замене двух атомов кислорода на $=NSO_2CF_3$ группу кислотность увеличивается при измерении в ацетонитриле на 14 единиц pK_a (10^{14}) [30]:



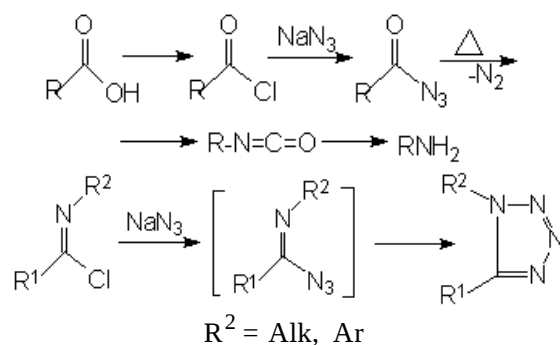
Как известно, одной из самых сильных кислот является трифторметансульфокислота. Поэтому интересно было разработать методы синтеза таких кислот, в которых один или оба атома кислорода замещены группой $=NSO_2CF_3$. В последнее время мы осуществили синтез таких кислот и их производных [31]. Методы их получения приведены ниже:



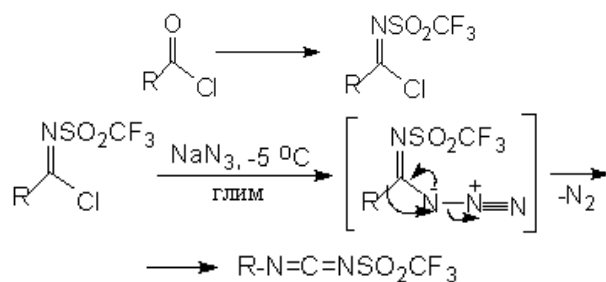
Трифторметансульфокислота, в которой оба кислорода замещены на группы $=NSO_2CF_3$, является чрезвычайно сильной кислотой, ее pK_a в растворе не определена. Физикохимики пока не могут найти метод ее измерения в растворах. В газовой фазе по расчетам она должна быть сильнее трифторметансульфокислоты примерно на 16 единиц pK_a (10^{16}) [27].

Реакционная способность. Замена sp^2 -атома кислорода группой $=NSO_2CF_3$ сильно влияет на

реакционную способность органических соединений. С помощью такой замены нам удалось осуществить ранее неизвестную аза-реакцию Курциуса. Эта реакция является методом получения изоцианатов и аминов из кислот и широко применяется в органической химии. При замене атома кислорода в хлорангидридах кислот на N-алкильную или N-арильную группировку при взаимодействии с азидом натрия реакцию Курциуса осуществить не удавалось, так как при этом происходило замыкание в тетразольный цикл:

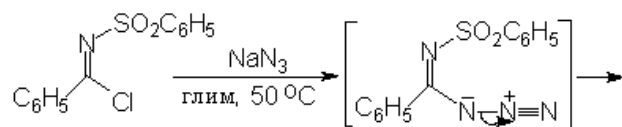


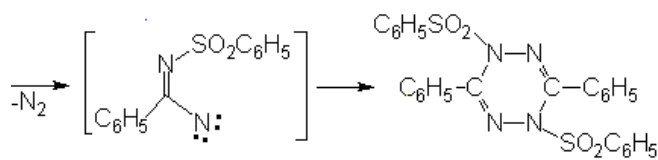
Мы предположили, что наличие у атома азота сильной электроноакцепторной группы SO_2CF_3 будет препятствовать замыканию тетразольного цикла и способствовать отщеплению азота. Как оказалось, азот выделялся количественно при температуре $-5 \div 5^\circ\text{C}$, происходила аза-реакция Курциуса, которая приводила к аза-аналогам изоцианатов — карбодиимидам [32]; последние легко присоединяют уже при 0°C амины и спирты:



$R = C(CH_3)_3, 4-CH_3C_6H_4, C_6H_5, 4-FC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 4-NO_2C_6H_4$.

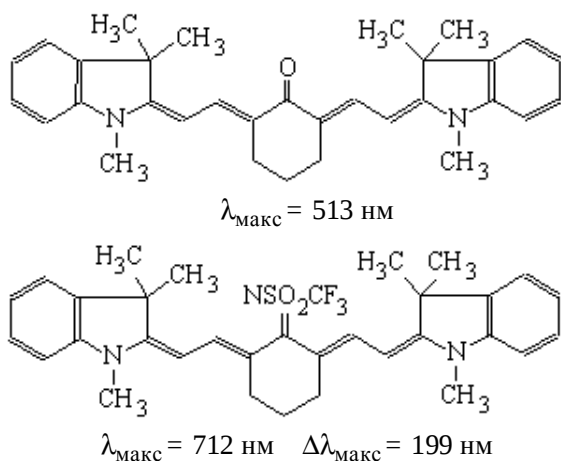
Интересно отметить, что замена группы $=NSO_2CF_3$ на менее акцепторную $=NSO_2C_6H_5$ не дает возможности осуществить аза-реакцию Курциуса [32]:





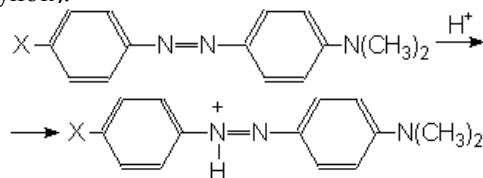
Азот начинает выделяться только при 50 °С, а образующийся при этой температуре нитрен не вступает в перегруппировку, а димеризуется в соответствующий тетразин. Таким образом, только замена атома кислорода в хлорангидридах кислот на группу $=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ дает возможность осуществить аза-реакцию Курциуса. Учитывая чрезвычайно сильное электроноакцепторное влияние группы $=\text{NSO}_2\text{CF}_3$, мы синтезировали новый электрофильный реагент $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{C}(\text{SCH}_3)_2$, который чрезвычайно легко вступает в реакции с нуклеофилами, что дало возможность получить N,N'-бис-(трифторметилсульфонильные) производные мочевины, изотиомочевины и даже N,N',N''-трис-(SO_2CF_3)замещенное гуанидина. Мы нашли много примеров активации реакций нуклеофильного замещения атома хлора в бензольном кольце сверх-сильным электроноакцепторным заместителем $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})=\text{NSO}_2\text{CF}_3$, значительно превосходящим влияние CF_3SO_2 -группы и равным влиянию двух нитрогрупп в орто-, пара-положениях к атому хлора [33].

Влияние на цвет. Изоцианат $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$ реагирует с альдегидами и кетонами с отщеплением углекислого газа. Это дало возможность синтезировать ряд красителей, в которых вместо атомов кислорода находилась группа $=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ [34]. При этом максимум поглощения красителей сдвигался в сторону длинных волн на 150—200 нм. Замена кислорода на группу $=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ позволяет получать глубоко окрашенные красители. В ряду кетодицианинов это привело к получению красителей, поглощающих в близкой инфракрасной области:



Таким образом, установленный нами принцип усиления электроноакцепторности заместителей при замене sp^2 -атома кислорода на группу $=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ позволяет целенаправленно влиять на реакционную способность, кислотность и окраску органических соединений.

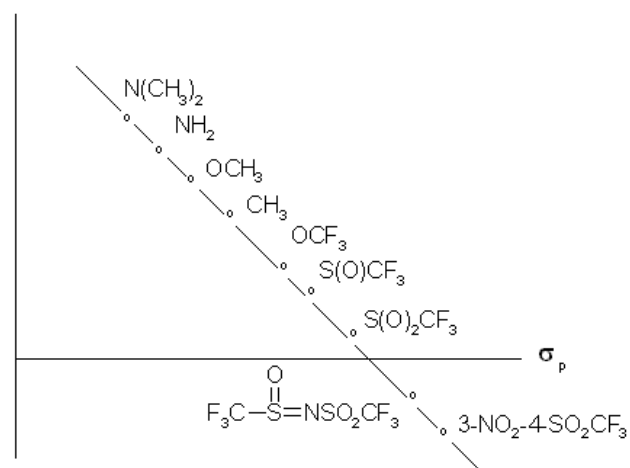
В заключение остановлюсь на одной нашей работе, которая ярко демонстрирует, как с помощью фторсодержащих заместителей можно устанавливать новые закономерности в органической химии. В 1902 году Байер обнаружил, что при действии кислоты на азокрасители они проявляют галохромию (углубляют окраску) — метилоранж из желтого становится оранжевым, конго-рот — из красного — синим. Мы установили, что разность максимумов поглощения производных диметиламиноазобензола и их солей ($\Delta\lambda$) линейно связана с σ_p -константами заместителей [35] (рисунок).



$$\Delta\lambda_{\text{макс}} = \lambda_{\text{макс}}(\text{кислая среда}) - \lambda_{\text{макс}}(\text{нейтральная среда}).$$

Введение электронодонорных заместителей приводит к высоким значениям $\Delta\lambda$. Эти красители обладают свойствами индикаторов. Электроноакцепторным заместителям соответствуют меньшие значения $\Delta\lambda$. Такие красители мало или вовсе не из-

$\Delta\lambda$



Зависимость разности максимумов поглощения производных диметиламиноазобензола в кислой и нейтральной средах ($\Delta\lambda_{\text{макс}}$) от σ_p -констант заместителей.

меняют цвет при действии кислот, и они пригодны для окраски тканей. Введение сверхсильных электроноакцепторных фторсодержащих группировок дало возможность обнаружить новое явление — отрицательную галохромию — смещение максимумов поглощения красителей в кислой среде в коротковолновую область спектра, то есть повышение окраски, например, от красной к желтой. Обнаружение этой закономерности, которое стало возможным только при введении фторсодержащих заместителей с большими значениями σ_p -констант, позволяет целенаправленно синтезировать азокрасители, углубляющие, повышающие цвет или не меняющие окраски при действии кислоты.

Введение фторсодержащих заместителей в молекулы люминофоров, как показали исследования, проведенные совместно с профессором Б.М. Красовицким (Институт монокристаллов, Харьков), показали, что они в отличие от других электроноакцепторных заместителей (например, нитрогруппы) усиливают люминесценцию и делают их более светопрочными [36].

Как видно из всего изложенного, разработка методов синтеза и изучение ароматических и гетероциклических соединений с фторсодержащими заместителями, определение их электронной природы позволяют создавать химические структуры различной архитектуры, целенаправленно влиять на реакционную способность, физические свойства — кислотно-основные, окраску, устойчивость к действию света и различных химических агентов.

Проведенные исследования весьма перспективны. Фторсодержащие заместители введены только к небольшому числу элементов Периодической системы. Пока еще не синтезированы такие ароматические соединения с фторсодержащими группировками, связанными с тяжелыми и редкими металлами. Это открыло бы путь к новым катализаторам и соединениям с особыми свойствами. Необходимо продолжить исследования по нахождению зависимостей между строением и биологической активностью соединений с фторсодержащими группировками. Все это даст возможность целенаправленно синтезировать новые лекарственные препараты, пестициды, красители, жидкие кристаллы, ионные жидкости и ряд других важных в практическом отношении соединений.

РЕЗЮМЕ. Узагальнено результати досліджень впливу фторовмісних замісників на властивості органічних сполук. Показано, що введення в хімічні ре-

човини таких угруповань дає можливість цілеспрямовано змінювати їх реакційну здатність, кислотність, біологічну активність, колір.

SUMMARY. The results of investigations on the influence of fluorine containing substituents on the properties of organic compounds are summarized. It is demonstrated that introduction of such groups into chemical substances opens the opportunity to change purposeful their reaction profile, acidity, biological activity, colour.

1. Ягупольский Л.М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. - Киев: Наук. думка, 1988.
2. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Гандельсман Л.З. // Успехи химии. - 1983. - **52**, № 10. - С. 1732—1759.
3. Kremlev M.M., Yagupolskii L.M. // J. Fluor. Chem. - 1998. - **91**, № 2. - P. 109—123.
4. Куниченко Б.В., Бурмаков А.И., Алексеева Л.А. Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. - 1974. - **10**, № 4. - С. 886, 887.
5. Козачук Д.Н., Сергучев Ю.А., Филалов Ю.А., Ягупольский Л.М. // Там же. - 1973. - **9**, № 9. - С. 1918—1921.
6. Ягупольский Л.М., Шейн С.М., Красносельская М.И., Солодушенков С.Н. // Журн. общ. химии. - 1965. - **35**, № 7. - С. 1261—1263.
7. Ягупольский Л.М., Моспан В.С. // Укр. хим. журн. - 1955. - **21**, № 1. - С. 81—85.
8. Ягупольский Л.М. // Докл. АН СССР. - 1955. - **105**, № 1. - С. 100—102.
9. *Organofluorine Compounds in Medicinal Chemistry and Biomedical Applications* / Eds. R. Filler, Y. Kobayashi, L.M. Yagupolskii. - New York: Elsevier, 1993. - P. 73—99.
10. Ягупольский Л.М., Белинская Р.В. // Журн. общ. химии. - 1968. - **38**, № 8. - С. 1726—1732.
11. Бойко В.Н., Щупак Г.М., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. - 1977. - **13**, № 5. - С. 1057—1061.
12. Kondratenko N.V., Kolomeytssev A.A., Popov V.I., Yagupolskii L.M. // Synthesis. - 1985. - № 6/7. - P. 667—669.
13. Ягупольский Л.М., Ягупольская Л.Н. // Докл. АН СССР. - 1960. - **134**, № 6. - С. 1381—1383.
14. Yagupolskii L.M., Boiko V.N., Shchupak G.M. et al. // Tetrahedron Lett. - 1975. - № 49. - P. 4413, 4414.
15. Matsnev A.V., Kondratenko N.V., Yagupolskii Yu.L., Yagupolskii L.M. // Ibid. - 2002. - **43**, № 16. - P. 2949—2952.
16. Ягупольский Л.М., Дронкина М.И. // Журн. общ. химии. - 1966. - **36**, № 7. - С. 1309—1313.
17. Гандельсман Л.З., Дронкина М.И., Назаретян В.П., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. - 1972. - **8**, № 8. - С. 1659—1662.
18. Петко К.И., Ягупольский Л.М. // Там же. - 2004. - **40**, № 4. - С. 627—628.
19. Петко К.И., Соколенко Т.М., Ягупольский Л.М. // Там же. - 2005. - **41**, № 3. - С. 437—440.
20. Rudyuk V.V., Fedyuk D.V., Yagupolskii L.M. // J. Fluor. Chem. - 2004. - **125**, № 10. - P. 1465—1471.
21. Ягупольский Л.М., Кондратенко Н.В., Ягупольский

- Ю.Л. и др. // Журн. орган. химии. -1980. -**16**, № 12. -С. 2508—2513.
22. *Yagupolskii Yu.L., Sokolenko T.M., Petko K.I., Yagupolskii L.M.* // J. Fluor. Chem. -2005. -**126**, № 4. -P. 669—672.
 23. *Pashinnik V.E., Martyniuk E.G., Yagupolskii L.M. et al.* // Synthetic Commun. -2003. -**33**, № 14. -P. 2505—2509.
 24. *Ягупольский Л.М., Семений В.Я., Бильдинов К.Н. и др.* // Журн. общ. химии. -1984. -**54**, № 4. -С. 780—784.
 25. *Ягупольский Л. М., Попов В. И., Павленко Н. В. и др.* // Там же. -1986. -**22**, вып. 10. -С. 2169—2173.
 26. *Koppel I.A., Taft R.W., Yagupolskii L.M. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. -1994. -**116**, № 7. -P. 3047—3057.
 27. *Burk P., Koppel I.A., Yagupolskii L.M. et al.* // J. Computational Chem. -1996. -**17**, № 1. -P. 30—41.
 28. *Garlyauskajte R.Yu., Sereda S.V., Yagupolskii L.M.* // Tetrahedron. -1994. -**50**, № 23. -P. 6891—6906.
 29. *Koppel I.A., Koppel Ju., Yagupolskii L.M. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. -2002. -P. 1950—1955.
 30. *Yagupolskii L.M., Petric V.N., Kondratenko N.V. et al.* // Ibid. -2001. -P. 229—232.
 31. *Garlyauskajte R.Yu., Chernega A.N., Yagupolskii L.M. et al.* // Org. Biomolecular Chem. -2005. -**3**, № 12. -P. 2239—2243.
 32. *Yagupolskii L.M., Shelyzhenko S.V., Maletina I.I. et al.* // Eur. J. Org. Chem. -2001. -P. 1225—1233.
 33. *Boiko V.N., Kirij N.V., Yagupolskii L.M.* // J. Fluor. Chem. -1994. -**67**, № 2. -P. 119—123.
 34. *Petric V.N., Yagupolskii L.M., Slominskii Y.L.* // Tetrahedron Lett. -2002. -**43**, № 23. -P. 3957—3959.
 35. *Ягупольский Л.М., Гандельсман Л.З.* // Укр. хим. журн. -1979. -**45**, № 2. -С. 145—154.
 36. *Krasovitskii B.M., Pereyaslova D.G., Skripkina V.T. et al.* // Dyes and Pigments. -1988. -№ 9. -P. 21—35.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 18.04.2005

УДК 546.47:546.73:546.76

Л.Г. Рейтер, Е.Д. Бутова, Е.А. Шульженко, А.А. Андрийко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНЫХ АМИНОЭТИЛАТНЫХ ЦИНК—ХРОМ(III) И ЦИНК—КОБАЛЬТ(III) КОМПЛЕКСОВ*

Изучено взаимодействие ионов Zn^{2+} с нелабильными *трис*-аминоэтилатами $fac-[M\text{Etm}_3]$ (M — Cr, Co, Etm — $NH_2C_2H_4O$), которые можно рассматривать как своеобразные лиганды по отношению к ионам Zn^{2+} . Установлено образование в водных растворах соединений $Zn^{2+} \cdot 2(fac-M\text{Etm}_3)$. Состав кристаллических цинк-кобальтовых комплексов соответствует найденному в растворах. При взаимодействии солей цинка с $fac-[Cr\text{Etm}_3]$ выделены соединения, в которых соотношения этих металлов составляют 1:1 и 2:3. Найдено значение константы устойчивости цинк-кобальтового соединения. Скорости изомеризации $Zn^{2+} \cdot 2(fac-Co\text{Etm}_3)$ и акватации $Zn^{2+} \cdot 2(fac-Cr\text{Etm}_3)$ сопоставлены со скоростями соответствующих процессов для "свободных" *трис*-аминоэтилатов. Обсуждается влияние ионов Zn^{2+} на протекание этих процессов.

Полиядерные гетерометалльные комплексные соединения с мостиковыми атомами кислорода депротонированных этаноламинов представляют интерес как катализаторы, биологически активные вещества, компоненты магнитных материалов [1—3]. Такие соединения могут быть синтезированы взаимодействием солей *d*-металлов с нелабильными аминоалкоголятами кобальта (III) и хрома (III) [4—7] либо "прямым синтезом", то есть действием аминоспиртов на смесь металла с оксидом или солью другого металла [3]. Однако практически не исследованы комплексы, содержащие хром (III), недостаточно изучены состояние и устойчивость полиядерных аминоэтилатных соединений в растворах.

Ранее [5] нами синтезированы новые Cu (II)—Cr (III) соединения, изучены состав и устойчивость полиядерных комплексов, образующихся в растворах при взаимодействии ионов Cu^{2+} с нелабильными *трис*-аминоэтилатами кобальта (III) и хрома (III).

В настоящей работе исследованы соединения, образующиеся при взаимодействии ионов Zn^{2+} с *трис*-аминоэтилатами $fac-[Cr\text{Etm}_3]$ и $fac-[Co\text{Etm}_3]$ (Etm — $NH_2C_2H_4O$), которые можно рассматривать как своеобразные лиганды по отношению к ионам Zn^{2+} .

При действии ионов Zn^{2+} на *трис*-аминоэтилата хрома и кобальта в их электронных спектрах поглощения наблюдается уменьшение ин-

тенсивности и коротковолновое смещение обеих *d-d*-полос (табл. 1, рис. 1, 2), причем эти эффекты более существенны для кобальтсодержащей системы. Следует отметить, что спектр поглощения водного раствора, содержащего Zn^{2+} и $fac-[Co\text{Etm}_3]$, практически не отличается от спектров соединений $Zn(\text{CoEtm}_3)_2 \cdot nH_2O$, синтезированных авторами работы [6].

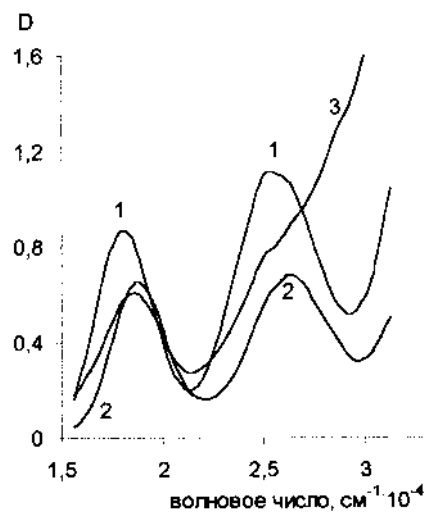


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов, содержащих: 1 — $fac-[Co\text{Etm}_3]$; 2 — $Zn(\text{NO}_3)_2$ и $fac-[Co\text{Etm}_3]$; 3 — $Zn(\text{NO}_3)_2$ и $mer-[Co\text{Etm}_3]$. Концентрация комплексов кобальта (III) — $5 \cdot 10^{-3}$; Zn^{2+} — $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (растворы 2, 3).

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины.

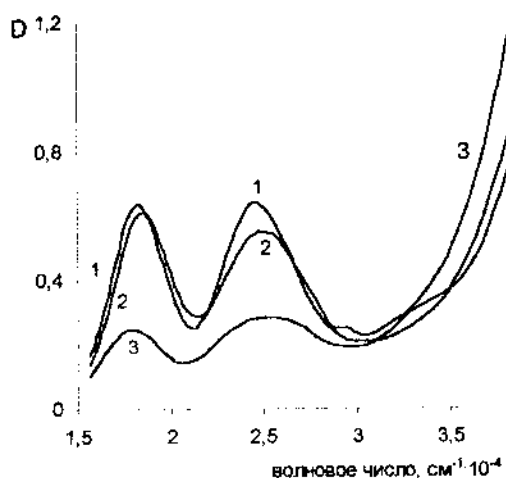
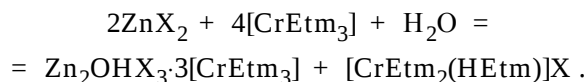


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов, содержащих: 1 — $\text{fac}[\text{CrEtm}_3]$; 2 — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{fac}[\text{CrEtm}_3]$; 3 — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{fac}[\text{CrEtm}_3]$, выдержанный 24 ч при 20 °С. Концентрация комплексов Cr(III) в растворах — $5 \cdot 10^{-3}$; Zn(II) — $3.33 \cdot 10^{-3}$ моль/л (растворы 2, 3).

Измерение оптической плотности при 600 нм для изомольной серии водных растворов, содержащих Zn^{2+} и $\text{fac}[\text{CoEtm}_3]$ (рис. 3), позволяет сделать вывод, что образующееся соединение имеет состав 1:2, то есть $\text{Zn}^{2+} \cdot 2(\text{fac-CoEtm}_3)$. Этот вывод согласуется с данными препаративного исследования [6]. Взаимодействие Zn^{2+} с $\text{fac}[\text{CrEtm}_3]$ приводит к меньшим изменениям оптической плотности в видимой области спектра, однако данные, полученные в ультрафиолетовой области ($\lambda = 260$ нм, рис. 3) также свидетельствуют о существовании в водных растворах соединения 1:2 — $\text{Zn}^{2+} \cdot 2(\text{fac-CrEtm}_3)$.

Цинк-хромовые соединения были получены в виде рентгеноаморфных порошков при действии солей цинка ZnX_2 на $\text{fac}[\text{CrEtm}_3]$ в метанольных ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}$) или диметилсульфоксидных ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{I}, \text{NCS}$) растворах. Состав и результаты элементного анализа полученных соединений приведены в табл. 2. Следует отметить, что в выделенных соединениях соотношения Zn : Cr отличаются от установленных в водном растворе и составляют 1:1 ($\text{X} = \text{NO}_3$) и 2:3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{NCS}$). Можно предположить, что в соединении $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CrEtm}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ цинк образует три координационные связи с атомами кислорода $\text{fac}[\text{CrEtm}_3]$ и четвертую — с молекулой воды. При взаимодействии ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{NCS}$) с $\text{fac}[\text{CrEtm}_3]$ наблюдается "потеря" части аниона X, возможно из-за связывания некоторого количества HX аминоксидатом хрома, который име-

ет основные свойства [5]:



По-видимому, в этих полиядерных соединениях, как и в исследованных в работе [3] медно-кобальтовых комплексах $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{OH})\text{X}_2(\text{Me}_2\text{Ea})_3$, где Me_2Ea — (2-диметиламино)этилат, атомы металлов связаны мостиковой OH-группой и атомами кислорода аминоксидата.

Спектры поглощения синтезированных нами соединений практически не зависят от природы аниона X, растворителя (вода, ДМСО) и близки к спектру раствора $\text{Zn}(\text{CrEtm}_3)_2^{2+}$, образующегося в свежеприготовленных водных растворах при взаимодействии Zn^{2+} с $\text{fac}[\text{CrEtm}_3]$ (табл. 1, рис. 2). Это свидетельствует о том, что в синтезированных соединениях хромофорная группа $[\text{CrEtm}_3]$ сохраняется, в отличие от описанных в работе [5] кристаллических медно-хромовых соединений, для которых наблюдается длинноволновое смещение $d-d$ -полосы относительно $[\text{Cr}$ -

Т а б л и ц а 1

Параметры полос в электронных спектрах поглощения водных растворов изучаемых соединений

Соединение	Электронный переход	λ_{max} , нм	ϵ_{max}
$\text{fac}[\text{CrEtm}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{**}$	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	549	130
	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	407	129
$\text{Zn}^{2+} \cdot 2(\text{CrEtm}_3)^{***}$	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	540	122
	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	400	110
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{CrEtm}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	542	113
	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	400	110
$\text{Zn}_2(\text{OH})\text{X}_3 \cdot 3[\text{CrEtm}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	543	107
	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	402	101
$[\text{CrEtm}_2(\text{OH})_2]^-$ **	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	565	46.6
	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	415	44.6
$\text{fac}[\text{CoEtm}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{**}$	${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	552	174
	${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	390	221
$\text{Zn}^{2+} \cdot 2(\text{fac-CoEtm}_3)^{***}$	${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	534	131
	${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	380	137
$\text{Zn}^{2+} \cdot 2(\text{mer-CoEtm}_3)^{***}$	${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	540	132

* Рассчитано для концентрации 1 моль/л хромофорных групп, содержащих аминоксидаты Cr или Co; ** по данным работы [8]; *** свежеприготовленный раствор, содержащий ионы Zn^{2+} (нитрат цинка) и соответствующий *трис*-аминоксидат.

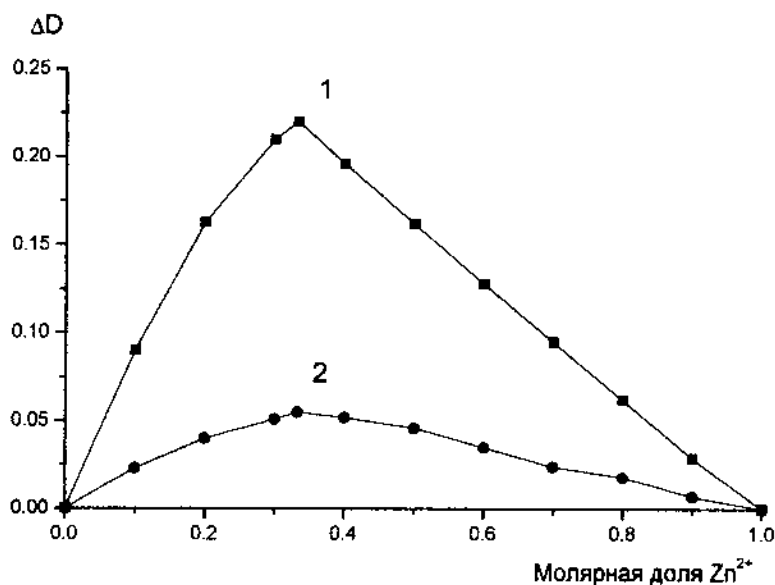


Рис. 3. Отклонения от аддитивности оптической плотности в изо-молярных сериях растворов, содержащих: 1 — Zn^{2+} и $fac-[CoEtm_3]$ ($\lambda=600$ нм); 2 — Zn^{2+} и $fac-[CrEtm_3]$ ($\lambda=260$ нм). Суммарные концентрации компонентов $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; молярная доля цинка — отношение $C_{Zn^{2+}} : (C_{Zn^{2+}} + C_{[CoEtm_3]})$.

$Etm_3]$ вследствие перехода одной из аминоэтилатных групп от атома хрома к атому меди.

Для определения константы устойчивости цинк-кобальтового соединения изучали изменение оптической плотности растворов, содержащих $fac-[CoEtm_3]$ и Zn^{2+} (далее А и В), взятых в молярном соотношении 2:1, при их разбавлении и соответствующем увеличении ширины кюветы (l). Тогда наблюдаемое при 600 нм увеличение оптической плотности растворов может быть связано с диссоциацией полиядерного соединения на исходные реагенты ($A_2B \rightleftharpoons 2A + B$). Для степени диссоциации (α) и константы устойчивости (β_2) полиядерного комплекса (A_2B) справедливы выражения:

$$\alpha = \frac{[B]}{c} = \frac{[A]}{2c}; \quad [A_2B] = (1 - \alpha)c;$$

$$\beta_2 = \frac{[A_2B]}{[B][A]^2} = \frac{1 - \alpha}{4\alpha^3 c^2}; \quad (2)$$

где c — суммарная концентрация (то есть сумма диссоциированной и недиссоциированной форм) A_2B в растворе, равная общей концентрации Zn^{2+} .

При условии, что $1 \gg \alpha$,

$$\alpha \approx (4\beta_2)^{-1/3} c^{-2/3}. \quad (3)$$

Тогда выражение для оптической плотности растворов ($D_{600} = l(\epsilon_{A_2B}[A_2B] + \epsilon_A[A])$) с учетом приведенных выше соотношений можно привести к виду:

$$D_{600} = lc(\epsilon_{A_2B}(1 - \alpha) + 2\alpha\epsilon_A) =$$

$$= lc(\epsilon_{A_2B} +$$

$$+ (2\epsilon_A - \epsilon_{A_2B})(4\beta_2)^{-1/3} c^{-2/3}). \quad (4)$$

Поскольку в условиях эксперимента произведение lc поддерживалось постоянным ($5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹·см), зависимость D_{600} от $c^{-2/3}$ должна быть линейной, что подтверждается результатами эксперимента (рис. 4). Исходя из параметров этой зависимости были рассчитаны значения ϵ_{A_2B} и β_2 ($\epsilon_A=104$ по данным спектра $fac-[CoEtm_3]$, $\epsilon_{A_2B} = 28.8$, $\lg\beta_2 = 8.98 \pm 0.06$). Близкое к этой величине значение $\lg\beta_2$ (9.14 ± 0.08) было получено при расчете константы устойчивости "по отдельным точкам"

(табл. 3) по методике, предложенной в работе [5]. Устойчивость этого комплекса несколько меньше, чем для аналогичного медно-кобальтового соединения ($\lg\beta_2=9.76 \pm 0.12$) [5].

Т а б л и ц а 2

Результаты элементного анализа синтезированных комплексов (числитель — найденное, знаменатель — вычисленное по формуле содержание элемента, аниона X либо воды)

Формула комплекса	Zn	Cr	X	N	H ₂ O*
	%				
$Zn(NO_3)_2 \cdot (CrEtm_3) \cdot H_2O$	14.2	12.3	—	16.1	11.3
	14.8	11.8		15.9	11.7
$Zn_2(OH)Cl_3 \cdot 3[CrEtm_3] \cdot 7H_2O$	12.3	14.4	10.5	11.2	11.3
	12.2	14.5	9.88	11.7	11.7
$Zn_2OH(NCS)_3 \cdot 3[CrEtm_3] \cdot 18H_2O$	9.62	12.0	12.8	12.8	25.0
	9.70	11.6	13.0	12.5	24.2
$Zn_2OHl_3 \cdot 2[CrEtm_3]$	12.1	9.93	33.6	7.24	—
	11.9	9.45	34.6	7.03	

* Содержание других возможных сольвентов (метанола, *изо*-пропанола ДМСО) во всех случаях не превышало десятых долей процента, что было установлено при помощи газового хроматографа Цвет с пламенно-ионизационным детектором ДИП (колонка 3 м, фаза Карбовакс, 20 м на Хромосорбе, температура колонки 66 °С). Анализировали газообразные продукты пиролиза комплексов, полученные при 120—180 °С.

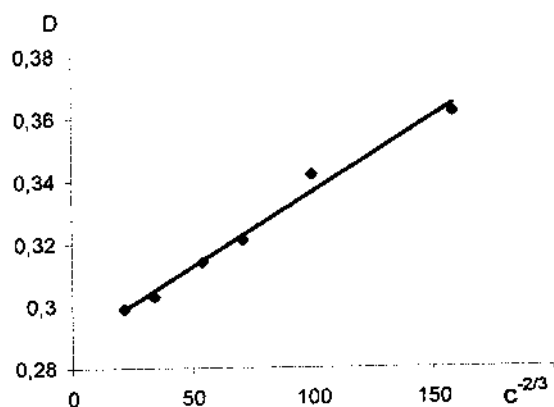


Рис. 4. Зависимость оптической плотности ($\lambda = 600$ нм) растворов, содержащих Zn^{2+} и $fac-[CoEtm_3]$ в молярном отношении 1:2, от $(c(Zn^{2+}))^{-2/3}$ при разбавлении и увеличении толщины кюветы от $c^{-2/3}$ (произведение lc поддерживалось постоянным — $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$ ·м).

Спектр поглощения раствора соединения $Zn^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$ изменяется во времени, приближаясь к спектру раствора, содержащего Zn^{2+} и $mer-[CoEtm_3]$ (рис. 1), то есть можно сделать вывод, что происходит $fac \rightarrow mer$ изомеризация $[CoEtm_3]$ как фрагмента полиядерного комплекса. Ранее возможность $fac \rightarrow mer$ изомеризации "свободного" $[CoEtm_3]$ в водном растворе показана в работе [7]. Представлялось интересным определить и сопоставить скорости изомеризации "свободного" и связанного с ионами Zn^{2+} $fac-[CoEtm_3]$.

Кинетику изомеризации $fac-[CoEtm_3]$ изучали спектрофотометрическим методом. На скорость изомеризации существенно влияет pH рас-

Т а б л и ц а 3

Определение константы устойчивости комплекса $Zn^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$ спектрофотометрическим методом ($T = 288$ К)

l , см	$C(Zn^{2+})$	$C(CoEtm_3)$	D_{600}	ε_{ϕ}	$\lg \beta_2$
	моль/л				
0.5	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0.299	29.9	9.31
1	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0.303	30.3	9.38
2	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0.314	31.4	9.12
3	$1.66 \cdot 10^{-3}$	$3.33 \cdot 10^{-3}$	0.321	32.1	9.11
5	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0.342	34.2	8.90
10	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.362	36.2	9.02

П р и м е ч а н и е: $\epsilon_A = 104$, $\epsilon_{A \cdot B} = 29.1$; $\lg \beta_2(\text{ср}) = 9.14 \pm 0.08$ (доверительный интервал при надежности 0.95).

твора вследствие превращения $[CoEtm_3]$ в протонированную форму [5]. В связи с этим значения pH растворов поддерживали постоянными при помощи буферных растворов (бура—гидроксид натрия) либо введением определенного количества гидроксида натрия. Ионную силу доводили до 0.1 добавлением нитрата калия. Использован интервал значений pH, когда, согласно [5], в равновесии находились только исходный комплекс $fac-[CoEtm_3]$ и его монопротонированная форма. Реакция изомеризации описывается кинетическим уравнением 1-го порядка относительно концентрации комплекса. Значения оптической плотности растворов после завершения реакции практически соответствовали их значениям для mer -изомера. Значения наблюдаемых констант скорости ($k_{набл}$) при 30 °C приведены в табл. 4.

Наблюдаемую скорость изомеризации, которая равна $k_{набл}C$ (C — суммарная концентрация $fac-[CoEtm_3]$ (далее $[A]$) и его монопротонированной формы $[HA]$), можно представить как сумму скоростей изомеризации этих форм комплекса:

$$k_{набл}C = k_1[A] + k_2[HA]$$

(k_1 и k_2 — константы скорости изомеризации соответственно A и HA). Если учесть, что $[A]$ и $[HA]$ связаны константой протолитической диссоциации $K_{дис}$ [5], можно прийти к уравнению:

$$k_{набл} = k_1 + (k_2 - k_1) \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{дис}}. \quad (5)$$

Действительно, зависимость $k_{набл}$ от $\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{дис}}$ является линейной (рис. 5), значение коэффициен-

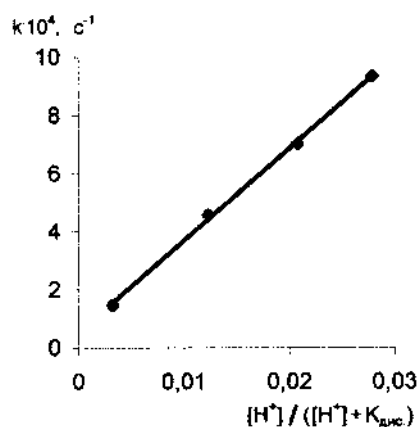


Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости изомеризации $fac-[CoEtm_3]$ от кислотности раствора при 30 °C в координатах $k_{набл} — [H^+]/([H^+] + K_{дис})$.

Т а б л и ц а 4

Значения констант скорости изомеризации и акватации изучаемых соединений

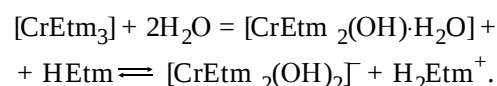
Реакция, температура, длина волны	рН	$\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{дис}}^*$	$k_{набл} \cdot 10^4, c^{-1}$
<i>fac</i> → <i>mer</i> -Изомеризация [CoEtm ₃], 30 °С, 550 нм	10.37	0.0279	9.33
	10.50	0.0208	7.01
	10.73	0.0123	4.58
	11.32	0.00317	1.47
Изомеризация $Zn^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$, 8.75 30 °С, 350 нм	0.489	5.02	
Акватация <i>fac</i> -[CrEtm ₃], 25 °С, 550 нм	8.15	0.348	8.25**
Акватация $Zn^{2+} \cdot 2(CrEtm_3)$, 25 °С, 520 нм	8.15	0.348	13.0

* Значения констант протолитической диссоциации $K_{дис}$ [CoEtm₂(HEtm)]⁺ и [CrEtm₂(HEtm)]⁺ по данным работ [5, 8] составляют, соответственно, $1.86 \cdot 10^{-9}$ и $1.66 \cdot 10^{-8}$, коэффициент активности ионов H⁺ при ионной силе 0.1 принят равным 0.8;

та линейной корреляции составляет 0.98. Рассчитаны значения k_1 и k_2 , соответственно $(5.5 \pm 1.6) \cdot 10^{-5}$ и $(3.15 \pm 0.09) \cdot 10^{-2} c^{-1}$. Значение k_1 является пренебрежимо малым по сравнению с k_2 и имеет тот же порядок, что и погрешность ее определения. Достоверной является только величина k_2 , характеризующая скорость изомеризации [CoEtm₂(HEtm)]⁺. Таким образом, изомеризации практически подвергается только протонированная форма комплекса.

Кинетику изомеризации *fac*-[CoEtm₃] как фрагмента полиядерного комплекса изучали при соотношении $Zn^{2+} : [CoEtm_3]$, равном 1:2, что отвечает стехиометрии полиядерного соединения. Значение рН этого раствора составляло 8.75 и практически не изменялось в процессе изомеризации. Найденное при 30 °С значение $k_{набл} \approx 5.02 \cdot 10^{-4} c^{-1}$ намного меньше, чем для "свободного" *fac*-[CoEtm₃], вычисленного по корреляционному уравнению (5) для рН 8.75 ($k_{выч} = 1.57 \cdot 10^{-2} c^{-1}$). Однако, если учесть степень диссоциации полиядерного комплекса на ион Zn^{2+} и "свободный" *fac*-[CoEtm₃] (уравнение (3)), то величина $\alpha \cdot k_{выч}$ $5.50 \cdot 10^{-4} c^{-1}$ в пределах ее погрешности практически совпадает с экспериментальным значением ($k_{набл}$). Следовательно, можно заключить, что изомеризации подвергается также несвязанная с Zn^{2+} протонированная форма *fac*-[CoEtm₃].

Комплекс $Zn^{2+} \cdot 2(CrEtm_3)$, в отличие от аналогичного кобальтсодержащего соединения, в водном растворе подвергается акватации, то есть происходит замещение координированного аминоксилата молекулами воды. Об этом свидетельствует постепенное повышение рН раствора (от 8.15 до 9.74 через сутки при 20 °С), протекающее во времени уменьшение оптической плотности раствора в видимой области спектра (рис. 2), образование осадка Cr(OH)₃ после достаточно длительного выдерживания раствора. Ранее были найдены [8] кинетические характеристики акватации "свободного" *fac*-[CrEtm₃]:



Кинетику акватации $Zn^{2+} \cdot 2Cr(Etm)_3$ изучали спектрофотометрическим методом, постоянное значение рН 8.15 (которое имеет свежеприготовленный раствор этого соединения) поддерживали

при помощи буферного раствора бора—борная кислота. Реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка относительно концентрации комплекса, причем найденное значение константы скорости заметно выше, чем для "свободного" *fac*-[CrEtm₃] (табл. 4).

Таким образом, ионы Zn^{2+} оказывают противоположное влияние на скорость изомеризации *fac*-[CoEtm₃] и акватации *fac*-[CrEtm₃].

Механизмы изомеризации аминоксилатов кобальта (III) ранее обсуждались [9] на примерах соединений *mer*-[CoEtm₂L] (L — остатки глицина и аланина), внутрисферного замещения аминоксилата — для реакций *mer*-[CoEtm₃] и *fac*-[CoEtm₂L] с глицином и этилендиамином [10]. Показано [9, 10], что для обеих реакций вначале происходит размыкание хелата аминоксилата по связи Со—О при действии молекулы воды и образование в зависимости от рН раствора аква- или гидроксо-комплекса с N-координированным аминоксано-лом. Этот вывод согласуется с наблюдаемым во всех случаях возрастанием скорости реакций при понижении рН, что приводит к образованию реакционноспособных протонированных форм комплексов с более лабильными (по сравнению с Со—О) связями Со—ОН. Для реакции изомеризации в следующей стадии происходит смещение атома азота монодентатно координированного ами-

ноэтанола по ребру октаэдра с вытеснением молекулы воды и хелатацией аминокэтанола, в результате чего атомы N и O этого лиганда во внутренней сфере кобальта (III) обмениваются местами [9]. Для полиядерного цинк-кобальтового комплекса уменьшение скорости изомеризации можно объяснить тем, что несвязанная с кобальтом OH-группа аминокэтанола координируется цинком (II), что замедляет превращение интермедиата в конечный изомер. Кроме того, образование координационных связей цинка (II) с атомами кислорода *трис*-аминоэтилата затрудняет образование реакционноспособной протонированной формы. Однако в случае аквакации цинк-хромового соединения связывание OH-группы аминокэтанола цинком, которое также затрудняет хелатацию этого лиганда и возвращение интермедиата в исходное соединение, тем самым способствует разрыву оставшейся связи Cr—N при атаке молекулы воды и переходу аминокспирта во внутреннюю сферу цинка, а затем в объем растворителя.

Исходные *трис*-аминоэтилаты *fac*-[CrEtm₃]·3H₂O, *fac*- и *mer*-[CoEtm₃]·3H₂O синтезированы по методикам, приведенным в работах [8, 11].

$Zn_2(OH)Cl_3 \cdot 3[CrEtm_3] \cdot 7H_2O$. К раствору 0.005 моль ZnCl₂ в 10 мл метанола при интенсивном перемешивании постепенно добавляли 0.01 моль кристаллического комплекса CrEtm₃·3H₂O. Перемешивали 15 мин. Отфильтровывали непрореагировавший *трис*-аминоэтилат, к фильтрату добавляли 50 мл смеси *изо*-пропанола и ацетона, взятых в объемном отношении 1:1. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ацетоном. Продукт очищали переосаждением из метанола добавлением ацетона. Выход 70 %. Кристаллы сиреневого цвета, растворимы в воде, метаноле, мало растворимы в ДМСО и ДМФА, не растворимы в *изо*-пропаноле.

$Zn(NO_3)_2 \cdot 2[CrEtm_3] \cdot H_2O$ получали по приведенной выше методике, используя раствор Zn(NO₃)₂·6H₂O. Выход 55 %. Соединение красного цвета, растворимо в воде, метаноле, ДМСО и ДМФА, не растворимо в *изо*-пропаноле.

$Zn_2OH(NCS)_3 \cdot 3[CrEtm_3] \cdot 18H_2O$. К раствору 5·10⁻³ моль Zn(NCS)₂ в минимальном количестве ДМСО при перемешивании добавляли 0.01 моль *fac*-[CrEtm₃]·3H₂O. Через 15 мин отфильтровывали не вступивший в реакцию *трис*-аминоэтилат хрома. К фильтрату добавляли *изо*-пропанол до практически полного осаждения полиядерного комплекса. Выпавший осадок переосаждали из ДМСО добавлением *изо*-пропанола. Выход 55 %. Имеет

серо-сиреневую окраску, растворим в метаноле, ДМСО и ДМФА, мало растворим в воде, не растворим в *изо*-пропаноле.

$Zn_2OHCl_3 \cdot 2[CrEtm_3]$ получали по методике, приведенной выше для соединения с тиоцианатом, используя ZnI₂. Выход 62 %. Темно-сиреневые кристаллы, растворимы в ДМСО и ДМФА, мало растворимы в воде, не растворимы в спиртах.

В полученных соединениях азот определяли по Дюма, для других элементов использовали методики, приведенные в работе [12]: цинк — титрованием раствором ЭДТА, ионы Cl⁻, I⁻, NCS⁻ — потенциометрическим титрованием нитратом серебра, кристаллизационную воду — реактивом Фишера. Хром окисляли до дихромат-ионов действием персульфата аммония и затем определяли потенциометрическим титрованием раствором сульфата железа (II), при этом ионы Cl⁻, I⁻, NCS⁻ предварительно удаляли нагреванием навески комплекса с концентрированной серной кислотой. Для окисления хрома использовали также сплавление навески комплекса с гидроксидом калия на воздухе.

Для изучения спектров поглощения и кинетики использовали спектрофотометр СФ-46, для определения рН — иономер ЭВ-74.

При кинетических исследованиях концентрации реагентов составляли (моль/л): для изомеризации *fac*-[CoEtm₃] — 5·10⁻³, изомеризации Zn²⁺·2(*fac*-CoEtm₃) — соли цинка — 1.25·10⁻³, *fac*-[CoEtm₃] — 2.5·10⁻³; аквакации Zn²⁺·2(*fac*-CrEtm₃) — соли цинка 2.5·10⁻³, *fac*-[CoEtm₃] — 5·10⁻³; выбирали длины волн (табл. 4), где различие поглощения исходных веществ и продуктов реакций было наибольшим.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію йонів Zn²⁺ з нелабільними *трис*-аміноетилатами *fac*-[MEtm₃] (M — Cr, Co, Etm-NH₂C₂H₄O⁻), які можна розглядати як своєрідні ліганди по відношенню до йонів Zn²⁺. Показано утворення у водних розчинах сполук Zn²⁺·2(*fac*-MEtm₃). Склад кристалічних цинк-кобальтових комплексів відповідає визначеному в розчинах. При взаємодії солей цинку з *fac*-[CrEtm₃] виділені сполуки з співвідношеннями цих металів 1:1 та 2:3. Визначена константа стійкості цинк-кобальтової сполуки. Швидкості ізомеризації Zn²⁺·2(*fac*-CoEtm₃) та аквакації Zn²⁺·2(*fac*-CrEtm₃) зіставлені зі швидкостями відповідних процесів для "вільних" *трис*-аміноетилатів. Обговорюється вплив йонів Zn²⁺ на перебіг цих процесів.

SUMMARY. Reaction of Zn²⁺ ions in aqueous solutions with non-labile *tris*-aminoethylate complexes *fac*-[MEtm₃] (M — Cr, Co, Etm-NH₂C₂H₄O⁻), which can be considered as ligands for zinc (II) ions, has been studied.

The $\text{Zn}^{2+} \cdot 2(\text{fac-M}(\text{etm})_3)$ was found to form in the solutions. The composition of the crystals of zinc-cobalt complexes corresponds to that formed in the solution. Compounds with Zn:Cr atomic ratios of 1:1 and 2:3 were isolated from the solution after the reaction of Zn salts with $\text{fac}[\text{CrEtM}_3]$. The value of stability constant was determined for zinc-cobalt compound. The rate constants of the reactions of $\text{Zn}^{2+} \cdot 2(\text{fac-Co}(\text{etm})_3)$ isomerization and $\text{Zn}^{2+} \cdot 2(\text{fac-CrEtM}_3)$ aquation were determined and compared with the rate constants of the corresponding processes for "free" tris-aminoethylates. The effect of Zn^{2+} on the rate of these processes was discussed.

1. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г. Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 77—80.
2. Рижкова А.Є., Поліщук В.П., Будзанівська І.Г. та ін. // Бюл. Ін-ту сільськогосподарської мікробіології УААН. -2000. -№ 7. -С. 38, 39.
3. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N.

et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -P. 4253—4259.

4. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 12. -С. 1047—1052.
5. Рейтер Л.Г., Бутова Е. Д., Шульженко Е.А. // Там же. -2004. -**70**, № 6. -С. 71—76.
6. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 9. -С. 2446—2449.
7. Степаненко О.Н., Трачевский В.В., Качоровская О.П. // Координац. химия. -2001. -**27**, № 3. -С. 193—197.
8. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 6. -С. 71—75.
9. Удовенко В.В., Рейтер Л.Г., Шерстюк А.И., Степаненко О.Н. // Координац. химия. -1978. -**4**, № 11. -С. 1705—1709.
10. Рейтер Л.Г., Померанц Г.Б. // Там же. -1991. -**17**, № 5. -С. 690—693.
11. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. // Журн. неорган. химии. -1967. -**12**, № 8. -С. 2106—2110.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.;Л.: Химия, 1965.

Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 15.09.2004

УДК 546.185.07.7

Р.В. Лаврик, П.Г. Нагорний, М.С. Слободяник

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ НОВИХ ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ $\text{MMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$, ДЕ М — Na, K

Проведено повний рентгеноструктурний аналіз монокристалів фосфатів $\text{MMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ (де М — Na, K). Сполуки відносяться до моноклінної сингонії, $P2_1/m$, параметри кристалічної ґратки для $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$: $a=5.350 \text{ \AA}$, $b=26.643 \text{ \AA}$, $c=6.566 \text{ \AA}$, $\beta=107.25^\circ$, $Z=2$, $\rho=3.575 \text{ г/см}^3$; для $\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$: $a=5.358 \text{ \AA}$, $b=26.697 \text{ \AA}$; $c=6.575 \text{ \AA}$, $\beta=107.22^\circ$, $\rho=3.568 \text{ г/см}^3$. Основою структури є тривимірний каркас, що складається з октаєдрів $[\text{MnO}_6]$ (об'єднаних ребрами) та дискретних аніонних груп P_3O_{10} (які розташовані в площинах симетрії) і аніонів P_2O_7 , що зв'язують окремі ланцюжки $[\text{MnO}_6]$. Встановлено ряд особливостей кристалічної будови нових подвійних фосфатів.

Подвійні фосфати лужних та полівалентних металів характеризуються рядом цінних електрофізичних властивостей, особливо ті з них, що мають в своєму структурному каркасі з'єднані через вершини октаєдри полівалентного елемента. Це ряд подвійних фосфатів, що мають структуру відомого нелінійно-оптичного кристалу KTiOPO_4 (КТР) [1]. Досліджені сполуки, так як і КТР, мають в своєму складі нескінченні ланцюжки деформованих октаєдрів мангану і тому встановлення особливостей їх будови становить значний науковий інтерес.

Один з найбільш поширених способів одержання подвійних фосфатів лужних та 3d-металів

є метод синтезу сполук з розчинів-розплавів фосфатних та фторидофосфатних систем лужних металів шляхом спонтанної кристалізації при повільному охолодженні розплавів [2—4]. Відомо, що системи типів $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_x\text{O}_y$ та $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_x\text{O}_y-\text{MF}$ (де М — Li, Na, K) є не тільки універсальними розчинниками оксидів 3d-металів, а виступають як реакційне середовище для синтезу різних подвійних фосфатів. Метод має істотні переваги в порівнянні з іншими і при програмуваному охолодженні дає змогу отримувати речовини у вигляді якісних та високочистих кристалів, з високими кінцевими виходами продуктів взаємодії [4—7], що в свою чергу відображається на

© Р.В. Лаврик, П.Г. Нагорний, М.С. Слободяник, 2006

фізико-хімічних характеристиках одержаних речовин.

При систематичному дослідженні розчинності та фазоутворення оксиду Mn_2O_3 в розплавах систем $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$ (де М — Na, K) встановлені області кристалізації нових подвійних фосфатів $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ та $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Монокристали згаданих вище подвійних фосфатів одержані при повільній кристалізації гомогенних розплавів наведених систем (в інтервалах мольних співвідношень $\text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ 0.60—0.72 та 0.56—0.66; для М — Na, K відповідно), насичених оксидом мангану (III) в кількості 21—30 % мас. Кристалічну будову монокристалів сполук встановлено методом повного рентгеноструктурного аналізу. Рентгеноструктурні дослідження проведено на чотириколовому дифрактометрі Siemens P3/PC (молібденове випромінювання, графітовий монохроматор). Для структурних досліджень $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ було відібрано монокристал розміром 0.2×0.4×0.1 мм. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, одержана сполука ізоструктурна з відповідною натрієвою сполукою і належить до моноклінної сингонії, пр.гр. $P2_1/m$. Параметри елементарної комірки одержаних фосфатів уточнені методом найменших квадратів по 24 рефlekсах в діапазоні кутів $24^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$ і дорівнюють для $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: $a=5.350$, $b=26.643$, $c=6.566$ Å, $\beta=107.25^\circ$, $Z=2$, $\rho=3.575$ г/см³; для $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: $a=5.358$, $b=26.697$, $c=6.575$ Å; $\beta=107.22^\circ$, $Z=2$, $\rho=3.568$ г/см³. Інтегральні інтенсивності виміряні $2\theta:\theta$ методом в інтервалі кутів $3.05^\circ \leq 2\theta \leq 30.07^\circ$, швидкість сканування становила 2—29 град/хв. В результаті отримано 5515 рефlekсів (в межах $7 \leq h \leq 0$; $-37 \leq k \leq 37$; $-8 \leq l \leq 9$), з яких для розрахунків використано 2587 незалежних рефlekсів з $I > 2\sigma(I)$. В масив даних було введено поправку на фактор Лоренца та враховано корекцію на поглинання.

Структура вирішена прямим методом, уточнення проводили повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів. Остаточне значення фактора розбіжності (R) для $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ дорівнює 0.026. Всі

Т а б л и ц я 1

Координати атомів ($\cdot 10^4$) і еквівалентні теплові поправки ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) для структури $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mn(1)	3811(1)	6832(1)	7198(1)	6(1)
Mn(2)	-2922(1)	5979(1)	10853(1)	6(1)
Mn(3)	3145(1)	5445(1)	3142(1)	7(1)
K(1)	-2194(1)	7500	3714(1)	17(1)
P(1)	-1824(1)	6093(1)	6168(1)	4(1)
P(2)	2087(1)	5243(1)	7949(1)	3(1)
P(3)	-398(1)	7500	9044(1)	3(1)
P(4)	2484(1)	6681(1)	11902(1)	4(1)
O(1)	162(3)	6483(1)	6159(2)	14(1)
O(2)	-3448(3)	6223(1)	7650(2)	7(1)
O(3)	-3574(3)	5956(1)	3956(2)	7(1)
O(4)	-460(3)	5575(1)	7071(2)	15(1)
O(5)	3700(3)	5481(1)	10015(2)	7(1)
O(6)	3573(3)	5217(1)	6315(2)	9(1)
O(7)	891(3)	4741(1)	8258(2)	7(1)
O(8)	-3238(4)	7500	7809(3)	8(1)
O(9)	1536(4)	7500	7786(3)	6(1)
O(10)	38(3)	7036(1)	10572(2)	8(1)
O(11)	3611(3)	6946(1)	13979(2)	9(1)
O(12)	4383(3)	6664(1)	10574(2)	7(1)
O(13)	1099(3)	6194(1)	12010(2)	7(1)

розрахунки проведені за комплексом програм SHELX-97 [8].

Координати атомів зі стандартними відхиленнями та еквівалентні теплові поправки для струк-

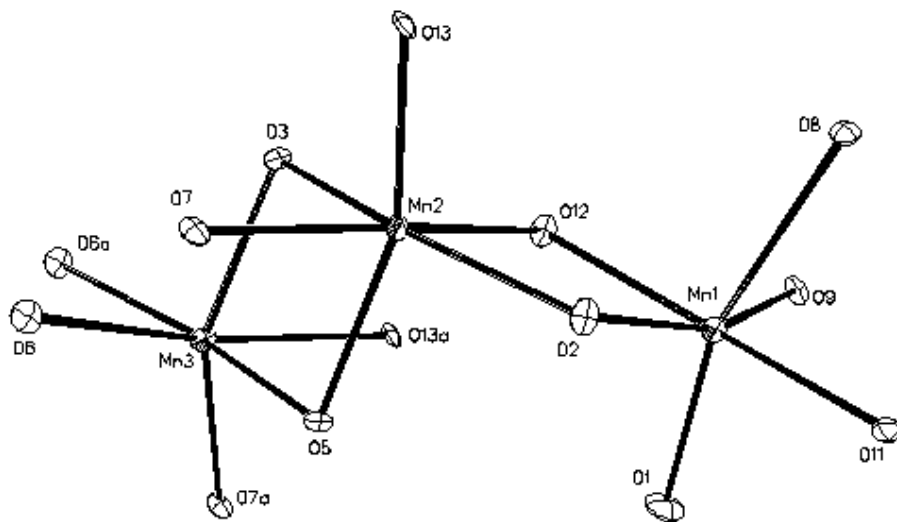


Рис. 1. Елементарна ланка ланцюжка поліедрів мангану в структурі $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

тури $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ наведено в табл. 1.

Просторовий каркас кристалічної структури досліджених сполук містить в своєму складі три структурно незалежні атоми мангану, чотири структурно різні атоми фосфору і один атом луж-

Т а б л и ц я 2

Довжини зв'язків (Å) у структурі $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Вид атомів	Відстань в Å	Вид атомів	Відстань в Å
Mn(1)–O(1)	2.090(0)	P(1)–O(1)	1.490(0)
Mn(1)–O(11)# 1	2.109(9)	P(1)–O(3)	1.523(0)
Mn(1)–O(2)# 2	2.151(4)	P(1)–O(2)	1.526(8)
Mn(1)–O(12)	2.195(9)	P(1)–O(4)	1.593(3)
Mn(1)–O(9)	2.257(8)	P(2)–O(7)	1.525(6)
Mn(1)–O(8)# 2	2.338(5)	P(2)–O(5)	1.516(4)
Mn(1)–K(1)	3.797(3)	P(2)–O(6)	1.516(4)
Mn(1)–K(1)# 2	3.989(8)	P(2)–O(4)	1.585(2)
Mn(2)–O(13)	2.139(7)	P(3)–O(8)	1.498(2)
Mn(2)–O(2)	2.141(9)	P(3)–O(9)	1.505(2)
Mn(2)–O(3)# 3	2.170(6)	P(3)–O(10)	1.568(7)
Mn(2)–O(5)# 4	2.181(7)	P(3)–O(10)# 11	1.568(7)
Mn(2)–O(7)# 5	2.201(5)	P(3)–K(1)# 3	3.479(7)
Mn(2)–O(12)# 4	2.301(9)	P(4)–O(11)	1.496(8)
Mn(3)–O(6)	2.119(9)	P(4)–O(13)	1.510(8)
Mn(3)–O(7)# 6	2.142(9)	P(4)–O(12)	1.525(3)
Mn(3)–O(3)# 2	2.164(6)	P(4)–O(10)	1.643(0)
Mn(3)–O(5)# 1	2.165(2)	P(4)–K(1)# 12	3.509(2)
Mn(3)–O(13)# 1	2.296(5)	P(4)–K(1)# 3	3.774(7)
Mn(3)–O(6)# 7	2.442(4)	O(2)–Mn(1)# 4	2.151(4)
K(1)–O(11)# 8	2.738(8)	O(3)–Mn(3)# 4	2.164(6)
K(1)–O(11)# 9	2.738(8)	O(3)–Mn(2)# 1	2.170(6)
K(1)–O(9)	2.828(2)	O(5)–Mn(3)# 3	2.165(2)
K(1)–O(8)	2.908(2)	O(5)–Mn(2)# 2	2.181(7)
K(1)–O(10)# 1	2.949(4)	O(6)–Mn(3)# 7	2.442(4)
K(1)–O(10)# 10	2.949(4)	O(7)–Mn(3)# 6	2.142(9)
K(1)–O(1)# 11	3.217(6)	O(7)–Mn(2)# 5	2.201(5)
K(1)–O(1)	3.217(6)	O(8)–Mn(1)# 4	2.338(5)
K(1)–O(12)# 8	3.220(3)	O(8)–Mn(1)# 13	2.338(5)
K(1)–O(12)# 9	3.220(3)	O(9)–Mn(1)# 11	2.257(8)
K(1)–P(3)	3.348(6)	O(10)–K(1)# 3	2.949(4)
K(1)–O(11)# 10	3.401(8)	O(11)–Mn(1)# 3	2.109(9)
O(11)–K(1)# 12	2.738(8)	O(12)–K(1)# 12	3.220(3)
O(11)–K(1)# 3	3.401(8)	O(13)–Mn(3)# 3	2.296(5)
O(12)–Mn(2)# 2	2.301(8)		

П р и м і т к а. Операції симетрії для отримання позицій еквівалентних атомів: #1 $x, y, z-1$; #2 $x+1, y, z$; #3 $x, y, z+1$; #4 $x-1, y, z$; #5 $-x, -y+1, -z+2$; #6 $-x, -y+1, -z+1$; #7 $-x+1, -y+1, -z+1$; #8 $x-1, y, z-1$; #9 $x-1, -y+3/2, z-1$; #10 $x, -y+3/2, z-1$; #11 $x, -y+3/2, z$; #12 $x+1, y, z+1$; #13 $x-1, -y+3/2, z$.

ного металу. Просторовий каркас фосфатів $\text{MMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (де М — Na, K), побудований з ланцюжків октаедрів $[\text{MnO}_6]$, які з'єднані ребрами, та тетраедрів $[\text{PO}_4]$, об'єднаних у $[\text{P}_2\text{O}_7]$ та $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ групи. Елементарна ланка ланцюжка поліедрів мангану складається з трьох деформованих октаедрів, у яких довжина зв'язків Mn–O лежить в межах 2.090—2.442 Å. Октаедри Mn(1) та Mn(2) об'єднуються через ребро O(2)–O(12), утворене екваторіальними атомами (рис. 1), тоді як поліедри Mn(2) і Mn(3) — через ребро O(5)–O(3), утворене екваторіальним і аксіальним атомами. В табл. 2 наведені довжини міжатомних зв'язків у структурі $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Через елементарну решітку вздовж осі oy проходять два "хвилеподібних" ланцюжки октаедрів з періодом повторюваності, рівним 12 (рис. 2). Дифосфатні групи $[\text{P}_2\text{O}_7]$ складаються з тетраедрів $\text{P}(1)\text{O}_4$ та $\text{P}(2)\text{O}_4$, що об'єднуються через загальний атом O(4). Довжина зв'язків P–O у тетраедрах, які утворюють групи $[\text{P}_2\text{O}_7]$, лежить в інтервалі 1.490—1.593 Å. Місяцеподібні групи $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ побудовані з тетраедрів $\text{P}(3)\text{O}_4$, $\text{P}(4)\text{O}_4$ та $\text{P}(4')\text{O}_4$, які об'єднуються через атоми O(8) та O(10). Довжина зв'язків P–O в тетраедрах $[\text{PO}_4]$, що утворюють групи $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$, знаходиться в межах 1.498—1.568 Å.

Різноморозвернуті групи $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ "стягують" ланцюжки з октаедрів $[\text{MnO}_6]$. Два сусідні ланцюжки з октаедрів мангану зв'язуються в об'ємну структуру за допомогою дифосфатних груп $[\text{P}_2\text{O}_7]$. У порожнинах каркасу структури $\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ знаходяться атоми калію, що утворюють координаційний поліедр $[\text{KO}_{10}]$, в якому довжина зв'язків K–O знаходиться в межах 2.738—3.410 Å.

Найближче оточення атомів лужних металів складається з шести кінцевих атомів кисню двох груп $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$, які орієнтовані симетрично відносно площини симетрії. На дещо більших відстанях (близько 3.2 Å) розташовуються ще чотири атоми кисню, які також можна віднести до координаційного поліедру $[\text{KO}_{10}]$ (рис. 3).

Наявність відповідних фосфатних аніонів $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ та $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Серед особливостей кристалічної структури наведених подвійних фосфатів $\text{MMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ можна відмітити наступні. Вперше зафіксовано наявність ланцюжків з октаедрів $[\text{MnO}_6]$, які з'єднуються між собою спільними ребрами з атомів кисню. Серед основних характеристик кристалічної решітки сполук можна відмітити досить велике значення параметру b , яке майже в п'ять разів більше за значення a



Рис 2. "Хвилеподібні" ланцюжки октаєдрів мангану в структурі $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

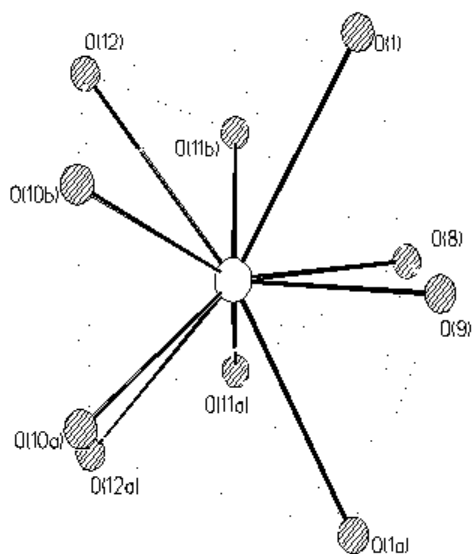


Рис. 3. Координаційне оточення атомів калію в структурі $\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$.

та с. У структурі подвійних фосфатів загального складу $\text{MMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (де М — Na, K) вперше зафіксовано присутність фосфатних аніонів $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ та $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, які визначають мотив елементарної решітки сполук. Методом магнетохімії встановлено наявність слабкої антиферомагнітної обмінної взаємодії (константа обміну $J=0.070 \text{ см}^{-1}$) між парамагнітними центрами в ланцюжках з октаєдрів $[\text{MnO}_6]$. Дана властивість синтезованих фосфатів може бути використана при розробці функціональних матеріалів для сучасної науки та техніки.

РЕЗЮМЕ. Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов фосфатов $\text{MMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ (М — Na, K). Структура соединений относится к моноклин-

ной сингонии, $P2_1/m$, параметры кристаллической решетки для $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$: $a=5.350 \text{ \AA}$, $b=26.643 \text{ \AA}$, $c=6.566 \text{ \AA}$, $\beta=107.25^\circ$, $Z=2$, $\rho=3.575 \text{ г/см}^3$; для $\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$: $a=5.358 \text{ \AA}$, $b=26.697 \text{ \AA}$, $c=6.575 \text{ \AA}$, $\beta=107.22^\circ$, $\rho=3.568 \text{ г/см}^3$. Основу структуры составляет пространственный каркас, построенный из октаэдров марганца (соединенных ребрами) и дискретных анионов P_3O_{10} и P_2O_7 .

SUMMARY. The X-ray diffraction analysis of obtained phosphate $\text{MMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ (M — Na, K) is realized. The crystals are monoclinic ($P2_1/m$) parameters of cell are: $a=5.350$ (5.358) $\text{ \AA}$, $b=26.643$ (26.697) $\text{ \AA}$, $c=6.566$ (6.575) $\text{ \AA}$, $\beta=107.25^\circ$ (107.22 $^\circ$); $Z=2$, $\rho=3.575$ (3.568) г/см^3 . The base of structure is frame which consists with octaehres MnO_6 (connected of general ribs), discrete anion groups P_3O_{10} (which are situated on the plane of symmetry) and anions P_2O_7 .

1. Стусь Н.В., Слободяник М.С., Нагорний П.Г. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 2. -С. 72—75.
2. Слободяник Н.С. Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.01. -Киев, 1988.
3. Нагорний П.Г. Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.01. -Киев, 1998.
4. Скопенко В.В., Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Корнієнко З.І. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1985. -№ 11. -С. 54—57.
5. Скопенко В.В., Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Петренко О.В. // Доп. НАН України. -1997. -№ 4. -С. 159—163.
6. Скопенко В.В., Слободяник Н.С., Нагорний П.Г., Корнієнко З.І. // Докл. АН УССР. -1987. -№ 9. -С. 47—49.
7. Лаврик Р.В., Нагорний П.Г., Баумер В.М., Шижикін О.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 3. -С. 131—135.
8. Sheldrick G.M. SHELX-97. A program for crystal structure refinement. Release 97-2. -University of Goettingen, Germany, 1997.

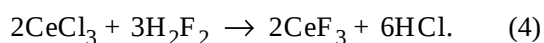
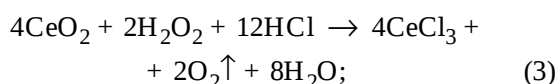
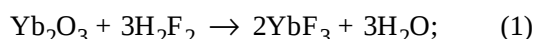
В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, В.Я. Марків, О.Г. Єрьомін, І.В. Стоянова, Н.М. Белявіна, В.М. Ткач, О.В. Мозкова, М.І. Захаренко

СКЛАД, СТРУКТУРА, ОПТИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ У СИСТЕМІ $\text{YbF}_3\text{—CeF}_3$

Методами рентгеноструктурного та рентгенівського фазового аналізу, растрової електронної мікроскопії та електронно-зондового мікроаналізу досліджено склад та кристалічну структуру фаз, що утворюються при високотемпературній взаємодії між YbF_3 та CeF_3 . В результаті встановлено формування твердих розчинів на основі подвійних фторидів церію та ітербію. Наявність в них Yb (II) та Ce (IV) виявлено завдяки появі та значному посиленню з температурою інтенсивних смуг поглинання в УФ-діапазоні спектру. Значення магнітного моменту зразків системи свідчать про деяке зменшення вмісту церію за рахунок вилітання CeF_4 .

Ітербій та церій відносяться до елементів лантанідного ряду, яким притаманна змінна валентність — Yb (III) та Yb (II), Ce (III) та Ce (IV). Це має надавати особливих рис взаємодії між сполуками (зокрема, фторидами) цих елементів. На даний час діаграму стану і фазові рівноваги у системі $\text{YbF}_3\text{—CeF}_3$ не вивчено. Нами із застосуванням фізико-хімічних методів дослідження були вивчені фазовий склад і структура фаз, що утворюються у даній системі при стехіометричному співвідношенні (50 % мол.) компонентів та різних умовах термообробки (температура, атмосфера).

Вихідні сполуки (YbF_3 та CeF_3) синтезовані послідовним фторуванням оксидів елементів (Yb_2O_3 та CeO_2) фтороводновою кислотою (H_2F_2) або гідрофторидом амонію (NH_4HF_2); CeO_2 попередньо розчиняли у хлороводневій кислоті у присутності H_2O_2 як відновника. Рівняння відповідних реакцій можна записати наступним чином:



Отримані фториди металів зневоджували шляхом високотемпературної обробки у вакуумі, а потім перетоплювали у графітових тиглях в інертній атмосфері (Ar). Для вивчення взаємодії вихідні матеріали ретельно розтирали, змішували і пресували у таблетки діаметром ~ 20 мм та товщиною 10—15 мм. Таблетки вміщували у скло-вуглецевий тигель і спікали шляхом прожарювання при температурах 700, 800, 900, 1000 та 1100°C протягом 4 год в інертному газі (He). Частину останнього зі зразків прожарювали при

1100°C у вакуумі $\sim 10^{-1}$ Па. З однієї з прожарених таблеток (800°C) термічним (резистивний варіант) випаровуванням у вакуумі було одержано тонкоплівкове покриття. Процес випаровування проводили у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі $(2\text{—}3) \cdot 10^{-3}$ Па зі швидкістю нанесення 25—30 нм/хв. Оптичні та експлуатаційні параметри покриття визначали за стандартною методикою [1].

Рентгеноструктурний та рентгенівський фазовий аналіз зразків системи проводили за методикою, наведеною в роботах [1, 2]. Рентгенівські дифракційні спектри знімали у дискретному режимі на автоматизованому рентгенівському апараті ДРОН-3 у фільтрованому мідному випромінюванні (крок сканування становив 0.05° з часом експозиції 4 с для порошків та 8 с для покриття). Відносна похибка визначення періодів ґраток фазових складових не перевищувала 0.03 %. Характерні дифракційні спектри деяких зразків системи $\text{YbF}_3\text{—CeF}_3$ показані на рис. 1.

Кількісне співвідношення лантанідів (церію та ітербію) у кожній з фаз визначали методом електронно-зондового мікроаналізу [3] за допомогою растрового електронного мікроскопа BS340, укомплектованого цифровою камерою та відповідною системою аналізу зображення, а також енергетичним аналізатором рентгенівських спектрів Link-860. Аналіз виконували при енергії збудження 20 кеВ, еталоном калібрування слугував кобальт при струмі на ньому $5 \cdot 10^{-10}$ А. Аналіз зразка (або складової фази) тривав 50—200 с. Для розрахунку даних аналізу використано програму LAF4/FLS.

Сpektри дифузного відбиття полікристалічних зразків (порошків) знімали за допомогою спектрофотометра Lambda-9 у діапазоні 200—2700 нм аналогічно тому, як описано в роботі [4].

Температурні залежності магнітної сприйнят-

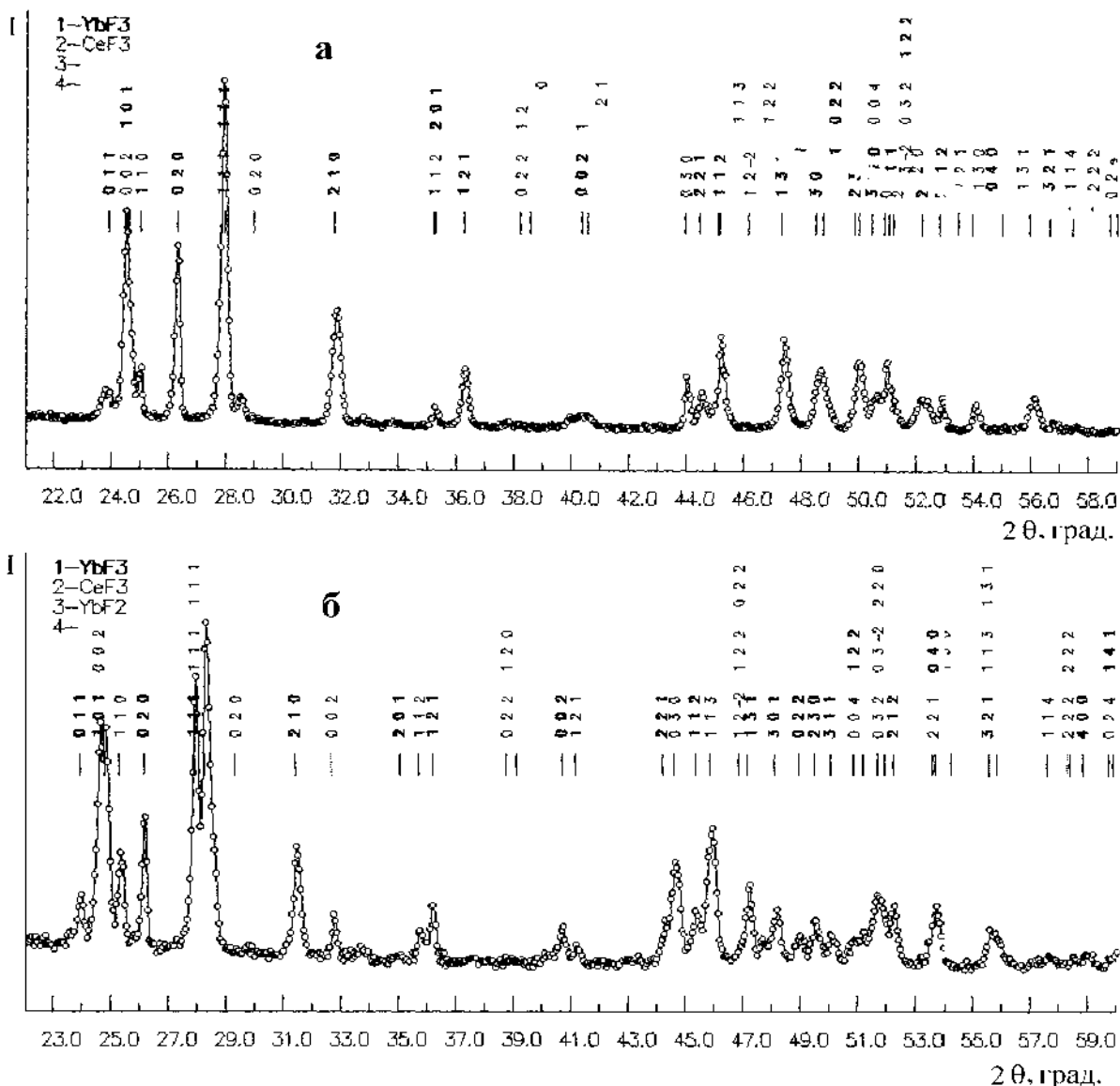


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм системи $\text{YbF}_3\text{—CeF}_3$: зразки 1 (а) і 5 (б).

ливості $\chi(T)$ досліджували у діапазоні 300—600 К відносним методом Фарадея на автоматизованому магнітометрі з використанням вагової головки АВГ 1—5 г. Чутливість установки складала $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{г}$, відносна похибка у вимірюванні χ не перевищувала 1 %. Неоднорідне ізодинамічне магнітне поле (напруженість у зоні зразка становила $4.2 \cdot 10^5 \text{ А/м}$) створювали стандартним електромагнітом ФЛ-1.

Результати рентгенівського фазового та локального рентгеноспектрального аналізів (рис. 1, табл. 1) свідчать, що високотемпературна взаємодія між YbF_3 та CeF_3 веде до утворення потрійних твердих розчинів на основі обох вихідних

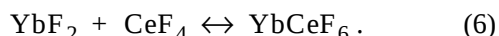
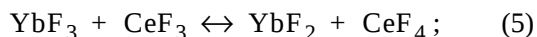
фторидів. Вміст третього компоненту у фазових складових $(\text{Yb,Ce})\text{F}_3$ та $(\text{Ce,Yb})\text{F}_3$ з підвищенням температури термообробки та при термообробці зразків у вакуумі зростає. При цьому певною мірою змінюються періоди кристалічної ґратки та кількісні співвідношення твердих розчинів. При високій температурі (1100 °С) зафіксовано утворення ще однієї фази — твердого розчину на основі фториду YbF_2 (вміст цієї фази при термообробці у вакуумі зростає). Фазовий склад залишку після вакуумного випаровування зразка досить близький до фазового складу спечених при 1000 або 1100 °С зразків. Проте нанесене покриття містить лише один твердий розчин $(\text{Ce,Yb})\text{F}_3$.

Т а б л и ц я 1

Склад та періоди кристалічних ґраток фазових складових досліджених зразків

Зразок	Термообробка	(Ce,Yb)F ₃ (гексагональна)			(Yb,Ce)F ₃ (ромбічна)			Фаза на основі YbF ₂ (кубічна)	
		Вміст фази, %	Кількість Ce/Yb	a, c, Å	Вміст фази, %	Кількість Ce/Yb	a, b, c, Å	Вміст фази, %	a, Å
1	Спінання, 700 °С	33	0.965 / 0.035	7.126 7.282	67	0.888 / 0.112	6.175 6.779 4.485	0	—
2	Спінання, 800 °С	31	0.965 / 0.035	7.124 7.283	69	0.888 / 0.112	6.220 6.796 4.443	0	—
3	Спінання, 900 °С	23	0.653 / 0.347	7.125 7.267	77	0.888 / 0.112	6.243 6.820 4.437	0	—
4	Спінання, 1000 °С	41	0.800 / 0.200	7.029 7.115	59	0.863 / 0.137	6.267 6.833 4.447	0	—
5	Спінання, 1100 °С	40	0.639 / 0.361	7.032 7.185	52	0.807 / 0.193	6.263 6.820 4.434	8	5.471
6	Спінання, 1100 °С, вакуум	60	0.591 / 0.409	7.012 7.150	21	0.888 / 0.112	6.261 6.830 4.458	19	5.460
7	Вакуумне випаровування (залишок)	47	0.800 / 0.200	6.967 7.108	53	0.860 / 0.140	6.261 6.824 4.443	0	—
8	Покриття	100	—	6.962 7.130	0	—	—	0	—

За аналогією з дослідженою раніше системою EuF₃—CeF₃ [5] висунуто припущення про можливість перебігу окиснювально-відновної реакції між вихідними компонентами з наступним утворенням складних фторидів за схемами:



Складний фторид YbCeF₆ в продуктах синтезу входить до складу твердих розчинів на основі сполук YbF₃ та CeF₃. Утворення флюоритоподібних фаз типу YbF_{2+x}, очевидно, викликане випаровуванням найбільш легкої сполуки CeF₄ (з частковим розкладом) з наступним вивільненням YbF₂. Термодинамічні розрахунки перебігу реакції (5) з використанням параметрів вихідних реагентів та продуктів реакції, узятих з роботи [6], свідчать про її неможливість за стандартних умов ($\Delta G_{298}^0 > 0$); проте утворення складних фторидів за реакцією (6), а також вилітання CeF₄ зсувають рівновагу вправо.

Підтвердженням утворення сполук Yb (II) та Ce (IV) служать спектри дифузного відбиття. На них чітко простежується поява та посилення широкої смуги поглинання в УФ-діапазоні (рис. 2, а) завдяки 4f–5d електронним переходам в йонах Yb²⁺ і, особливо, переносу заряду Ce (III) → Ce (IV) та Yb (II) → Yb (III). Водночас, як не дивно, спостерігається тенденція до зростання інтенсивності характерних для йона Yb³⁺ смуг внутрішньоцентрових 4f–4f електронних переходів у близькому ІЧ-діапазоні спектру (рис. 2, б). Можливо, це є

відображенням певного зростання вмісту YbF₃, проте ймовірнішим є прояв зміни дисперсності порошоків з температурою.

Аналіз температурних залежностей $\chi(T)$ та $\chi^{-1}(T)$ (рис. 3) показує, що в досліджуваному інтервалі температур зразки системи YbF₃—CeF₃ є парамагнетиками, для яких χ описується рівнянням:

$$\chi = \chi_0 + N\mu_{\text{еф}}^2 / 3k(T - \theta_p), \quad (7)$$

де N — стала Авогадро, K — стала Больцмана, θ_p — парамагнітна температура Кюрі, $\mu_{\text{еф}}$ — ефективний магнітний момент, χ_0 — температурно-незалежна складова сприйнятливості. При цьому величина χ_0 є незначною порівняно з парамагнетизмом Кюрі–Вейса. Розраховані з цим рівнянням значення $\mu_{\text{еф}}$ (табл. 2) виявилися проміжними між значеннями ($\mu_{\text{еф}1}$, $\mu_{\text{еф}2}$) для кожного з компонентів (YbF₃ та CeF₃). Разом з тим

Т а б л и ц я 2

Магнітний момент та температура Кюрі деяких зразків системи YbF₃—CeF₃

Зразок*	Магнітний момент, μ_B	Температура Кюрі, К
YbF ₃	4.59	3.8
CeF ₃	2.53	–42
Зразок 1	3.74	15
Зразок 4	3.80	3
Зразок 5	3.72	12

* Розрахована адитивна величина 3.62.

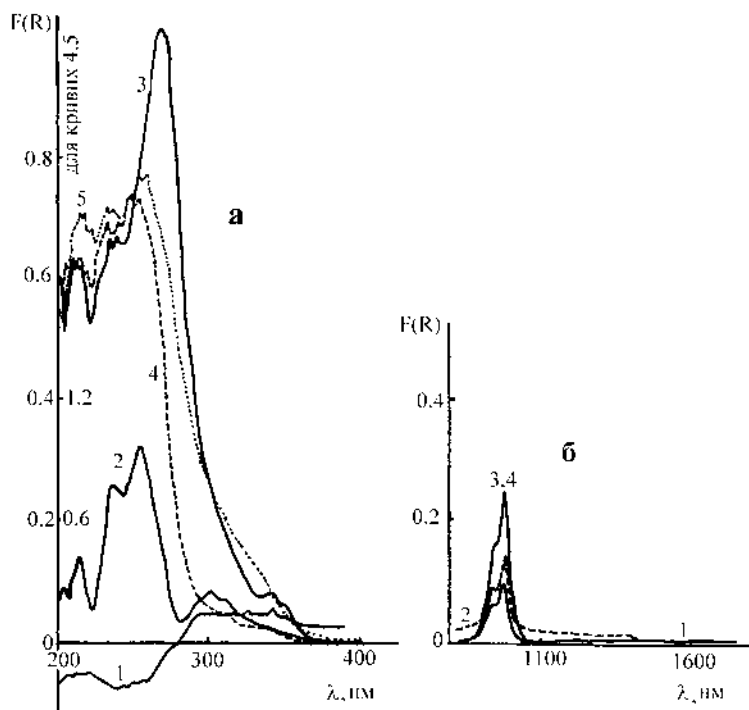


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття зразків системи $\text{YbF}_3\text{—CeF}_3$ в УФ (а) та в близькому ІЧ (б) діапазонах спектру: зразки 1 (1); 3 (2); 4 (3); 5 (4); 6 (5).

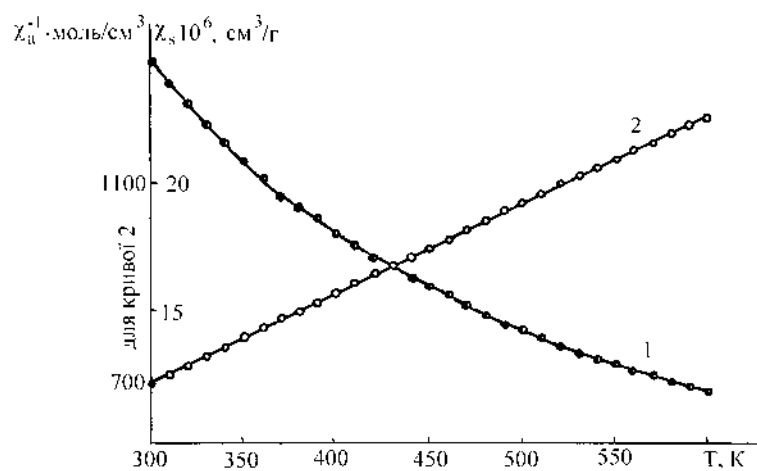


Рис. 3. Температурні залежності магнітної сприйнятливості (1) та оберненої до неї величини (2) зразка 1.

відмітимо, що μ_{ef} є дещо вищим за значення, розраховане за виразом:

$$\mu_{\text{ef,ад}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{ef1}}^2 + \mu_{\text{ef2}}^2}{2}}. \quad (8)$$

Це може свідчити на користь певного зменшення вмісту церію завдяки випаровуванню CeF_4 при синтезі зразків.

Оптичні і експлуатаційні властивості одержаного покриття (зразок 7) завтовшки 2.4 мкм (оптична товщина) є проміжними між такими для покриттів з компонентів системи (тобто YbF_3 та CeF_3), а саме: показник заломлення становить 1.53—1.56, коефіцієнт розсіювання — 0.4—0.45 %, механічна міцність — приблизно 1000 обертів до протирання. Оптимізацією складу вихідного матеріалу, очевидно, можна значно підвищити зазначені параметри до рівня, властивого системі $\text{EuF}_3\text{—CeF}_3$ [9]. Зважаючи на більшу доступність YbF_3 порівняно з EuF_3 , систему $\text{YbF}_3\text{—CeF}_3$ можна вважати перспективною для розробки плівкоутворюючого матеріалу для нанесення покриття з низьким показником заломлення для УФ-діапазону спектру.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгеноструктурного і рентгеновського фазового аналізу, растрової електронної мікроскопії і електронно-зондового мікроаналізу дослідовані состав и кристаллическая структура фаз, образующихся при высокотемпературном взаимодействии между YbF_3 и CeF_3 . В результате установлено формирование твердых растворов на основе двойных фторидов церия и иттербия. Наличие в них Yb (II) и Ce (IV) определено благодаря появлению и значительному усилению с температурой интенсивных полос поглощения в УФ-диапазоне спектра. Значения магнитного момента образцов свидетельствуют об определенном уменьшении содержания церия за счет улетучивания CeF_4 .

SUMMARY. By methods of a X-ray structural and X-ray phase analysis, raster electronic microscopy and electronic-probe microanalysis a composition and a crystal structure of phases formed at high-temperature interaction between YbF_3 and CeF_3 are investigated. As a result the formation of solid solutions on the basis of binary Cerium fluoride and Ytterbium fluoride are established. The availability of Yb (II) and Ce (IV) in them is established due to appearance and considerable strengthening of intensive bands of absorption in UV range of a spectrum with temperature. Values of a magnetic moment of the samples of the system indicate some decreasing of a content of Cerium presumably of a volatilising of CeF_4 .

1. Зінченко В.Ф., Єфріюшина Н.П., Кочерба Г.І. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2001. -2, № 3. -С. 351—360.

2. Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Тез. доп. II Міжнар. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали". КФМ 97. -Львів, 1997. -С. 260, 261.
3. Гоулдстейн Дж., Ньюбері Д., Эчлін П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: Пер. с англ. / Под ред. В.И. Ветрова: В 2-х книгах. -М.: Мир, 1984.
4. Зінченко В.Ф., Єрємін О.Г., Єфрешина Н.П. та ін. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 3. -С. 18—22.
5. Zinchenko V.F., Efryushina N.P., Markiv V.Ya. et al. // Proc. Int. Conf. "Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges". / Ed. V. Skorokhod, 4–8 November 2002, Kyiv, Ukraine. -Р. 56.
6. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актиноидов. -М.: Наука, 1990.
7. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогенидные системы. -М.: Металлургия, 1984.
8. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. -М.: Атомиздат, 1972.
9. Пат. № 60760А України, МКІ⁷С03С17/22. -Опубл. 15.10.2003; Бюл. № 10.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 06.05.2004

УДК 541.183

Л.А. Белякова, А.М. Варварин, А.В. Хора

АДСОРБЦИОННАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ *

Представлены результаты изучения адсорбционной и химической иммобилизации β -циклодекстрина на поверхности кремнеземов, имеющих различную пористость. С помощью ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа с программируемым нагревом, а также химического анализа поверхности кремнеземов продемонстрировано, что особенности процесса адсорбции-десорбции β -циклодекстрина зависят от пористой структуры адсорбентов.

Циклодекстрины (CD) могут образовывать устойчивые соединения включения типа "хозяин—гость" с различными молекулами и ионами [1—4]. В этих комплексах взаимодействие между молекулой CD и "гостем" осуществляется посредством сил дисперсионного притяжения поглощаемых молекул (или ионов) к внутренней полости "корзинки" циклодекстрина и (или) образования водородных связей с гидроксильными группами внешней поверхности молекул CD. Это свойство циклодекстринов используют для создания разнообразных супрамолекулярных структур, обладающих необычными адсорбционными и каталитическими свойствами [5—8], а также для изменения растворимости и биодоступности биологически активных и лекарственных соединений [2, 9—11].

В литературе описаны различные варианты иммобилизации циклодекстринов на органических полимерах, цеолитах, а также на природных и синтетических оксидных материалах [5—8, 12].

Несомненный интерес представляет иммобилизация CD на поверхности кремнеземных носителей. Методы синтеза кремнеземов разнообразны, что дает возможность получать их в виде пористых и непористых порошков, гранул, пленок и микросфер. Силанольные группы поверхности кремнезема являются активными центрами для разнообразных адсорбционных и химических превращений при контакте с неорганическими, органическими и кремнийорганическими соединениями [13—15].

Описанные в литературе способы иммобилизации циклодекстринов на поверхности носителей включают, как правило, стадию модифицирования молекул CD подходящими функциональными группами для последующего химического взаимодействия с поверхностью носителей. Получение производных CD представляет собой сложную синтетическую задачу. Поэтому в настоящей работе предпринята попытка адсорбционной и

* Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы НАН Украины "Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии".

Т а б л и ц а 1

Структурно-сорбционные параметры и величины адсорбции β -циклодекстрина для изученных кремнезёмов

Кремнезёмный адсорбент	Удельная поверхность адсорбента, $\text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{нм}$	Содержание Si-OH групп, $\text{ммоль}/\text{г}$	Максимальная адсорбция β -CD на поверхности кремнезёма, $\text{ммоль}/\text{г}^1$	Количество β -CD, адсорбированного на поверхности кремнезёма ²	
					мг/г	ммоль/г
Аэросил А-300	300	—	0.86	0.177	26.1	0.023
Силохром С-120	118	40	0.45	0.070	41.3	0.036
Силикагель Зеосил	255	4	0.70	0.150	16.8	0.015

¹ Рассчитана по программе Nuper Chem для монослойного заполнения; ² адсорбция из 1.0 %-го водного раствора β -CD.

химической иммобилизации немодифицированного циклодекстрина — β -циклодекстрина (β -CD) на поверхности аморфных кремнезёмов.

В качестве носителей для иммобилизации β -CD использовали аморфные модификации кремнезёма, отличающиеся структурно-сорбционными параметрами (табл. 1): аэросил А-300 (Украина), силохром С-120 (Россия), силикагель Зеосил (Франция). β -Циклодекстрин ($M=1135$) фирмы Fluka применяли без дополнительной очистки.

Адсорбцию β -CD на поверхности кремнезёмов изучали методом отдельных навесок в статических условиях при температуре 22 °С (навески кремнезёма 0.5 г, объем раствора 50 мл. концентрация растворов β -CD 0.01—1.0 %). Содержание β -CD на поверхности кремнезёма определяли весовым термическим анализом.

Десорбцию β -CD с поверхности кремнезёма изучали также методом отдельных навесок (навески 0.5 г, объем дистиллированной воды 50 мл, время контакта 3 ч). Содержание β -CD определяли в твердой фазе и в растворе. Для установления прочности удерживания β -CD на поверхности эту операцию повторяли еще 5 раз.

Для определения содержания β -циклодекстрина в растворе проводили предварительно кислотный гидролиз β -CD до глюкозы. Концентрацию глюкозы после контакта с феррицианидом калия определяли спектрофотометрически на приборе Specord M-40 (Germany, Carl Zeiss Jena) при $\lambda = 420 \text{ нм}$.

Термогравиметрический анализ кремнезёмов, модифицированных β -CD, выполняли с помощью термоанализатора Q-1500

D в интервале температур 25—1000 °С. Скорость нагрева 10 град/мин. Чувствительность ДТА = 250, ДТГ = 500, ТГ = 500.

ИК-спектры спрессованных пластинок (10—15 мг) исходных и модифицированных кремнезёмов регистрировали в интервале частот 4000—1200 см^{-1} на инфракрасных спектрофотометрах ИКС-29 (ЛОМО, Россия) и Thermo Nicolet NEXUS FT-IR (USA).

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции-десорбции β -CD. Удельная адсорбция β -CD для изученных кремнезёмов возрастает в ряду (табл. 1): силикагель Зеосил < аэросил А-300 < силохром С-120.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения

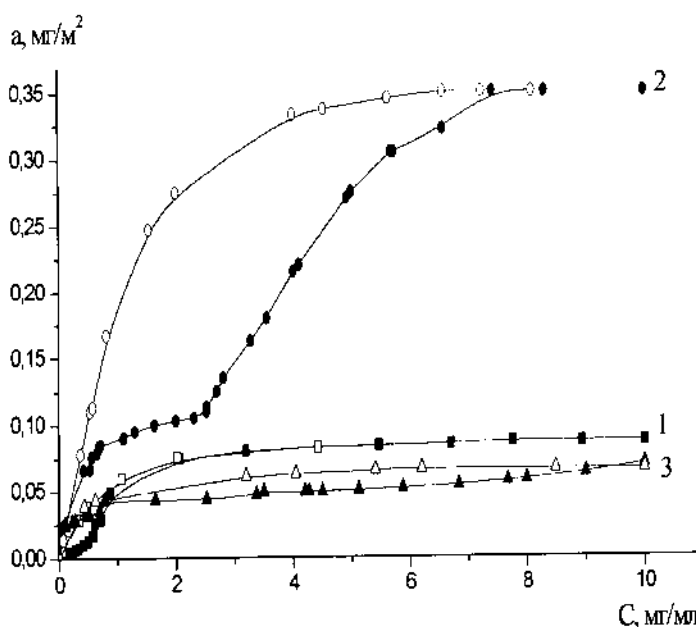


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции β -CD на поверхности аэросила А-300 (1), силохрома С-120 (2) и силикагеля Зеосил (3) (адсорбция — черные значки).

максимальной адсорбции β -циклодекстрина на поверхности кремнезёмов и экспериментально полученные величины адсорбции β -CD. Последние существенно меньше, чем максимальная адсорбция, рассчитанная при условии плотной упаковки молекул β -CD на поверхности кремнезёма (посадочная площадка молекулы β -CD составляет 2.82 nm^2). Можно предположить, что молекулы β -CD, адсорбированные на поверхности кремнезёмов, существуют в виде изолированных гетерогенизированных структур молекулярного размера.

В ИК-спектре кремнезёма после адсорбции β -CD (рис. 2, кривая 2) регистрируется широкая полоса в области $3700\text{—}3000 \text{ cm}^{-1}$ с максимумом поглощения при 3330 cm^{-1} , которой нет в ИК-спектре исходного кремнезёма (кривая 1). Кроме того, появляется полоса поглощения с максимумом при 2955 cm^{-1} (кривая 2). Интенсивность полосы поглощения свободных гидроксильных групп 3750 cm^{-1} уменьшается (кривая 2). Такой характер изменения ИК-спектра кремнезёма после адсорбции β -CD свидетельствует об участии силанольных групп поверхности в образовании водородных связей с гидроксильными группами β -циклодекстрина. Полоса поглощения с максимумом при 3300 cm^{-1} , по аналогии с ИК-спектром β -CD [1], может быть отнесена к проявлению валентных колебаний связи О–Н в гидроксильных группах β -CD, связанных водородной связью. Полоса поглощения с максимумом 2955 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям связи С–Н в группах СН и CH_2 молекул β -CD. Следовательно, изолированные силанольные группы поверхности кремнезёма являются центрами адсорбции β -циклодекстрина. На поверхности крем-

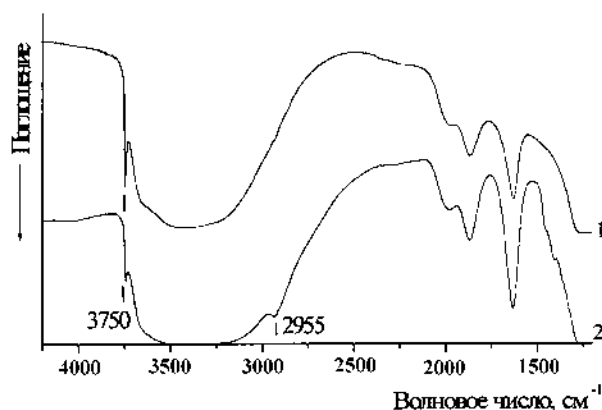
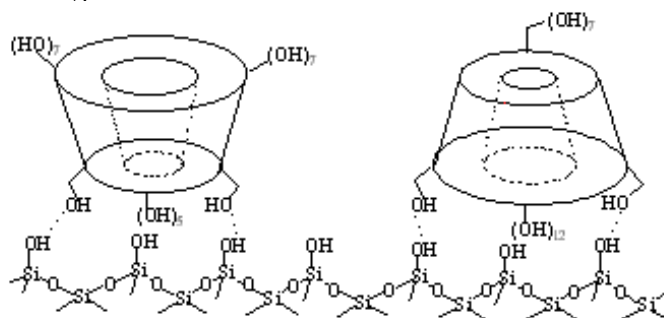
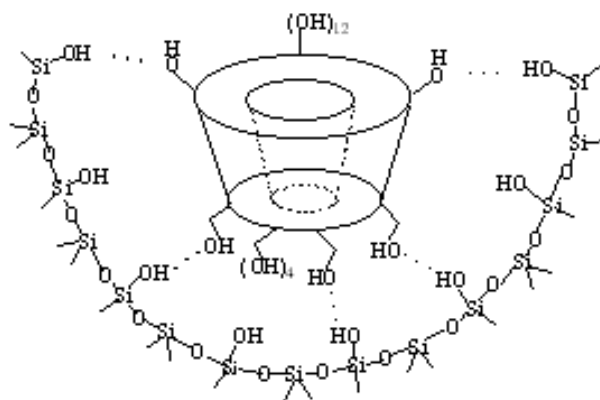


Рис. 2. ИК-спектры воздушно-сухого аэросила А-300 до (1) и после (2) адсорбции β -CD (навеска 0.5 г, 1.0 %-й водный раствор β -CD, $V=50 \text{ мл}$).

незёмов образуются адсорбционные комплексы, состав и прочность которых зависят от пористой структуры кремнезёмных носителей (рис. 1, табл. 1). Для непористого кремнезёма образуются, по-видимому, адсорбционные комплексы со структурой:

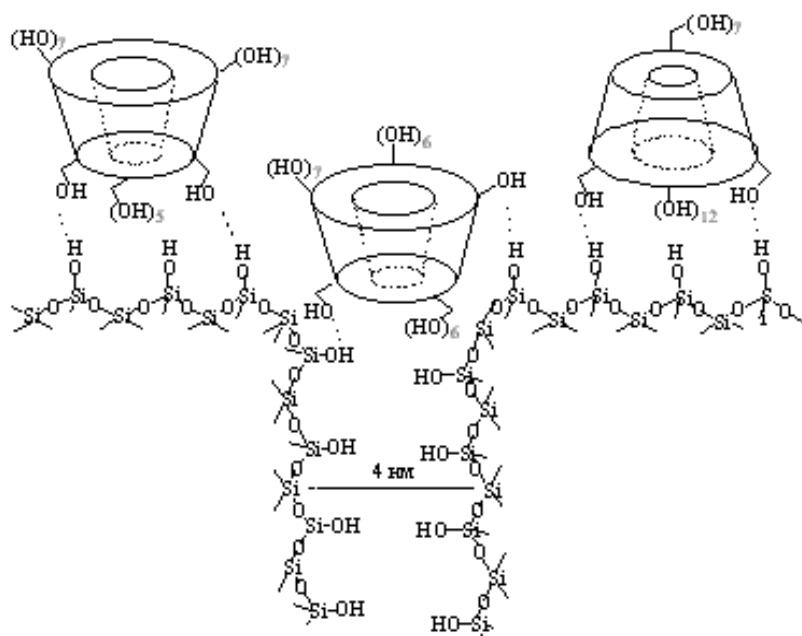


Для пористых разновидностей диоксида кремния возможно одновременное участие нескольких гидроксильных групп молекулы β -CD в образовании водородных связей в порах:



Вместе с тем узкие поры силикагеля Зеосил, скорее всего, недоступны молекулам β -CD. Поэтому образование адсорбционных комплексов, как и в случае аэросила, происходит на внешней поверхности и (или) в устьях пор (схема далее).

Предположение о возможности образования на поверхности кремнезёмов адсорбционных комплексов различного строения подтверждается результатами, представленными на рис. 3. β -Циклодекстрин удаляется с поверхности непористого кремнезёма А-300 практически полностью уже после двух циклов отмывки дистиллированной водой (рис. 3, а). Аналогичным образом происходит десорбция β -CD с поверхности мезопористого кремнезёма — силикагеля Зеосил. β -Циклодекстрин удерживается прочнее на поверхности силохрома, имеющего крупные мезопоры. Эти результаты согласуются с количественными данны-



ми, представленными в табл. 1, а именно, β -CD адсорбируется на силихроме гораздо лучше, чем на непористом аэросиле и мезопористом силикагеле. Отношение концентрации силанольных групп поверхности кремнезема к количеству адсорбированного β -CD $[\text{Si-OH}] : [\beta\text{-CD}]$ составляет 12 для силихрома, 37 для аэросила и 47 для силикагеля. Следовательно, различия в адсорбции β -CD связаны только со структурными особенностями

тями изученных кремнеземных носителей.

При термогравиметрическом анализе кремнезёмов, адсорбционно модифицированных β -CD, количество воды, выделяющейся в интервале 25—200 °C, почти в 4 раза превышает содержание физически адсорбированной воды на поверхности кремнезема и в β -циклодекстрине. Это может быть следствием образования сложноэфирной связи между силанольными группами поверхности кремнезема и гидроксильными группами адсорбированного β -CD.

Нами было проведено модифицирование кремнезема в условиях возможного протекания реакции этерификации. Взаимодействие силанольных групп поверхности кремнезема с гидроксильными группами

β -циклодекстрина осуществляли двумя способами: термофиксацией β -CD, адсорбированного на поверхности диоксида кремния, и жидкофазным химическим модифицированием кремнезема β -CD в автоклаве (необходимое количество растворителя рассчитывали по уравнению состояния реального газа [16]).

В ИК-спектре кремнезема после адсорбции β -CD и выдержки при 150 °C в течение 3 ч регист-

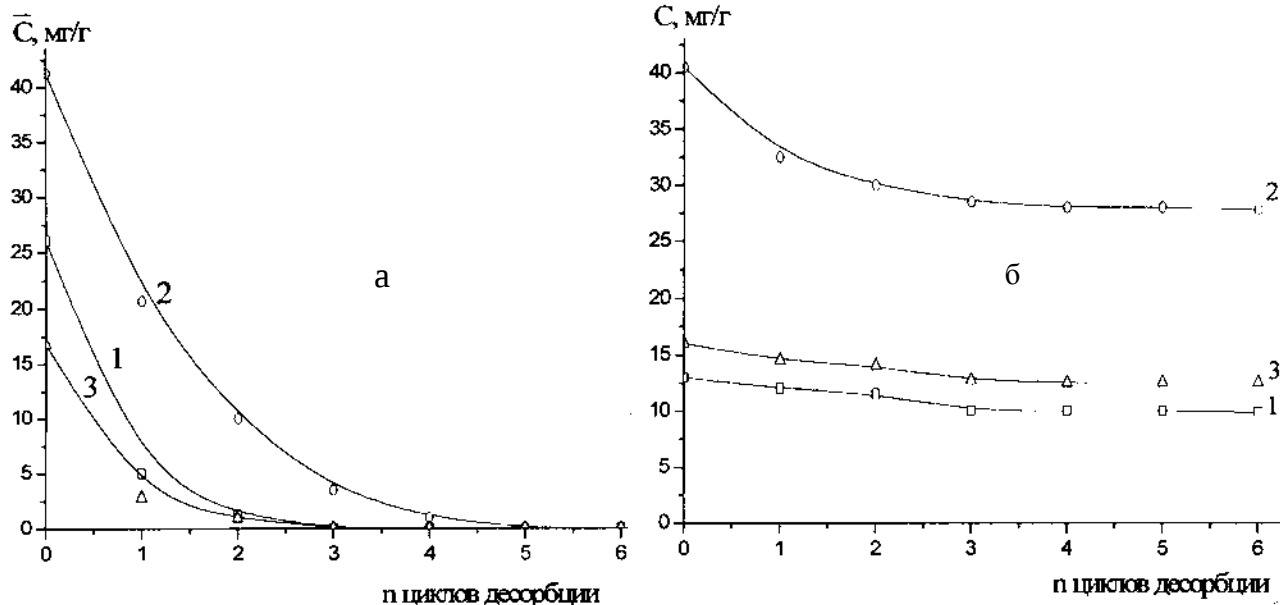


Рис. 3. Прочность удерживания β -CD ($\bar{C}$) на поверхности адсорбционно (а) и химически (б) модифицированных кремнезёмов в зависимости от числа циклов десорбции n : 1 — аэросил А-300, 2 — силихром С-120, 3 — силикагель Зеосил.

рируется полоса поглощения 2940 см^{-1} валентных колебаний связи С–Н в группах СН и CH_2 [17]. При этом интенсивность полосы поглощения 3750 см^{-1} валентных колебаний связи О–Н свободных силиanolных групп уменьшается (рис. 4, кривая 2). Кроме того, характер десорбции β -CD с поверхности кремнезема (рис. 3, б) существенно отличается от его десорбции с поверхности адсорбционно модифицированных кремнезема (рис. 3, а): полная десорбция β -CD не наблюдается даже после шести циклов десорбции. Интенсив-

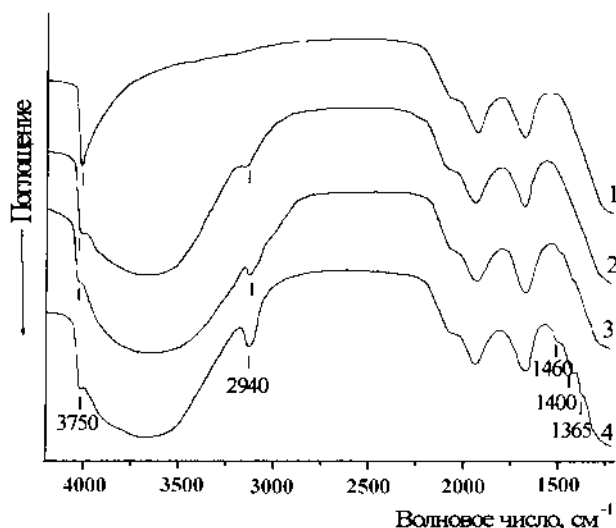


Рис. 4. ИК-спектры кремнезема, подготовленного при 400 °C (1), после адсорбции β -CD с последующей термофиксацией в течение 3 ч при 150 (2) и 200 °C (3), а также после взаимодействия с β -CD при 200 °C в течение 3 ч в автоклаве (4).

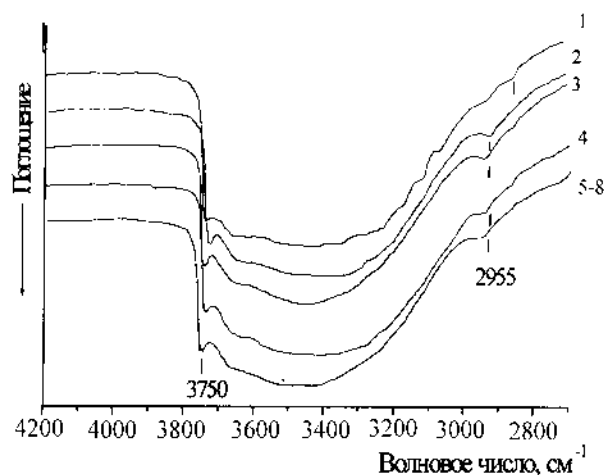
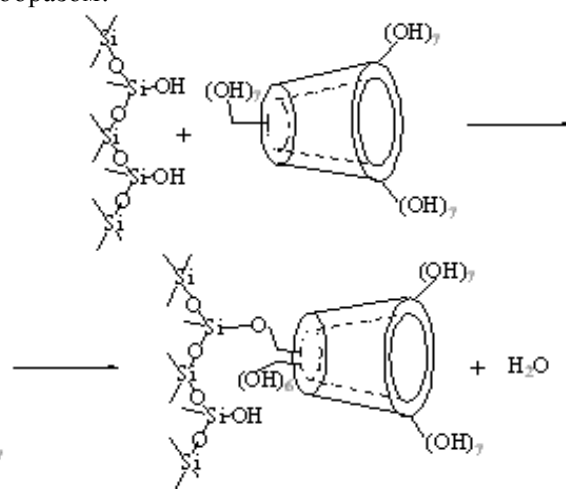


Рис. 5. ИК-спектры исходного аэросила, подготовленного при 150 °C в течение 3 ч (1), химически модифицированного β -CD (2) и после одного (3), двух (4), трех (5), четырех (6), пяти (7) и шести (8) циклов десорбции.

ность полосы поглощения валентных колебаний связи С–Н молекул β -CD практически не изменяется в процессе многократной отмывки модифицированного аэросила дистиллированной водой (рис. 5). В аналогичных условиях адсорбированный β -CD полностью удаляется с поверхности кремнезема уже после 2–3 цикла десорбции (рис. 3, а). Полученные результаты могут служить доказательством прохождения реакции этерификации на поверхности кремнезема. Поскольку реакционная способность первичных гидроксильных групп β -CD выше, чем вторичных [18], то можно считать, что реакция этерификации в поверхностном слое кремнезема осуществляется следующим образом:



В ИК-спектре аэросила с предварительно адсорбированным β -CD после термообработки при 200 °C интенсивность полосы поглощения 2940 см^{-1} увеличивается; появляются также полосы поглощения 1460 и 1400 см^{-1} деформационных колебаний связей С–Н в углеводородных группах [19] (рис. 4, кривая 3). Это, а также результаты количественного анализа (табл. 2) свидетельствуют об увеличении содержания привитого β -CD в поверхностном слое диоксида кремния. В табл. 2 приведены также результаты химического анализа поверхности пористых кремнеземов — силикагеля Зеосил и силохрома С-120 после осуществления реакции этерификации в аналогичных условиях. Сравнение этих результатов показывает, что в случае химического закрепления β -CD сохраняется тот же ряд средств поверхности кремнеземных носителей к β -циклодекстрину, что и в случае адсорбции β -CD: наибольший выход твердофазного продукта реакции наблюдается в случае силохрома. Полученные результаты находятся в полном соответствии с предложенной схе-

Т а б л и ц а 2

Содержание β -CD, химически закрепленного на поверхности кремнезема с помощью реакции этерификации (время реакции 3 ч)

Исходный кремнезем	Температура реакции, °C	Количество химически закрепленного β -CD, ммоль/г	Выход реакции, %
Аэросил А-300	150 ¹	0.011	6.2
	200 ¹	0.041	23.2
	150 ²	0.020	11.3
	200 ²	0.062	35.0
Силохром С-120	150 ¹	0.022	31.6
Силикагель Зеосил	150 ¹	0.009	6.0

¹ Термофиксация β -CD, предварительно адсорбированного на поверхности кремнезема; ² жидкофазное модифицирование аэросила β -CD в автоклаве; ³ выход реакции рассчитывали как отношение химически закрепленного β -CD к максимальному количеству β -CD в плотном монослое (табл. 1).

мой адсорбции β -CD в зависимости от пористости кремнезема.

Жидкофазное модифицирование кремнезема раствором β -CD в пиридине осуществляли в стальном автоклаве. В ИК-спектре кремнезема после модифицирования β -CD при 150 °C регистрируется только полоса поглощения 2940 см⁻¹. Проведение реакции этерификации при 200 °C приводит к существенному увеличению интенсивности полос поглощения в области 3000—2900 и 1500—1200 см⁻¹ (рис. 4, кривая 4); заметно увеличивает-

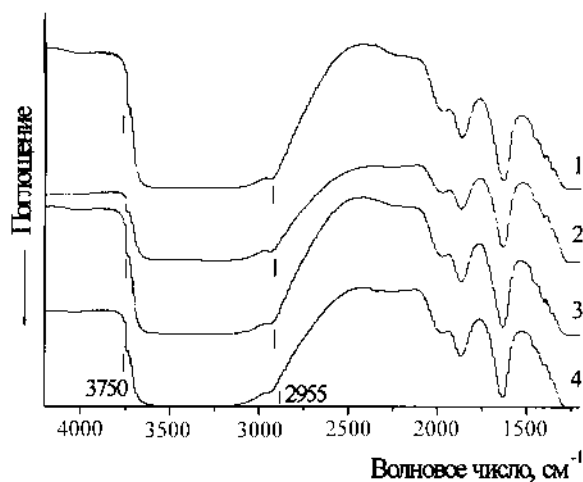


Рис. 6. ИК-спектры кремнезема, модифицированного β -CD, после контакта в течение 24 ч с водными растворами, имеющими pH 1, 3, 6 и 8 (1—4 соответственно).

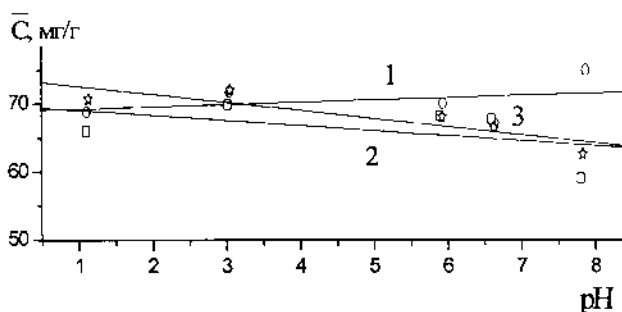


Рис. 7. Зависимость содержания β -CD на поверхности химически модифицированного кремнезема от pH раствора; время контакта 1, 4 и 24 ч (1—3 соответственно).

ся содержание привитого β -CD (табл. 2).

Установлено, что контакт кремнезема, химически модифицированного β -CD, в течение суток при комнатной температуре с растворами, имеющими pH от 1 до 8, не вызывает уменьшения содержания β -CD в поверхностном слое (рис. 6, 7). Это свидетельствует о гидролитической стабильности кремнезёмов, химически модифицированных β -CD, из-за одновременного образования и химических, и водородных связей между функциональными группами поверхности кремнезема и гидроксильными группами β -циклодекстрина.

Таким образом, процессы адсорбции-десорбции β -CD зависят от пористой структуры кремнеземных адсорбентов. Химическая иммобилизация β -CD на поверхности кремнеземных носителей происходит при 150 °C, а ее эффективность определяется особенностями адсорбции β -циклодекстрина в поверхностном слое кремнезёмов.

РЕЗЮМЕ. За допомогою ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного аналізу з програмованим нагрівом, а також хімічного аналізу поверхневих сполук вивчено адсорбційну і хімічну іммобілізацію β -циклодекстрину на поверхні кремнеземів з різною пористістю. Встановлено, що особливості процесу адсорбції-десорбції β -циклодекстрину залежать від пористої структури адсорбентів. Продemonстровано, що реакція етерифікації може бути використана для хімічного закріплення β -циклодекстрину на поверхні високодисперсних кремнеземів.

SUMMARY. The adsorptive and chemical immobilization of β -cyclodextrin on the silica surface with various porosity was studied using IR spectroscopy, thermogravimetric analysis with programmed heating, and also chemical analysis of surface compounds. It has been established that the peculiarities of adsorption-desorption of β -cyclodextrin depend on porous structure of the adsorbents. It was demonstrated that the reaction of esterification may be used for chemical grafting of β -cyclodextrin on a surface of highly dispersed silicas.

1. Szejtli J. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1743—1753.
2. Hedges A.R. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.
3. Lin L., Jiang Y., Du X. et al. // Chem. Phys. Lett. -1997. -**266**. -P. 358—362.
4. Williams R.O., Mahaguna V., Sriwangjanija M. // Eur. J. Pharm. and Biopharm. -1998. -**46**. -P. 355—360.
5. Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M. // Reactive and Functional Polymers. -2002. -**52**, № 2. -P. 117—125.
6. Martel B., Leckchiri Y., Pollet A., Morcellet M. // Eur. Polym. J. -1995. -**31**, № 11. -P. 1083—1088.
7. Ali M.B., Kalfat R., Sfihi H. et al. // Sensors and Actuators B. -2000. -**62**, № 3. -P. 233—237.
8. Janus L., Crini G., El-Rezzi V. et al. // Reactive and Functional Polymers. -1999. -**42**. -P. 173—180.
9. Uekama K., Hirayama F., Irie T. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 2045—2076.
10. Zuo Z., Kwon G., Stevenson B. // J. Pharm. Pharmaceut. Sci. -2000. -**3**. -P. 220—227.
11. Takisawa N., Shirahama K., Tanaka I. // Colloid Polym. Sci. -1993. -**271**. -P. 499—506.
12. Shiraishi S., Komiyama M., Hirai H. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1986. -**59**. -P. 507—510.
13. Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. -N.-Y.: Wiley-Interscience, 1979.
14. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification on the Silica Surface. -Amsterdam: Elsevier, 1995.
15. Kiselev A.V., Lygin V.I. Infrared Spectra of Surface Compounds. -New-York: Wiley, 1975.
16. Каранетьянц М.Х. Химическая термодинамика. -М.: Химия, 1975.
17. Применение спектроскопии в химии / Под ред. В.Веста. -М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
18. Khan A.R., Forgo P., Stine K.J., D'Souza V.T. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1977—1996.
19. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1971.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 27.07.2004

УДК 541.183

Л.С. Андрійко, М.Л. Малишева, В.І. Зарко, В. Януш, Р. Лебода

АДСОРБЦІЯ КАДМІЮ (II) НА ПОВЕРХНІ ВИХІДНИХ ТА МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛОВИМ СПИРТОМ ПІРОГЕННИХ ОКСИДНИХ СИСТЕМ

Досліджено взаємодію ПВС з поверхнею високодисперсних оксидних систем. Встановлено адсорбційні властивості вихідних і модифікованих полівініловим спиртом високодисперсних кремнезему та алюмокремнезему по відношенню до йонів кадмію (II). Показано, що модифікування поверхні SiO_2 та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ не впливає на величину поверхневого заряду. Модифікування поверхні кремнезему полівініловим спиртом розширює діапазон адсорбції кадмію (II) в кисле середовище при рН 5—7.

Поряд з природними адсорбентами науковий та практичний інтерес викликають синтетичні високодисперсні матеріали на основі діоксиду кремнію. Однією з особливостей хімічних властивостей змішаних оксидних систем, отриманих за пірогенною технологією, є їх більш висока кислотність у порівнянні з окремо взятими оксидами за рахунок утворення на поверхні метасилоксанових містків [1, 2]. Такі зв'язки є характерними для пірогенних алюмо- та титанокремнеземів. Вони утворюють нові активні центри та змінюють властивості високодисперсного кремнезему (ВДК), розширюючи межі його застосування, наприклад, при адсорбції білкових молекул [3, 4].

Модифікування поверхні пірогенних кремнеземів дає можливість широко регулювати їх хімічні та адсорбційні властивості [5]. Для зміни

хімічного складу поверхневого шару оксидних систем, які в майбутньому відіграватимуть роль сорбентів, використовують також і ті водорозчинні полімери, що застосовуються в медицині та фармації.

Полівініловий спирт (ПВС) — водорозчинний полімер, який широко використовують у різних галузях людської діяльності, головним чином, як формуючу або капсулюючу речовину і в якості стабілізатора дисперсних систем [6, 7].

Мета даної роботи полягає в дослідженні взаємодії полівінілового спирту з поверхнею змішаних оксидних систем та впливу модифікування на властивості високодисперсних алюмо- та титанокремнеземів.

У роботі використовували високодисперсний кремнезем (ВДК) марки А-300 з величиною пито-

мої поверхні 230 м²/г, алюмокремнеземи АК1, АК3 та АК8 (що містять, відповідно, 1, 3 та 8 % аморфного Al₂O₃) з питомими поверхнями 207, 188, 308 м²/г та титанокремнеземи ТК2, ТК9 і ТК20 (що містять, відповідно, 2, 9 та 20 % фази діоксиду титану) з питомими поверхнями 77, 188 та 86 м²/г, синтезовані на Калушському заводі Інституту хімії поверхні НАН України. Модифікатором служив полівініловий спирт (ПВС) з молекулярною масою 43000.

Величину адсорбції ПВС на поверхні ВДК, АК1, АК3, АК8, ТК2, ТК9 і ТК20 розраховували за різницею концентрацій полімеру в розчині до і після контакту з поверхнею адсорбенту, визначених методом віскозиметрії.

Адсорбцію кадмію (II) на даних зразках досліджували в діапазоні рН від 3 до 10 при $C_{Cd} = 0.001$ М з використанням Cd(ClO₄)₂ та радіоактивної мітки ¹¹⁵Cd(II). Величину рН регулювали за допомогою автоматичної системи Dosimat. В якості нейтрального електроліту застосовували розчин 10⁻³ М NaClO₄. Радіоактивні зразки вивчали на радіоспектрометрі Beckman Gamma 5500 В.

Для всіх досліджуваних зразків ізотерми адсорбції ПВС описуються рівнянням Ленгмюра (рис. 1) і в координатах $C/A - C$ (де C — рівноважна концентрація, A — величина адсорбції) мають лінійний вигляд. На рис. 2 для прикладу наведено лінеаризовану ізотерму адсорбції ПВС на зразку АК1. Лінеаризовані ізотерми адсорбції ПВС високодисперсних адсорбентів дають можливість визначити величини ємності моношару на поверхні цих зразків (таблиця).

Величина адсорбції ПВС на поверхні високо-

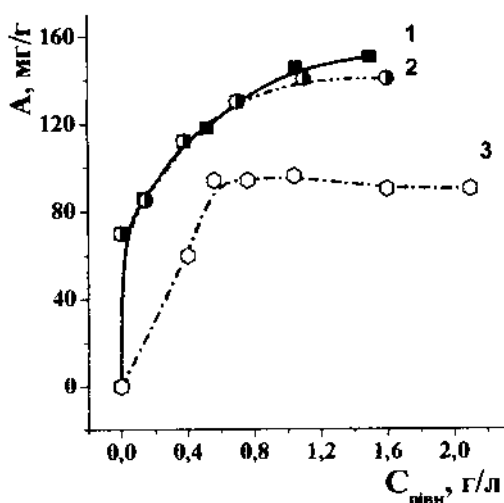


Рис. 1. Ізотерми адсорбції ПВС на поверхні АК1 (1); ВДК (2) та ТК9 (3).

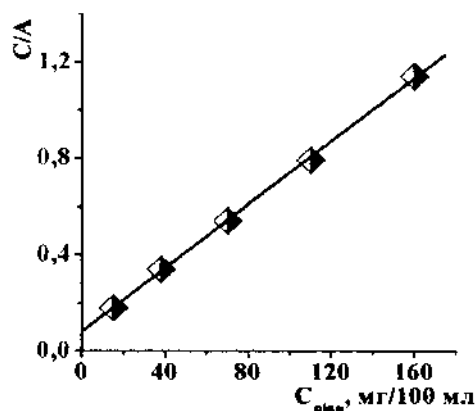


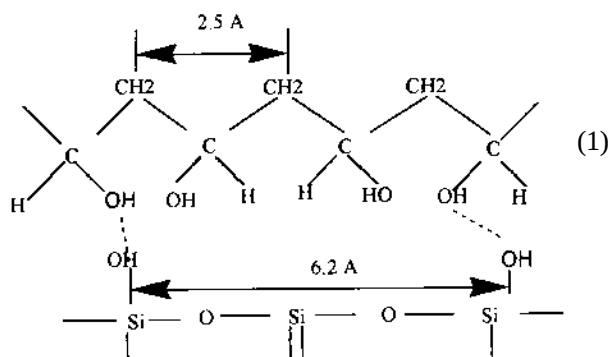
Рис. 2. Лінеаризована ізотерма адсорбції ПВС на поверхні АК1.

Характеристики високодисперсних кремнезему, алюмо- та титанокремнеземів

Зразок	Вміст, %		$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{макс}}$	
	Al ₂ O ₃	TiO ₂		мг/г	мг/м ²
SiO ₂	—	—	230	150	0.65
АК1	1	—	207	160	0.77
АК3	3	—	188	140	0.74
АК8	8	—	308	75	0.24
ТК2	—	2	77	40	0.52
ТК9	—	9	188	90	0.48
ТК20	—	20	86	38	0.44

дисперсних алюмокремнеземів залежить від вмісту аморфної фази оксиду алюмінію. Максимальною вона є в області концентрацій Al₂O₃, рівній 1—2 % ваг. Полівініловий спирт міцно адсорбується на поверхні високодисперсного SiO₂ за рахунок багатоцентрової взаємодії з вільними поверхневими SiOH-групами, що підтверджується ІЧ-спектральними дослідженнями [8]. Розрахунки відстані між вільними OH-групами поверхні ВДК, в яких приймалися до уваги як довжини хімічних зв'язків, так і кути між ними, показують, що вона не перевищує 6.2 Å. Із співставлення цих даних з моделлю структури ПВС за Муні [6], випливає, що механізм взаємодії ПВС з поверхнею кремнезему може відбуватися за схемою (1).

Оскільки в ІЧ-спектрах алюмо- та титанокремнеземів з різним вмістом фази Al₂O₃ та TiO₂ відповідно коливання вільних AlOH- та TiOH-груп не спостерігається, то ПВС взаємодіє з поверхнею цих систем через OH-групи їх кремнеземної поверхні за схемою (1).



Модифікування поверхні ВДК та АК полівініловим спиртом практично не змінює густини поверхневого заряду, що свідчить про ідентичність процесів дисоціації поверхневих ОН-груп при зміні рН середовища як на вихідних, так і на модифікованих ПВС поверхнях зразків ВДК та АК1 (рис. 3, а). В алюмокремнезах концентрація кислих алюмосилоксанових містків Al-O(H)-Si ,

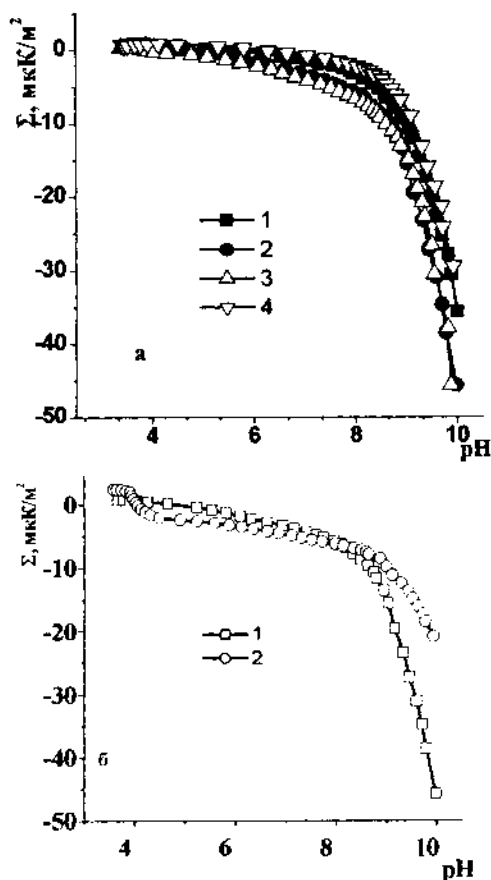


Рис. 3. Залежність величини густини поверхневого заряду від рН на поверхні вихідних та модифікованих ПВС ВДК і АК1 (а): 1 — А300+ПВС; 2 — АК1; 3 — АК1+ПВС; 4 — А300; АК1 і АК8 (б): 1 — АК1+ПВС; 2 — АК8+ПВС.

що знаходяться на поверхні [9, 10], симбатна вмісту фази оксиду алюмінію. Це пояснює збільшення густини поверхневого заряду в АК із ростом концентрації фази Al_2O_3 (рис. 3, б). Вплив модифікування ПВС на величину поверхневого заряду не суттєвий.

Дослідження адсорбції кадмію (II) з водних розчинів його солей на зразках ВДК та АК1 ви-

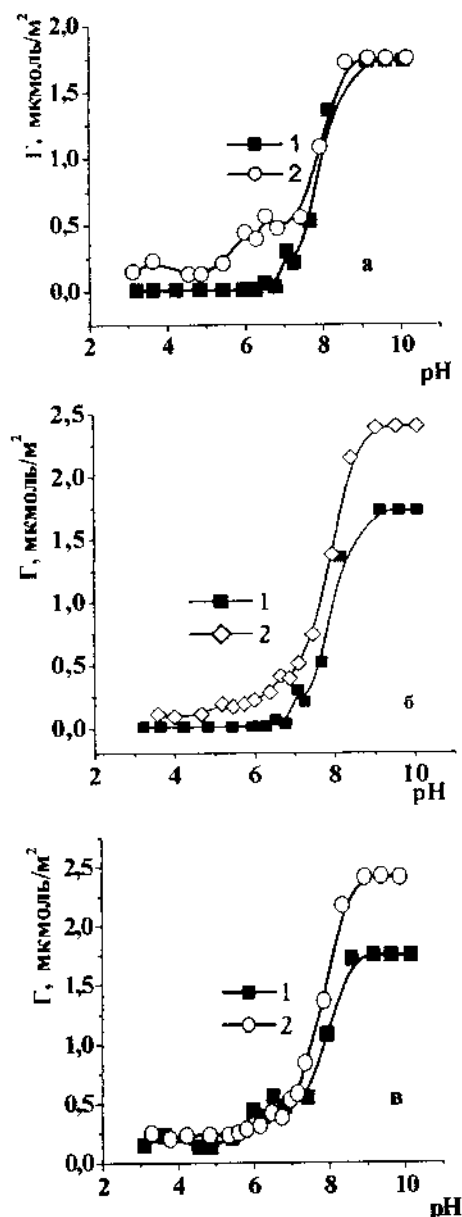
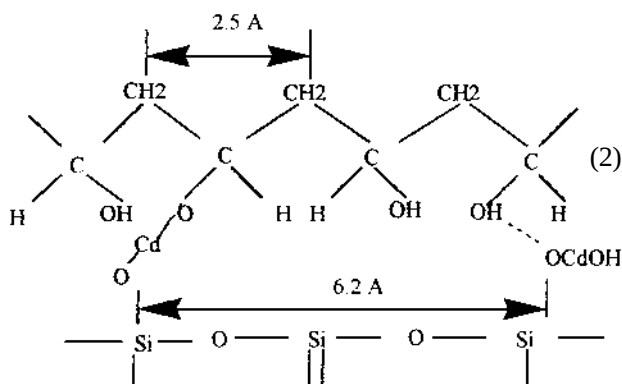


Рис. 4. Залежність величини адсорбції кадмію (II) від рН на поверхні вихідного та модифікованого ПВС ВДК (а): 1 — А300; 2 — А300+ПВС; вихідних ВДК і АК1 (б): 1 — А300; 2 — АК1; модифікованого ПВС ВДК і АК1 (в): 1 — А300+ПВС; 2 — АК1+ПВС.

хідних та модифікованих ПВС (у кількості, що дорівнює ємності моношару) показали, що присутність ПВС на поверхні ВДК та АК змінює характер адсорбції йонів важких металів. Адсорбція кадмію починається в більш кислому середовищі при рН 5—7 (рис. 4, а). Оскільки, за даними титрування (рис. 3, а), при рН > 7 відбувається значна дисоціація вільних поверхневих SiOH-груп, які обумовлюють заряд поверхні, то можливими центрами адсорбції кадмію (II) на поверхні модифікованого ВДК можуть бути OH-групи полівінілового спирту. При цьому зростає кількість дисоційованих OH-груп поверхні ВДК (тобто, SiO⁻ центрів), що зумовлює адсорбцію йонів кадмію (II). Основні центри адсорбції наведені на схемі (2):



Кислі бренстедівські Si—O(H)—Al містки [1] поверхні Al₂O₃/SiO₂ проявляють активність і в процесах адсорбції кадмію (II) (рис. 4, б). В кислому середовищі (до рН ≤ 7) адсорбція кадмію (II) відбувається на бренстедівських центрах. У лужному середовищі центрами адсорбції кадмію (II) є гідроксильні групи поверхні. Модифікування поверхні АК1 ПВС суттєво впливає на характер адсорбції кадмію (II) в кислому середовищі, порівняно з вихідним АК1. При цьому величина максимальної адсорбції кадмію (II) на поверхні вихідних та модифікованих ПВС високодисперсних оксидних систем не змінюється (рис. 4, а–в). Для кожної дослідженої системи вилучення йонів кадмію (II) з водного розчину відбувається на 99.5 %.

Таким чином, наведені результати показують, що модифікування поверхні ВДК та алюмокремнеземів ПВС не впливає на величину поверх-

невого заряду. У випадку АК вона залежить від концентрації фази оксиду алюмінію. Модифікування поверхні пірогенних оксидних систем розширює діапазон адсорбції кадмію (II) в кисле середовище.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие ПВС с поверхностью высокодисперсных оксидных систем. Определены адсорбционные свойства исходных и модифицированных поливиниловым спиртом высокодисперсных кремнезема и алюмокремнезема по отношению к ионам кадмия (II). Показано, что модифицирование поверхности SiO₂ и Al₂O₃/SiO₂ не влияет на величину поверхностного заряда. Модифицирование поверхности кремнезема поливиниловым спиртом расширяет диапазон адсорбции кадмия (II) в кислую среду.

SUMMARY. The interaction of poly (vinyl alcohol) with surface of high disperse mixed oxides and properties initial and modified high disperse mixed oxides by poly (vinyl alcohol) for Cd (II) ions adsorption have been studied. It has been shown the modification of SiO₂ and Al₂O₃/SiO₂ surface by poly (vinyl alcohol) do not influence on the surface charge density and widen Cd (II) ions adsorption range in acid sphere.

1. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I. et al. // *Langmuir*. -1997. -13, № 6. -P. 1529—1544.
2. *Хімія поверхності кремнезема: в 2 ч.* / Под ред. академика НАН Украины А.А. Чуйко. -Киев: УкрИНЕЭИ, 2001. -Ч. 1.
3. *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния* / Под ред. академика НАН Украины А.А. Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.
4. Zarko V.I., Gun'ko V.M., Chibowski E. et al. // *Colloids and Surface. A*. -1997. -127. -P. 11—18.
5. Тертых В.А., Белякова Л.А. *Химические реакции с участием поверхности кремнезема*. -Киев: Наук. думка, 1991.
6. Ушаков С.Н. *Поливиниловый спирт и его производные*. -М.: Изд-во АН СССР, 1960. -Т. 1—2.
7. Alexe P., Kachova D., Krsiak M. et al. // *Polymer Degradation and Stability*. -2002. -78. -P. 413—421.
8. Андрійко Л.С., Зарко В.І., Малишева М.Л., Пахлов С.М. // *Наукові записки. Хім. науки*. -2004. -28. -С. 14—17.
9. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al. // *J. Colloid and Interface Science*. -1999. -220. -P. 302—323.
10. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Mironyuk I.F. et al. // *Colloid and surface A*. -2004. -240, № 1. -P. 9—25.

ПРИРОДА АКТИВНИХ ЦЕНТРІВ НАНЕСЕНИХ Со-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ СО

Досліджено каталітичну активність Со-вмісних систем (10 % мас. Со), що нанесені на носії різної хімічної природи (α - Al_2O_3 , SiO_2 , ZSM-5 та ERI), в реакції окиснення монооксиду вуглецю. Методом термопрограмованого відновлення (ТПВ) встановлено, що температура початку відновлення нанесених шпінелей CoCo_2O_4 , яка характеризує поверхневу рухомість кисню, корелює з температурою повного перетворення СО. Виявлено, що каталітична активність Со-систем залежить від вмісту в поверхневому шарі каталізатору активних центрів — катіонів кобальту в октаедричній координації, що мають найбільшу здатність до відновлення.

Останнім часом при дослідженні гетерогенно-каталітичних реакцій, зокрема реакції окиснення СО, основна увага приділяється вивченню каталітичних властивостей систем на основі 3d-металів, нанесених на різноманітні носії для підвищення стійкості каталізаторів до спікання [1—3]. Відомо [4, 5], що носії гетерогенних каталізаторів повинні мати певні властивості — розвинену поверхню, пористу структуру, високу термічну, механічну і хімічну стійкість. Значну роль відіграє хімічна будова носія та наявність на поверхні функціональних груп, що можуть впливати на адсорбцію реагентів та продуктів. Перспективними носіями для одержання нанесених каталітичних систем є цеоліти — кристалічні алюмосилікати, що мають розгалужену каналъну структуру, в якій напрямок та розміри пор строго визначені [6, 7]. Певний інтерес становить також дослідження в реакції окиснення СО металвмісних каталізаторів на основі індивідуальних оксидів кремнію та алюмінію — SiO_2 та Al_2O_3 , оскільки кремнійкисневі та алюмокисневі тетраедри є основними структурними елементами цеолітів.

Найбільш активними в реакції окиснення СО серед масивних оксидних каталізаторів є оксиди кобальту, тому цікаво було дослідити Со-каталізатори на основі цеолітів типу ZSM-5 та ERI, що відрізняються за силікатним модулем і каналъною структурою, та порівняти їх з металвмісними каталізаторами на основі Al_2O_3 та SiO_2 . Оскільки реакційна здатність катіонів перехідних металів у реакціях окиснення, як і у процесах відновлення, визначається станом катіонів та характером взаємодії з киснем, що їх оточує у поверхневому шарі носія, в даній роботі було проведено дослідження Со-вмісних каталізаторів методом програмованого відновлення. Представляло також інтерес вивчення можливості реалізації певного стану металу в активних центрах

каталізаторів, що в свою чергу може визначатися природою носія, вмістом металу і умовами формування зразків.

Для одержання нанесених Со-вмісних каталізаторів як носії використовували SiO_2 (силохром С-120), α - Al_2O_3 та цеоліти ZSM-5, ERI. Нанесені каталізатори з вмістом 10 % мас. кобальту на Al_2O_3 , SiO_2 , ZSM-5 та ERI готували методом просочування при використанні розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Каталітичну активність зразків у реакції окиснення монооксиду вуглецю вивчали в реакційній газовій суміші (1 % СО + 20 % O_2 + 79 % He) в проточному реакторі. Каталізатори формували при термообробці до 500 °С. Аналіз складу реакційної суміші здійснювали хроматографічно за допомогою детектора за теплопровідністю. Розділення газів (O_2 , СО, CO_2) проводилося на колонці, заповненій активованим вугіллям СКТ з нанесеним NiSO_4 (як газ-носій використовували гелій). Швидкість газового потоку — 0.1 л/хв; наважка зразка — 0.25 г. Мірою каталітичної активності слугувала температура повного перетворення монооксиду вуглецю (T_{100}).

Термопрограмоване відновлення (ТПВ) нанесених каталізаторів здійснювали хроматографічним методом у проточній установці при атмосферному тиску з використанням газової суміші 10 % H_2 + 90 % Ar при лінійній швидкості нагрівання 10 °С/хв.

Дослідження каталітичної активності показало, що вихідні немодифіковані носії виявляють незначну активність — найвищі значення ступеня перетворення СО (X_{CO} , %) для них зареєстровані при 410—480 °С. Со-вмісні каталізатори мають значно вищу активність в реакції окиснення СО — температури повного перетворення для них складають 181—208 °С. Залежності ступеня перетворення СО від температури для каталізаторів з 10 %-м Со-носієм наведено на рис. 1, а, б. Як видно з наведених даних, для всіх досліджених сис-

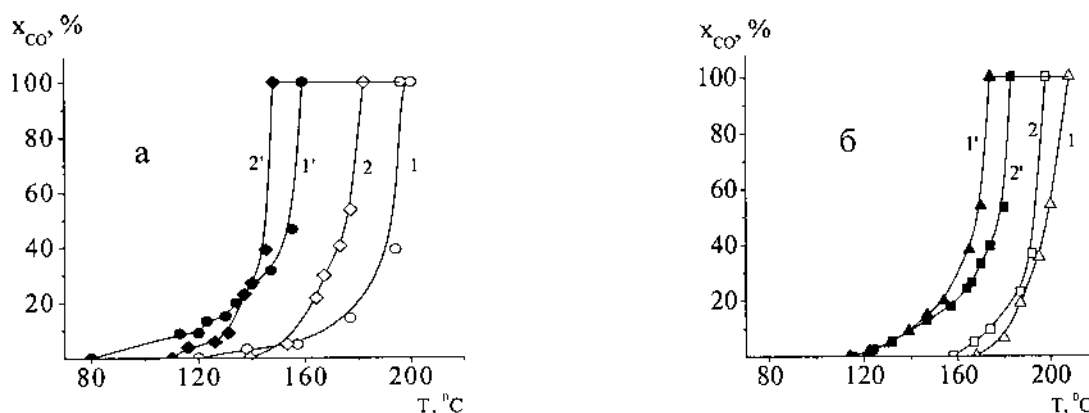
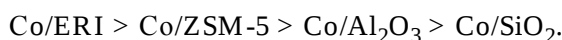


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення СО від температури для каталізаторів 10 % Со-носіїв (1 % СО + 20 % О₂ + 79 % Н₂): а — Со/ZSM-5 (1, 1'), Со/ЕРІ (2, 2'); б — Со/SiO₂ (1, 1'), Со/Al₂O₃ (2, 2'); 1, 2 — підвищення температури (світлі точки), 1', 2' — зниження температури (затемнені точки).

тем на залежностях $X_{CO}=f(T)$ спостерігається температурний гістерезис (рис. 1, а, б, криві 1, 2). Наявність гістерезисів на температурних залежностях ступеня перетворення може бути обумовлена як зміною стану поверхні каталізатора при формуванні активних центрів в ході реакції, так і можливими локальними перегрівами в зерні каталізатора внаслідок більшої швидкості виділення тепла порівняно із швидкістю тепловідведення [8, 9].

Дослідження каталітичної активності кобальт-вмісних нанесених систем у реакції окиснення СО показало, що найбільш активним серед досліджених 10 % Со-каталізаторів після їх попередньої термообробки до 500 °С є 10 % Со/ЕРІ. Одержані Со-вмісні каталізатори виявили високу і стабільну активність в багатоциклового режимі роботи — температури повного перетворення не підвищувались в II циклі каталізу. Ряд активності нанесених 10 % Со-вмісних систем в окисненні СО можна зобразити так:



Для встановлення фазового складу Со-вмісних сполук на поверхні носіїв було проведено рентгенофазовий аналіз зразків 10 % Со-носіїв після їх термообробки до 500 °С. Аналіз рентгенограм на наявність фаз всіх відомих оксидів кобальту (СоО, Со₂О₃, Со₃О₄), їх сумішей та фаз алюмінатів і силікатів кобальту проводили шляхом повнопрофільної обробки рентгенограм за методом Рітвельда. За даними рентгенофазового аналізу на поверхні всіх носіїв міститься лише шпінель кобальту СоСо₂О₄ кубічної модифікації ($a=b=c=0.8065$ нм, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$).

При цьому слід відзначити, що в процесі фор-

мування каталізаторів не виключена можливість взаємодії активних компонентів шпінельної фази з носіями, що може відбуватися на їх зовнішній поверхні та в каналах цеолітів. Факторами, що можуть впливати на активність нанесених систем, є ступінь взаємодії активної фази з носіями та кількість активних центрів на поверхні каталізаторів.

Для з'ясування причин, що обумовлюють різницю в каталітичній активності 10 % Со-вмісних систем, було проведено їх дослідження методом термопрограмованого відновлення. Виявилося, що у ТПВ-спектрах нанесених каталізаторів (рис. 2, а–г) містяться декілька максимумів у різних температурних інтервалах, що відповідають відновленню певних форм кобальту (α , β , γ) на поверхні носіїв. В області низьких температур відновлюються йони кобальту в октаедричній координації в складі шпінелі СоСо₂О₄, які в найменшій мірі взаємодіють з носіями і, відповідно, мають найвищу здатність до відновлення (α -форма, $T_\alpha < 400$ °С).

В області середніх температур (400 °С $< T_\beta < 650$ °С) відновлюються йони кобальту (β -форма), існування яких може бути обумовлене певною взаємодією йонів Со_{Oh} з носіями в процесі формування каталізаторів. При високих температурах ($T_\gamma > 650$ °С) відбувається відновлення йонів у γ -формі; їм відповідають йони кобальту в тетраедричній координації Со_{Td}, що, як відомо [10], мають найнижчу здатність до відновлення.

У ТПВ-спектрі найбільш активного каталізатора 10 % Со/ЕРІ (рис. 2, а) на відміну від інших систем реєструються лише два максимуми, що відповідають відновленню Со_{Oh}³⁺ (350 °С) та Со_{Td}²⁺ (800 °С), які входять до складу СоСо₂О₄. Відсутність максимумів поглинання водню при температурах 400 °С $< T < 650$ °С у ТПВ-спектрі 10 %

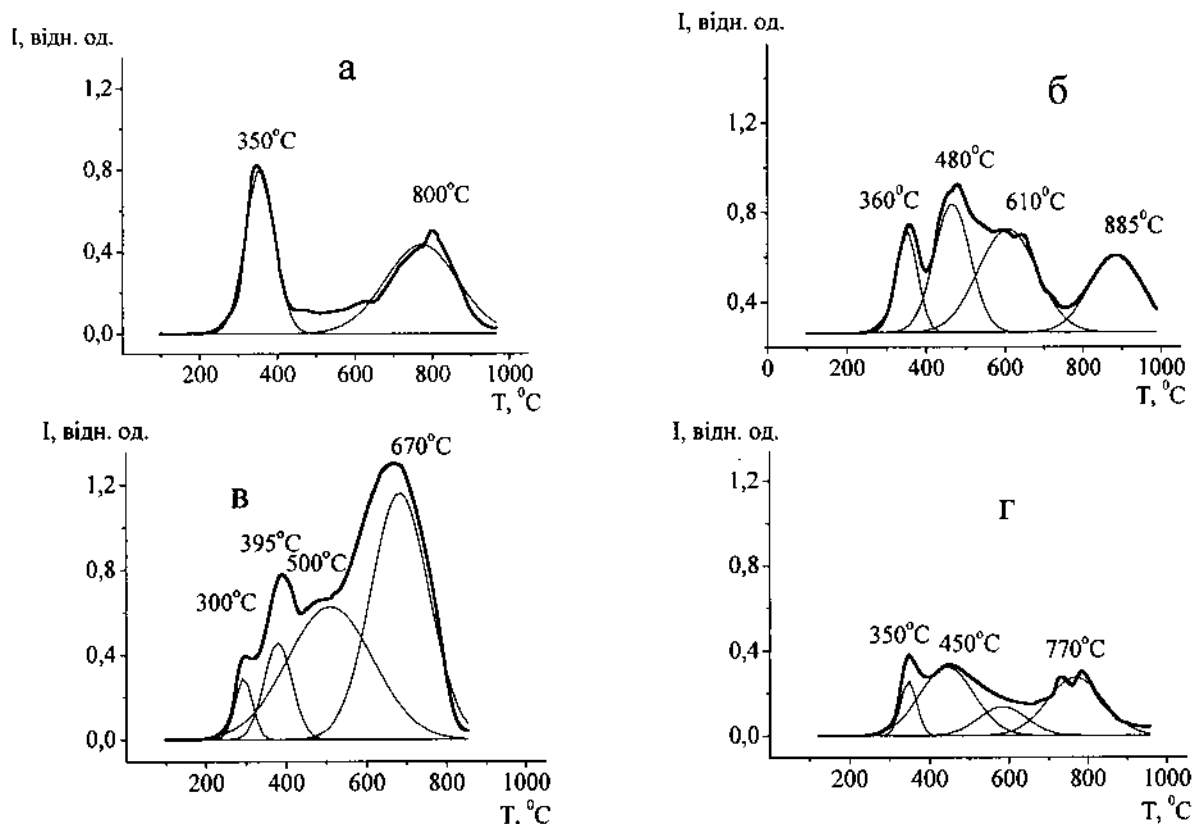


Рис. 2. ТПВ-спектри систем 10 % Co-носіїв: а — 10 % Co/ERI; б — 10 % Co/ZSM-5, в — 10 % Co/Al₂O₃; г — 10 % Co/SiO₂.

Co/ERI свідчить про відсутність β-форми кобальту на його поверхні. Це дозволяє зробити висновки про незначний ступінь взаємодії нанесеної шпінелі з поверхнею еріоніту, що обумовлює найвищу каталітичну активність 10 % Co/ERI.

Як видно з наведених даних, у ТПВ-спектрах досліджених систем спостерігаються також максимуми при більш високих температурах. Існування у ТПВ-спектрах систем 10 % Co/Al₂O₃, 10 % Co/ZSM-5 та 10 % Co/SiO₂ максимумів поглинання водню в інтервалі температур 400 °C < T < 650 °C (рис. 2, б–г) обумовлене наявністю форм кобальту, які утворюються при взаємодії сполук кобальту з носіями за рахунок включення йонів кобальту в його ґратку в процесі розкладу Co(NO₃)₂ та формування шпінелі на носіях. Існування β-форми кобальту у поверхневому шарі систем 10 % Co/Al₂O₃, 10 % Co/SiO₂ та 10 % Co/ZSM-5 може обумовлювати їх нижчу каталітичну активність порівняно з 10 % Co/ERI. Оскільки відновлення Co_{Td} відбувається при температурах 700–900 °C, що значно вище від температур перебігу каталітичної реакції, можна припустити, що йони кобальту у тетраедричному стані Co_{Td}²⁺

практично не приймають участі в окисненні СО.

Оцінка відносного вмісту α, β та γ-форм кобальту на поверхні каталізаторів проводилась за площами (A_α , A_β , A_γ) відповідних максимумів поглинання водню в ТПВ-спектрах, що пропорційні кількості певної форми йонів кобальту на поверхні каталізатора. Найбільший вміст йонів кобальту в α-формі ($T_{\max} = 350$ °C) зареєстровано для найбільш активного каталізатора 10 % Co/ERI (таблиця). Виявлено, що співвідношення кількості водню, що витрачається на відновлення йонів кобальту в α-формі до загальної кількості водню, необхідної для відновлення β і γ форм ($A_\alpha/A_{\beta+\gamma}$), змінюється симбатно активності досліджених каталізаторів (таблиця).

Відносною характеристикою міцності зв'язку кисню з поверхнею каталізатору є початкова швидкість відновлення нанесених оксидних сполук воднем (здатність до відновлення), температура початку відновлення та температури максимумів відновлення. Температури початку відновлення ($T_{п.в.}$) поверхневого шару кобальтовмісних систем складають 208, 210, 222 та 252 °C відповідно для Co/ERI, Co/ZSM-5, Co/Al₂O₃ та Co/SiO₂. Для до-

Характеристики ТПВ-спектрів 10 % Со-вмісних нанесених каталізаторів

Зразок	$T_{п.в}, ^\circ\text{C}$	$T_{\alpha}^{\max}$ <400 $^\circ\text{C}$	$T_{\beta}^{\max}$, 400–650 $^\circ\text{C}$	$T_{\gamma}^{\max}$ >650 $^\circ\text{C}$	Вміст форм, %			$\frac{A_{\alpha}}{A_{\beta+\gamma}}$
					α	β	γ	
Co/ERI	208	350	—	800	43	—	57	0.75
Co/ZSM-5	210	360	480, 610	885	14	63	23	0.16
Co/Al ₂ O ₃	222	300, 395	500	670	11	40	49	0.12
Co/SiO ₂	252	350	450, 580	770	9	55	36	0.09

сліджених систем між температурами початку відновлення нанесених шпінелей та температурами повного перетворення СО встановлено наявність кореляції — нижча температура початку відновлення відповідає вищій каталітичній активності нанесених систем (таблиця). Це свідчить про більшу поверхневу рухомість та реакційну здатність кисню в більш активних каталізаторах.

Менша міцність зв'язку кисню в каталізаторах 10 % Со/ERI та 10 % Со/Al₂O₃ реалізується внаслідок меншого ступеня взаємодії (більш слабкої взаємодії) оксидних сполук кобальту з носієм. Це обумовлює вищу здатність до відновлення йонів кобальту у випадку більш активних систем Со/ERI та Со/ZSM-5 порівняно з Со/Al₂O₃ та Со/SiO₂.

Таким чином, проведене дослідження показало, що серед Со-нанесених систем найбільш активним виявився каталізатор 10 % Со/ERI, в поверхневому шарі якого утворюються частинки шпінелі, що характеризуються порівняно слабкою взаємодією з носієм та містять на поверхні найбільшу кількість активних центрів — катіонів кобальту в октаедричній координації, які мають високу здатність до відновлення. Встановлено, що ряд каталітичної активності в реакції окиснення СО для 10 % Со-вмісних нанесених систем визначається різним ступенем взаємодії активної фази з носієм та корелює із більшою поверхневою рухомістю кисню і більшою здатністю до відновлення йонів кобальту на поверхні носія.

РЕЗЮМЕ. Исследована каталитическая активность Со-содержащих систем (10 % мас. Со), нанесенных на носители разной химической природы (α -Al₂O₃, SiO₂, ZSM-5 и ERI), в реакции окисления монооксида углерода. Методом ТПВ обнаружено, что температура

начала восстановления нанесенных шпинелей CoCo₂O₄, которая характеризует поверхностную подвижность кислорода, коррелирует с температурой полного превращения СО. Каталитическая активность Со-систем зависит от содержания активных центров — катионов кобальта в октаэдрической координации, которые имеют наибольшую способность к восстановлению.

SUMMARY. Catalytic activity of Co-containing systems (10 wt% Co) loaded at the carriers of various chemical nature (α -Al₂O₃, SiO₂, ZSM-5 and ERI) in CO oxidation has been investigated. It was found by TPR-method that the temperature of reduction beginning of loaded shpinels CoCo₂O₄ which characterizes the surface oxygen mobility, correlates with the temperature of total CO conversion. Catalytic activity of Co-systems depends on the content of active centers — cobalt ions in octahedral coordination state with high ability to reduction.

1. Dureuil V., Ricolleau C., Gandais M. et al. // J. Crystal Growth. -2001. -233, № 4. -P. 737—748.
2. Jablzshtslonski J.M., Okal J., Potoczna-Petru D. et al. // J. Catal. -2003. -220, № 1. -P. 146—160.
3. Kukovecz A., Konya Z., Monier D. et al. // J. Molec. Structure. -2001. -563, 564, №1–3. -P. 403—407.
4. Проблемы теории и практики исследований в области катализа / Под ред. В.А. Ройтера. -Киев: Наук. думка, 1973.
5. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. -М.: Химия, 1991.
6. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
7. Jens W. // Solid State Ionics. -2000. -131, № 1–2. -P. 175—188.
8. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. -М.: Химия, 1979.
9. Субботин А.Н., Гудков Б.С., Якерсон В.И. // Изв. АН. Сер. хим. -2000. -№ 8. -С. 1379—1384.
10. Крылова А.Ю., Липидус А.Л., Зукал А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1991. -№ 11. -С. 2450—2455.

УДК 547.854.83 + 547.856.1

А.И. Васькевич, В.И. Станинец

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ЦИННАМИЛТИОПИРИМИДИН-4(3H)-ОНОВ
С АРИЛСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДАМИ**

Взаимодействием замещенных 2-циннамилтиопиримидин-4(3H)-онов с арилсульфенилхлоридами получены продукты присоединения по двойной связи циннамильного фрагмента и продукты циклизации — тригидротиазинопиримидиноны. Показано, что *n*-нитросульфенилхлорид реагирует менее селективно, чем более слабые электрофилы — фенил- и *n*-толилсульфенилхлориды.

В последнее время реакции присоединения ArSCl к функциональнозамещенным олефинам приобретают синтетическое значение, потому что позволяют получать в одну стадию различные типы гетероциклических соединений. Широкому использованию этих реакций препятствует их, часто не высокая, селективность [1]. Известно, что в зависимости от природы реакционной среды ArSCl с олефинами образуют различного строения интермедиаты: сульфураны, сульфураниевые катионы, ионные пары и ассоциаты [2, 3]. Интермедиаты находятся в состоянии равновесия, поэтому превращения с их участием не всегда протекают селективно, образуются ациклические продукты и продукты циклизации олефинов. Конкурирующее их образование зависит от многих факторов, одним из которых является электрофильность реагентов ArSCl . В литературе по этим превращениям имеется достаточно большой массив публикаций, анализ которых, однако, не позволяет однозначно говорить о влиянии природы связи $\text{S}-\text{Cl}$ в ArSCl на хемо- и региоселективность реакций электрофильной внутримолекулярной циклизации функциональнозамещенных олефинов.

Целью настоящего исследования было изучение влияния электрофильных свойств ArSCl на направление циклизации 2-алкенилтиозамещенных пиримидин-4(3H)-онов.

В качестве электрофильных реагентов в этой реакции нами изучен ряд арилсульфенилхлоридов, электрофильные свойства которых возрастают в ряду: *n*-толил-, фенил-, *n*-нитрофенил. В ка-

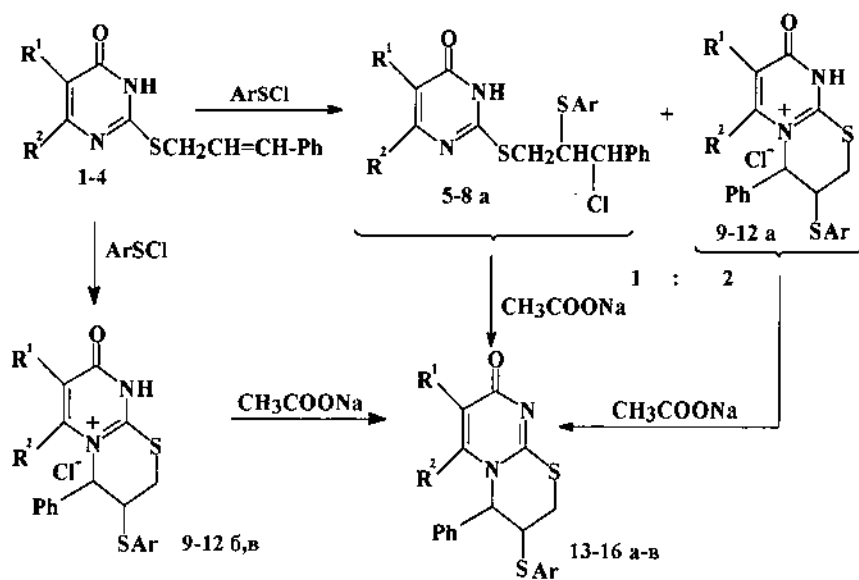
честве субстратов выбраны 2-циннамилтиозамещенные пиримидин-4(3H)-оны, которые, судя по значениям рассчитанных характеристик протонного сродства атомов азота в пиримидиновом гетероцикле, существенно отличаются*. Наличие в молекуле субстратов циннамильного фрагмента позволяло, кроме того, проследить влияние электрофильности арилсульфенилхлоридов на региохимию продуктов реакции.

Экспериментально установлено, что при взаимодействии 2-циннамилтиопиримидинов (1–4) с *n*-нитрофенилсульфенилхлоридом в хлороформе образуется смесь продуктов — присоединения по двойной связи циннамильного фрагмента (5–8 а) и циклизации (9–12 а) (схема 1).

Для установления их состава и соотношения были проанализированы спектры ЯМР ^1H реакционной смеси. Соотношение продуктов присоединения и циклизации устанавливалось по реперным химическим сдвигам группировок $\text{CH}-\text{SAr}$ (4.57–4.68 м.д.) и $\text{CH}-\text{Ph}$ (5.58–5.59 м.д.) — для соединений (5–8 а) и $\text{CH}-\text{SAr}$ (5.03–5.10 м.д.) и $\text{CH}-\text{Ph}$ (5.67–6.37 м.д.) — для соединений (9–12 а). По результатам такого анализа соотношение продуктов присоединения и циклизации составило ~1:2 (табл. 1).

Региохимия ациклических продуктов (5–8 а) подтверждена превращением последних в циклические соединения (13–16 а), которое протекает под действием ацетата натрия в ДМСО. В аналогичных условиях из циклических солей (9–12 а) получены основания (13–16 а). По данным

* Оценка сродства к протону необходима для выяснения влияния электрофильных свойств реагентов на хемоселективность реакций. Расчеты сродства к протону атома азота в тиенопиримидин-4(3H)-онах и пиримидин-4(3H)-онах выполнены в полуэмпирическом приближении PM3.



Ar = 4-NO₂-C₆H₄ (а), C₆H₅ (б), 4-CH₃-C₆H₄ (в)

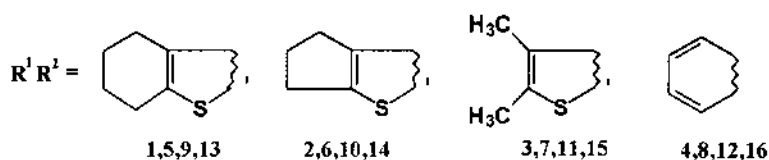


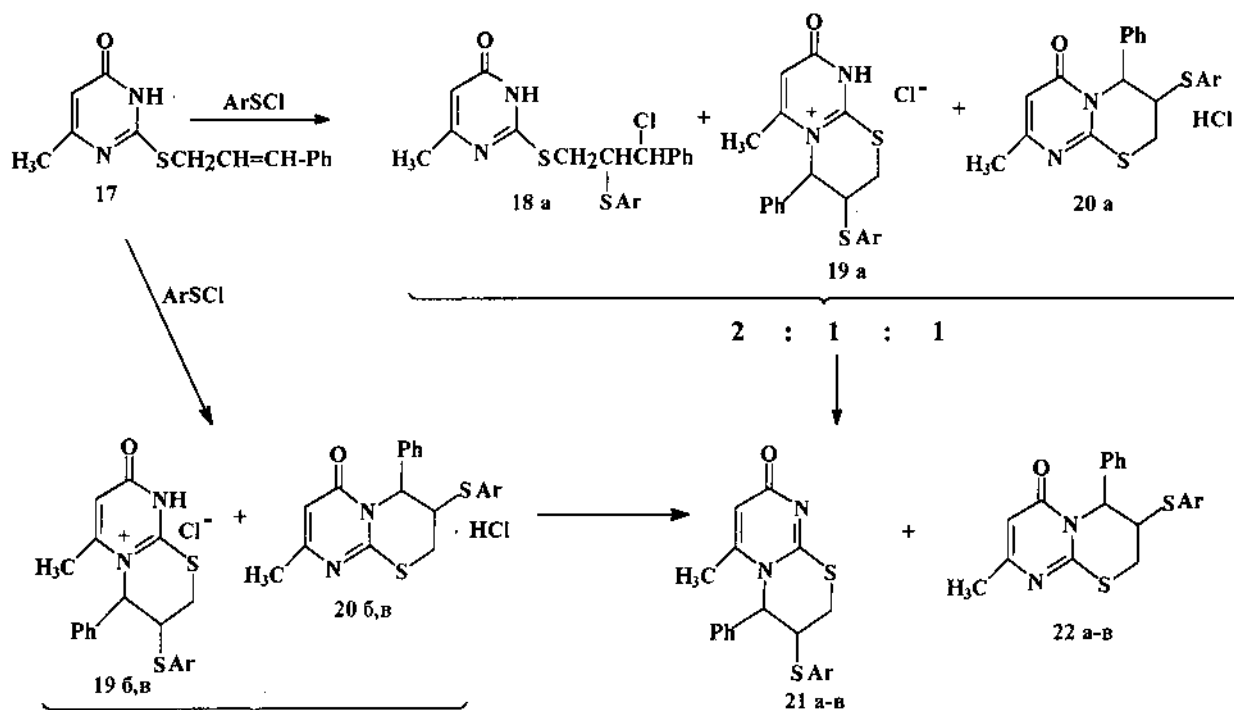
Схема 1.

ЯМР ¹H и ИК-спектров полученных соединений можно сделать вывод о том, что замыкание кольца происходит только по атому азота N¹ пиридинового ядра (табл. 2).

В отличие от 4-NO₂-C₆H₄-SCl взаимодействие соединений (1–4) с C₆H₅SCl или 4-CH₃-C₆H₄-SCl приводит только к образованию солеобразных продуктов циклизации (9–12 б,в), которые под действием ацетата натрия в ДМСО были превращены в основания (13–16 б,в).

При взаимодействии 2-циннамилтиопиримидинона (17) с *n*-нитрофенилсульфенилхлоридом образуются три продукта: ациклический (18 а) и два изомерные циклические (19 а и 20 а) (схема 2).

Как и в предыдущем случае, соотношение продуктов реакции установлено по репер-



Ar = 4-NO₂-C₆H₄ (а), C₆H₅ (б), 4-CH₃-C₆H₄ (в)

Схема 2.

ным химическим сдвигам группировок $\underline{\text{CH}}-\text{SAr}$ (4.60 м.д.) и $\underline{\text{CH}}-\text{Ph}$ (5.58 м.д.) — для соединений (18 а), $\underline{\text{CH}}-\text{SAr}$ (5.05 м.д.) и $\underline{\text{CH}}-\text{Ph}$ (5.92 м.д.) — для (19 а) и $\underline{\text{CH}}-\text{SAr}$ (5.06 м.д.) и $\underline{\text{CH}}-\text{Ph}$ (6.17 м.д.) — для (20 а) и соответствовало 2:1:1.

Образование двух продуктов циклизации (19 а и 20 а) при взаимодействии $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SCl}$ с (17), по-видимому, связано с пространственным влиянием метильной группы, создающей стерические затруднения при циклообразовании.

2-Циннамилтиопиримидинон (17) с фенил- или толилсульфенилхлоридом дает смесь изомерных циклических продуктов (19, 20 б,в), соотношение которых, как и в предыдущих случаях, устанавливалось по реперным химическим сдвигам группировок $\underline{\text{CH}}-\text{SAr}$ (4.73—4.84 м.д.) и $\underline{\text{CH}}-\text{Ph}$ (5.60—5.66 м.д.) — для соединений (19 б,в) и $\underline{\text{CH}}-\text{SAr}$ (4.58—4.68 м.д.), $\underline{\text{CH}}-\text{Ph}$ (5.95—5.98 м.д.) — для (20 б,в). Оно составляет 1:3.

При хроматографировании смеси веществ

(18 а, 19 а-в и 20 а-в) получены соответствующие основания соединений (21 а-в и 22 а-в).

Некоторые характеристики и результаты элементного анализа представлены в табл. 1.

В спектрах ЯМР ^1H соединений (5–8 а) найдены химические сдвиги протонов в области: 3.59—3.70 и 3.94—4.18 м.д. — мультиплет (CH_2), 4.57—4.68 м.д. — мультиплет ($\underline{\text{CH}}-\text{S-Ar}$) и дублет $\underline{\text{CH}}-\text{Ph}$ при 5.58—5.59 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия J 7.8 Гц. Химический сдвиг сигнала протона NH группы пиримидинового ядра наблюдался в области 12.60—12.70 м.д.

Для соединений (13–16 а-в) найдены следующие химические сдвиги протонов тригидротиазинового ядра: 2.98—3.35 м.д. — мультиплет (CH_2), 4.54—5.07 м.д. — квадруплет ($\underline{\text{CH}}-\text{S-Ar}$) с константой J 3.0 Гц и дублет $\underline{\text{CH}}-\text{Ph}$ при 5.35—6.32 м.д. с константой J 1.8 Гц.

В ИК-спектрах продуктов присоединения (5–8 а) имеются полосы поглощения карбонильной

Т а б л и ц а 1

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений 5–8 а, 13–16 а-в, 21 а-в, 22 а-в

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %					Брутто-формула	Вычислено, %				
			C	H	Cl	N	S		C	H	Cl	N	S
5 а	32	218–220	55.06	4.01	6.38	7.63	17.59	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_3$	55.19	4.08	6.52	7.72	17.68
6 а	35	129–131	54.19	3.73	6.75	7.87	18.06	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_3$	54.38	3.80	6.69	7.93	18.15
7 а	33	193–195	53.18	3.80	6.72	7.99	18.49	$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_3$	53.32	3.89	6.84	8.11	18.57
8 а	27	169–171	57.04	3.67	7.28	8.63	13.23	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_2$	57.08	3.75	7.33	8.68	13.25
13 а	40 ^а , 76 ^б	282–284 ²	59.02	4.09	—	8.15	18.81	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$	59.15	4.17	—	8.28	18.95
13 б	57	236–239 ¹	64.80	4.72	—	6.08	20.69	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_3$	64.90	4.79	—	6.05	20.79
13 в	63	263–265 ¹	65.48	5.02	—	5.75	20.13	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}_3$	65.51	5.08	—	5.88	20.18
14 а	42 ^а , 64 ^б	290–292 ²	58.31	3.79	—	8.48	19.48	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$	58.40	3.88	—	8.51	19.49
14 б	62	251–253 ¹	64.13	4.48	—	6.18	21.36	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_3$	64.25	4.49	—	6.24	21.44
14 в	66	242–245 ¹	64.87	4.75	—	6.02	20.71	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_3$	64.90	4.79	—	6.05	20.79
15 а	52 ^а , 78 ^б	302–304 ²	57.35	3.96	—	8.69	19.88	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$	57.36	3.98	—	8.72	19.97
15 б	51	248–251 ¹	63.25	4.53	—	6.35	22.00	$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_3$	63.27	4.62	—	6.42	22.03
15 в	70	258–260 ¹	63.98	4.94	—	6.17	21.31	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_3$	63.97	4.92	—	6.22	21.35
16 а	54 ^а , 69 ^б	312–313 ²	61.68	3.80	—	9.35	14.24	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$	61.73	3.83	—	9.39	14.33
16 б	64	268–271 ¹	68.61	4.48	—	6.97	15.90	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_2$	68.63	4.51	—	6.96	15.93
16 в	61	257–259 ¹	69.22	4.82	—	6.70	15.36	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_2$	69.20	4.84	—	6.72	15.40
21 а	22	295–297 ¹	58.35	4.09	—	10.20	15.49	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$	58.38	4.16	—	10.21	15.58
21 б	28	252–254 ¹	65.55	4.94	—	7.61	17.49	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_2$	65.54	4.95	—	7.64	17.50
21 в	15	229–231 ¹	66.15	5.23	—	7.31	16.81	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_2$	66.28	5.30	—	7.36	16.85
22 а	28	191–193 ¹	58.27	4.08	—	10.15	15.57	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$	58.38	4.16	—	10.21	15.58
22 б	48	159–161 ¹	65.51	4.92	—	7.60	17.48	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_2$	65.54	4.95	—	7.64	17.50
22 в	52	149–151 ¹	66.17	5.26	—	7.35	16.82	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_2$	66.28	5.30	—	7.36	16.85

^а Соединение получено по методу А, ^б по методу Б; ¹ соединение кристаллизовано из спирта, ² из смеси спирт—ДМСО.

Т а б л и ц а 2

Данные ЯМР ^1H и ИК спектроскопии соединений 5–8 а, 13–16 а–в, 21 а–в, 22 а–в

Соединение	ЯМР ^1H , δ м.д., J Гц	$\nu(\text{C}=\text{O})$, см^{-1}
5 а	1.79 м (4H, 2CH_2); 2.71–2.81 м (4H, 2CH_2); 3.59–4.00 м (2H, CH_2); 4.57–4.65 м (1H, CH); 5.59 д (1H, CH, $J=7.5$); 7.33–7.51 м (7H, $7\text{CH}_{\text{ар}}$); 8.01 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=8.7$); 12.61 с (1H, NH)	1675
6 а	2.33–2.43 м (2H, CH_2); 2.89 м (4H, 2CH_2); 3.60–4.02 м (2H, CH_2); 4.58–4.66 м (1H, CH); 5.59 д (1H, CH, $J=7.8$); 7.33–7.52 м (7H, $7\text{CH}_{\text{ар}}$); 8.01 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=9.0$); 12.70 с (1H, NH)	1680
7 а	2.33 с, 2.35 с (6H, 2CH_3); 3.60–4.00 м (2H, CH_2); 4.56–4.64 м (1H, CH); 5.58 д (1H, CH, $J=7.8$); 7.33–7.54 м (7H, $7\text{CH}_{\text{ар}}$); 8.01 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=9.3$); 12.60 с (1H, NH)	1680
8 а	3.63–4.19 м (2H, CH_2); 4.61–4.68 м (1H, CH); 5.59 д (1H, CH, $J=6.9$); 7.23–8.04 м (13H, $13\text{CH}_{\text{ар}}$); 12.62 с (1H, NH)	1685
13 а	1.71 м (4H, 2CH_2); 2.58–2.83 м (4H, 2CH_2); 3.22–3.30 м (2H, CH_2); 5.00 к (1H, CH, $J=3.3$); 5.61 д (1H, CH, $J=2.4$); 7.33–7.53 м (5H, $5\text{CH}_{\text{ар}}$); 7.84 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=9.0$); 8.24 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=9.0$)	1650
13 б	1.71 м (4H, 2CH_2); 2.58–2.84 м (4H, 2CH_2); 3.12–3.27 м (2H, CH_2); 4.66 к (1H, CH, $J=3.3$); 5.40 м (1H, CH); 7.20 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.5$); 7.41–7.49 м (6H, $6\text{CH}_{\text{ар}}$); 7.63 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=6.3$)	1645
13 в	1.70 м (4H, 2CH_2); 2.34 с (3H, CH_3); 2.58–2.84 м (4H, 2CH_2); 3.08–3.23 м (2H, CH_2); 4.54 к (1H, CH, $J=3.3$); 5.36 м (1H, CH); 7.18 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=6.6$); 7.26 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.8$); 7.38–7.53 м (5H, $5\text{CH}_{\text{ар}}$)	1645
14 а	2.26–2.39 м (2H, CH_2); 2.76–2.86 м (4H, 2CH_2); 3.21–3.35 м (2H, CH_2); 5.02 к (1H, CH, $J=2.1$); 5.64 м (1H, CH); 7.33–7.52 м (5H, $5\text{CH}_{\text{ар}}$); 7.85 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.2$); 8.24 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=8.7$)	1660
14 б	2.33 м (2H, CH_2); 2.76–2.87 м (4H, 2CH_2); 3.14–3.28 м (2H, CH_2); 4.68 к (1H, CH, $J=2.4$); 5.40 м (1H, CH); 7.22 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.2$); 7.41–7.49 м (6H, $6\text{CH}_{\text{ар}}$); 7.64 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=6.6$)	1650
14 в	2.32 м (5H, CH_2+CH_3); 2.75–2.85 м (4H, 2CH_2); 3.07–3.23 м (2H, CH_2); 4.54 м (1H, CH); 5.35 м (1H, CH); 7.17 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.2$); 7.24 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.5$); 7.38–7.52 м (5H, $5\text{CH}_{\text{ар}}$)	1645
15 а	2.22 с (3H, CH_3); 2.34 с (3H, CH_3); 3.21–3.29 м (2H, CH_2); 5.01 к (1H, CH, $J=2.7$); 5.63 м (1H, CH); 7.34–7.52 м (5H, $5\text{CH}_{\text{ар}}$); 7.86 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=8.4$); 8.23 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=8.4$)	1640
15 б	2.21 с (3H, CH_3); 2.34 с (3H, CH_3); 3.13–3.26 м (2H, CH_2); 4.67 к (1H, CH, $J=2.7$); 5.39 д (1H, CH, $J=1.8$); 7.20 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=6.9$); 7.36–7.50 м (6H, $6\text{CH}_{\text{ар}}$); 7.63 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=6.6$)	1650
15 в	2.20 с (3H, CH_3); 2.32 с (6H, 2CH_3); 3.08–3.22 м (2H, CH_2); 4.52 м (1H, CH); 5.34 м (1H, CH); 7.16 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.5$); 7.24 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.8$); 7.36–7.50 м (5H, $5\text{CH}_{\text{ар}}$)	1650
16 а	3.16–3.27 м (2H, CH_2); 5.07 к (1H, CH, $J=3.3$); 6.32 д (1H, CH, $J=2.7$); 7.36–8.22 м (13H, $13\text{CH}_{\text{ар}}$)	1660
16 б	3.02–3.15 м (2H, CH_2); 4.75 к (1H, CH, $J=3.3$); 6.12 м (1H, CH); 7.30–8.13 м (14H, $14\text{CH}_{\text{ар}}$)	1655
16 в	2.32 с (3H, CH_3); 2.98–3.12 м (2H, CH_2); 4.64 к (1H, CH, $J=3.0$); 6.07 д (1H, CH, $J=2.1$); 7.20–8.13 м (13H, $13\text{CH}_{\text{ар}}$)	1660
21 а	1.93 с (3H, CH_3); 3.06–3.19 м (2H, CH_2); 5.03 к (1H, CH, $J=3.0$); 5.84 д (1H, CH, $J=2.1$); 5.95 с (1H, CH); 7.30 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.2$); 7.43–7.56 м (3H, $3\text{CH}_{\text{ар}}$); 7.88 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=9.3$); 8.25 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=8.7$)	1660
21 б	1.75 с (3H, CH_3); 2.96–3.06 м (2H, CH_2); 4.73 к (1H, CH, $J=3.0$); 5.51 м (1H, CH); 5.92 с (1H, CH); 7.18 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.2$); 7.41–7.48 м (6H, $6\text{CH}_{\text{ар}}$); 7.66 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.5$)	1660
21 в	1.77с, 2.34 с (6H, 2CH_3); 2.93–3.04 м (2H, CH_2); 4.64 м (1H, CH); 5.47 м (1H, CH); 5.92 с (1H, CH); 7.16 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.2$); 7.29 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.2$); 7.41–7.56 м (5H, $5\text{CH}_{\text{ар}}$)	1660
22 а	2.21 с (3H, CH_3); 3.12–3.26 м (2H, CH_2); 5.05 к (1H, CH, $J=3.0$); 6.08 с (1H, CH); 6.16 м (1H, CH); 7.23 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.2$); 7.36–7.47 м (3H, $3\text{CH}_{\text{ар}}$); 7.82 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=9.0$); 8.23 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=8.7$)	1710
22 б	2.20 с (3H, CH_3); 3.02–3.13 м (2H, CH_2); 4.66 к (1H, CH, $J=3.0$); 5.99 д (1H, CH, $J=2.4$); 6.08 с (1H, CH); 7.08 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.2$); 7.31–7.59 м (8H, $8\text{CH}_{\text{ар}}$)	1700
22 в	2.20 с, 2.32 с (6H, 2CH_3); 2.98–3.10 м (2H, CH_2); 4.56 к (1H, CH, $J=3.3$); 5.93 м (1H, CH, $J=2.1$); 6.08 с (1H, CH); 7.05 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=6.6$); 7.24 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.8$); 7.30–7.42 м (3H, $3\text{CH}_{\text{ар}}$); 7.47 д (2H, $2\text{CH}_{\text{ар}}$, $J=7.8$)	1710

группы в области $1685\text{--}1675\text{ см}^{-1}$, а в продуктах циклизации (13–16 а–в) карбонильная группа проявляется при $1660\text{--}1640\text{ см}^{-1}$. По данным работы [4], эти полосы поглощения свидетельствуют об образовании соединений предлагаемого нами строения.

В спектрах ЯМР ^1H соединений (21 а–в) особый интерес для идентификации представляли химические сдвиги протонов тригидротиазинового ядра: 2.93–3.20 м.д. — мультиплет (CH_2), 4.64–5.02 м.д. — квадруплет (CH-SAr) с константой J 3.0 Гц и дублет CH-Ph при 5.47–5.84 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия J 2.4 Гц. Для соединений (22 а–в) химические сдвиги протонов тригидротиазинового ядра наблюдаются в области: 2.98–3.26 м.д. — мультиплет (CH_2), 4.56–5.05 м.д. — квадруплет (CH-SAr) с константой J 3.0 Гц и мультиплет CH-Ph при 5.93–6.16 м.д.

В ИК-спектрах соединений (21 а–в) имеются полосы поглощения карбонильной группы в области 1660 см^{-1} , а в соединениях (22 а–в) — при $1710\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, что также доказывает образование продуктов, описанных нами выше [5] (табл. 2).

Таким образом, было показано, что природа *пара*-заместителей в ArSCl существенно влияет на хемоселективность изучаемых реакций, равно как и нуклеофильность атомов азота в пиримидиновом ядре. Реакции более сильного электрофильного реагента $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SCl}$ с функционально-замещенными олефинами протекают менее селективно, чем с более слабыми электрофилами $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ или $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SCl}$, что, в общем, соответствует принципу селективность—реакционная способность.

ИК-спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr, спектры ЯМР ^1H растворов веществ в $\text{DMSO-}d_6$ — на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) с внутренним стандартом TMS. Анализ состава и соотношения продуктов реакции (5–8 а, 9–12 а–в, 18 а, 19–20 а–в) проводился после удаления хлороформа, обработки смеси гексаном на фильтре и удаления остатков растворителя в вакууме. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/100.

Методика синтеза 5,6-замещенных 2-циннамилтиотиено[2,3-*d*]пиримидин-4(3*H*)-онов (1–3) описана в работе [6], 2-циннамилтиохиназолин-4(3*H*)-он (4) синтезирован по методике [7], 6-метил-2-циннамилтиопиримидин-4(3*H*)-он (17) — по [8], *n*-нитробензсульфенилхлорид — по [9], а фенили или *n*-толилсульфенилхлориды — по [10].

Общая методика получения 2-(2-арилтио-3-хлор-3-фенилпропил)тио-5,6-замещенных тиено-

*[2,3-*d*]пиримидин-4(3*H*)-онов (5–7 а), 2-(2-арилтио-3-хлор-3-фенилпропил)тиохиназолин-4(3*H*)-она (8 а), 1-фенил-2-арилтио-7,8-замещенных 1,2,3-тригидро-6*H*-тиено[3,2-*e*][1,3]тиазино[3,2-*a*]пиримидин-6-она (13–15 а–в), 1-фенил-2-арилтио-1,2,3-тригидро-6*H*-[1,3]тиазино[3,2-*a*]хиназолин-6-она (16 а–в).*

Метод А. К 1.5 ммоль соответствующего циннамилтиопиримидинона (1–4) в 20 мл сухого хлороформа прикапывали при охлаждении (баня со льдом) в течение 1 ч 1.65 ммоль арилсульфенилхлорида, растворенного в 20 мл хлороформа. Выпавший осадок (соединения 5 а, 6 а, 11 а, 8 а) отфильтровывали, промывали хлороформом. Фильтрат упаривали, обрабатывали гексаном и отфильтровывали вещества 7 а, 9 а–в, 10 а–в, 11 б, в, 12 а–в, которые промывали на фильтре гексаном и эфиром. Соли 9–12 а–в растворяли в 5 мл ДМСО, прикапывали 20 %-й водный раствор ацетата натрия. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и кристаллизовали из соответствующего растворителя (см. табл. 1).

Общая методика получения веществ 13–16 а из продуктов присоединения 5–8 а.

Метод Б. 0.5 Ммоль соответствующего соединения 5–8 а растворяли в 10 мл ДМСО, прибавляли 0.082 г (1 ммоль) ацетата натрия и перемешивали в течение 2-х дней при температуре $20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$. Потом добавляли 5 мл воды, отфильтровывали выпавший продукт и промывали на фильтре спиртом, а затем эфиром. Кристаллизовали из смеси спирт—ДМСО.

*Общая методика получения 1-фенил-2-арилтио-1,2,3-тригидро-6*H*-[1,3]тиазино[3,2-*a*]пиримидин-6-онов (21 а–в), 4-фенил-3-арилтио-2,3,4-тригидро-6*H*-[1,3]тиазино[2,3-*b*]пиримидин-6-онов (22 а–в).* К 0.39 г (1.5 ммоль) циннамилтиопиримидинона (17) в 20 мл сухого хлороформа прикапывали при охлаждении (баня со льдом) в течение 1 ч 1.65 ммоль арилсульфенилхлорида, растворенного в 20 мл хлороформа. Раствор упаривали, остаток обрабатывали гексаном и отфильтровывали, промывали на фильтре гексаном. Смесь веществ разделяли на колонке хроматографирования (элюент — хлороформ : ацетон : метанол = 14:2:1).

РЕЗЮМЕ. Взаємодією заміщених 2-цинамілтіопіримідин-4(3*H*)-онів з арилсульфенілхлоридами одержані продукти приєднання до подвійного зв'язку цинамільного фрагменту і продукти циклізації — тригідротіазінопіримідинони. Показано, що *n*-нітрофенілсульфенілхлорид реагує менш селективно, ніж більш слабкі електрофіли — феніл- і *n*-толілсульфенілхлориди.

SUMMARY. The products of additions to cinnamyl moiety and of cyclization to trihydrothiazinopyrimidinones were prepared by reaction of 2-cinnamylthiopyrimidin-4(3H)-ones with arylsulphenyl chlorides. It was stated that *p*-nitrophenylsulphenyl chloride reacts less selectively than phenyl- and *p*-tolylsulphenyl chlorides which possess lesser electrophilic properties than the former one.

1. Коваль И.В. // Успехи химии. -1995. -**64**, № 8. -С. 781—803.
2. Бодриков И.В., Суботин А.Ю. // Журн. орган. химии. -2002. -**38**, № 6. -С. 807—810.
3. Зефиоров Н.С., Смит В.А., Бодриков И.В., Кример Н.З. // Докл. АН СССР. -1978. -**240**, № 4. -С. 858—861.

4. Васильевич Р.И., Хрипак С.М., Станинец В.И. и др. // Журн. орган. химии. -2000. -**36**, № 7. -С. 1091—1096.
5. Ким Д.Г., Шмыгарев В.И. // Химия гетероцикл. соединений. -1995. -№ 2. -С. 211—213.
6. Васильевич Р.И., Хрипак С.М., Станинец В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 11. -С. 47—52.
7. Орысык В.В., Зборовский Ю.Л., Станинец В.И. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -№ 5. -С. 739—744.
8. Сливка Н.Ю., Геваза Ю.И., Станинец В.И. // Там же. -2004. -№ 5. -С. 776—783.
9. Zincke T. // Ann. -1913. -№ 9. -S. 400.
10. Hofschneider F. // Berichte. -1925. -**58**. -S. 411—412.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 14.07.2004

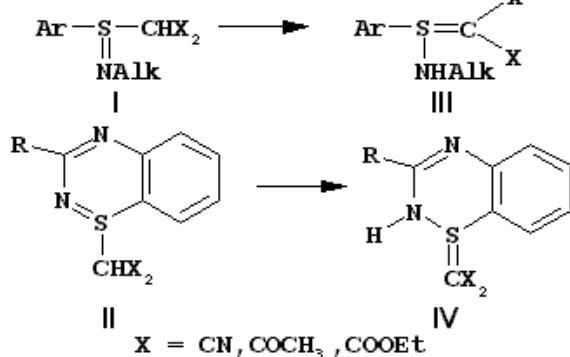
УДК 547.542 + 547.446.6

Н.П. Колесник, Н.В. Брюховецкая, Ю.Г. Шермолович

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ СУЛЬФИНИМИДОВЫХ КИСЛОТ С 3-ХЛОРАЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

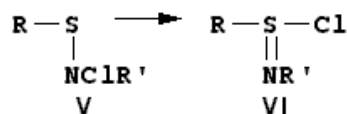
Исследована реакция хлорангидридов сульфенимидовых кислот с 3-хлорацетилацетоном. Образующиеся сульфилимины, по-видимому, в результате 1,2-хлоротропного сдвига превращаются в неустойчивые хлорангидриды кислот шестивалентной серы ранее неизвестного типа. Изучено строение продуктов превращения этих хлорангидридов.

Диадные и триадные миграции широко используются в современной органической химии для синтеза соединений новых типов. Например, ранее [1, 2] мы сообщали о синтезе аминоклидов серы ациклического и циклического строения, основанном на прототропной миграции в триаде C—S—N, в результате которой сульфилимины (I, II) превращаются в илиды (III и IV) соответственно. Помимо прототропных триадных превращений хорошо известны фосфоротропные миграции в



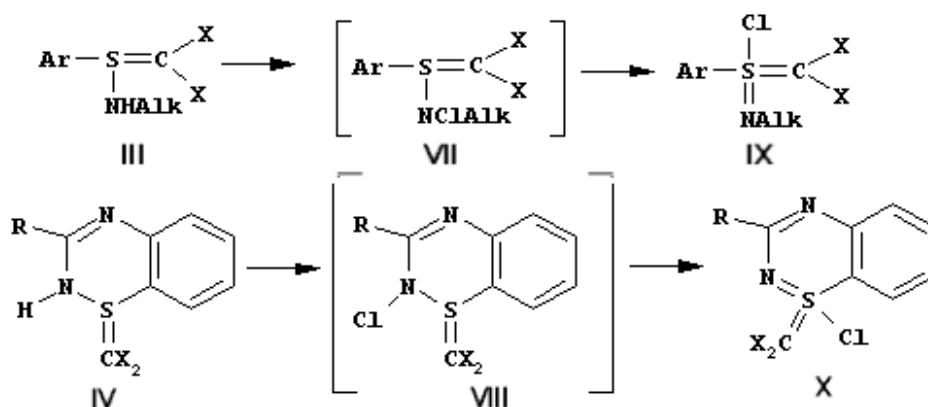
триадах N—C—N, C—N—C [3], диадах C—N [4] и хлоротропные миграции в триаде C—N—C [5].

Характерным примером диадных миграций, приводящих к получению соединений новых типов, могут служить также превращения N-хлорсульфенимидов (V) в хлорангидриды сульфенимидовых кислот (VI) [6] вследствие миграции хлора от азота к сере.



Можно было предположить, что применение этого принципа для N-хлораминоклидов (VII, VIII), получаемых из аминоклидов (III, IV), позволит нам синтезировать хлорангидриды кислот серы новых типов (IX, X), являющихся формальными аналогами сульфохлоридов, в которых атомы кислорода заменены на имино- и метиленовые группы.

Мы изучили реакции хлорирования аминоклидов *трет*-бутилгипохлоритом. Реакция ацикли-

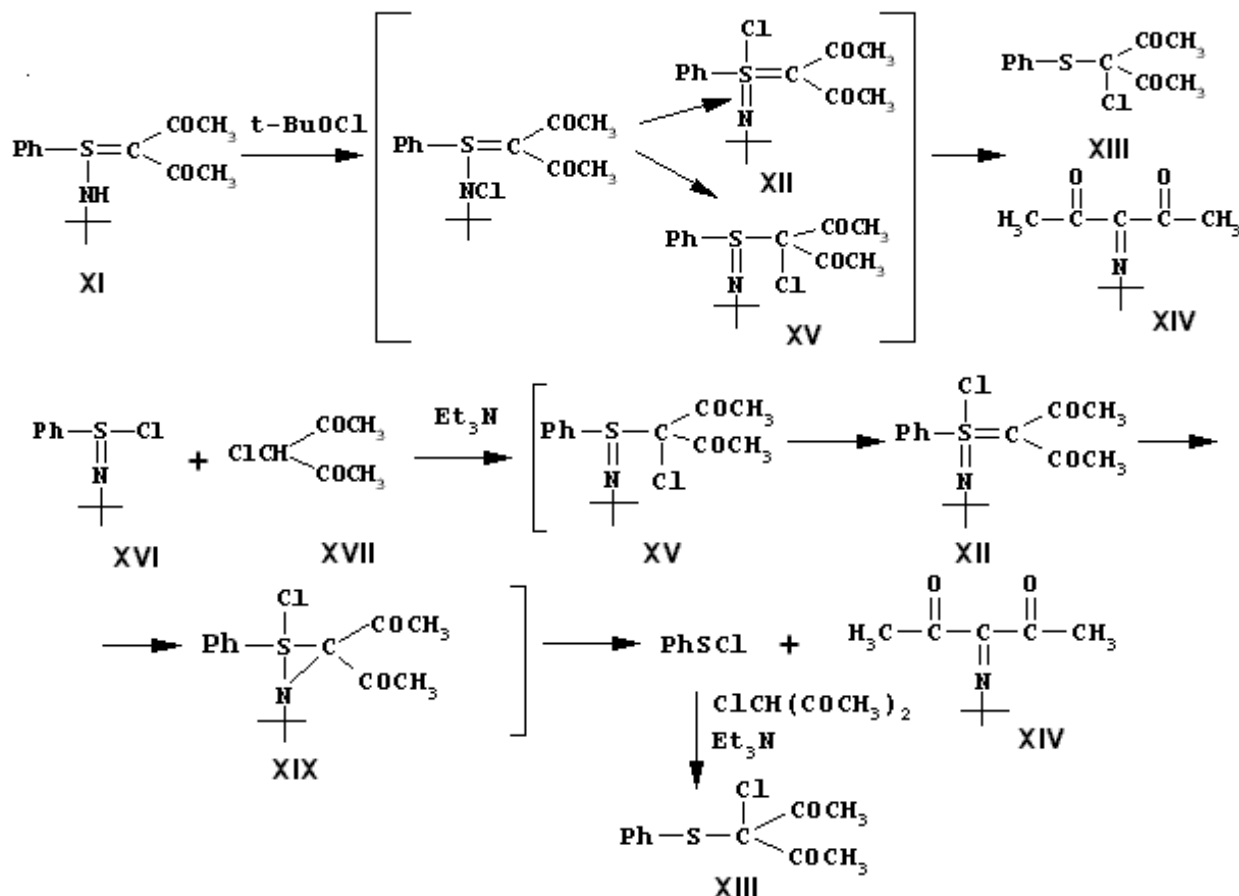


ческого аминотиокарбоната (XI) с *трет*-бутилхлоритом протекает при 0 °С в растворе четыреххлористого углерода, но приводит к образованию не ожидаемого хлорангидрида (XII), а смеси продуктов. В этой смеси методом ПМР-спектроскопии мы идентифицировали соединения XIII и XIV, синтез которых будет описан ниже.

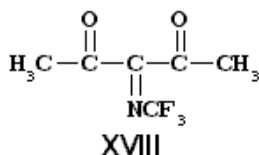
Образование соединения XIII, содержащего связь С–Cl, позволяет предположить, что, по крайней мере, одним из направлений превращения продукта хлорирования тиокарбоната XI является хлоро-

тропная миграция в триаде N–S–C, приводящая к образованию сульфилимина (XV). Для выяснения возможности существования и превращений сульфилимина XV мы изучили реакцию хлорангидрида N-*трет*-бутил-фенилсульфинимидовой кислоты (XVI) с 3-хлорацетилацетоном (XVII).

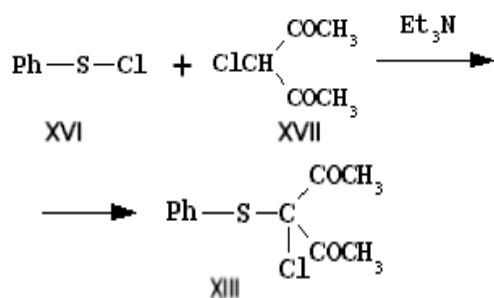
Оказалось, что хлорангидрид (XVI) реагирует с 3-хлорацетилацетоном (XVII) в присутствии триэтиламина с образованием соединений XIII и XIV. Наибольшие выходы этих соединений (по 80 % соответственно) наблюдаются при мольном



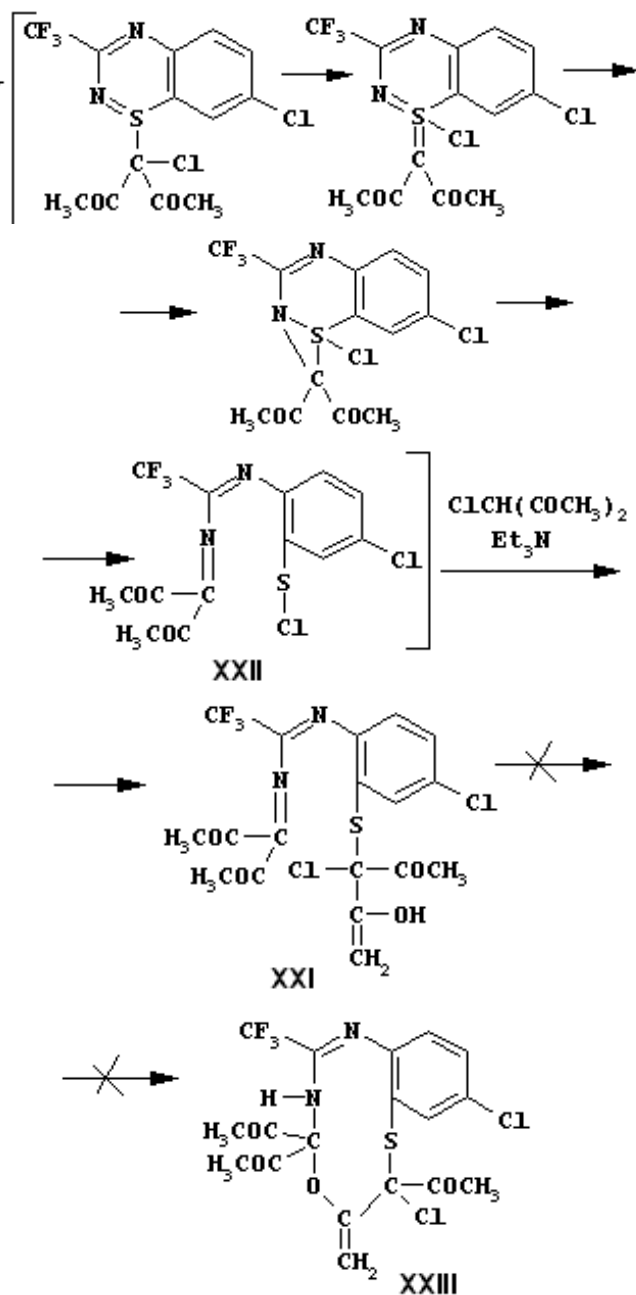
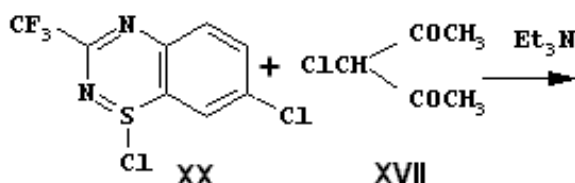
соотношении хлорангидрид (XVI) : 3-хлор-ацетилацетон (XVII) : триэтиламин, равном 1:2:2. Соединение XIV представляет практически не известный ранее тип N-алкилзамещенных 2-иминопроизводных 1,3-дикетонов. Известен только один пример соединений этого типа — трифторметилимин диацетилкетона (XVIII), полученный из ацетилацетона и трифторнитрозометана [7]:



Образование соединений XIII и XIV позволило нам предположить, что получающийся в результате реакции хлорангидрида XVI с 3-хлор-ацетилацетоном XVII сульфилимин XV в результате 1,2-хлоротропного сдвига превращается в хлорангидрид XII. Изомеризация этого соединения в трехчленный циклический интермедиат (XIX) и его последующее разложение приводят к фенилсульфенилхлориду и имину (XIV). Взаимодействие фенилсульфенилхлорида со второй молекулой 3-хлор-ацетилацетона дает соединение XIII. Оно получено нами также независимым путем из 3-хлор-ацетилацетона и фенилсульфенилхлорида в присутствии триэтиламина (см. экспериментальную часть, метод Б).



Реакция циклического хлорангидрида (XX) с 3-хлор-ацетилацетоном, по-видимому, протекает по такой же схеме. В результате образуется соединение XXI, являющееся продуктом реакции сульфенилхлорида (XXII) с второй молекулой 3-хлор-ацетилацетона. Обращает на себя внимание тот факт, что соединение XXI, в отличие от ими-

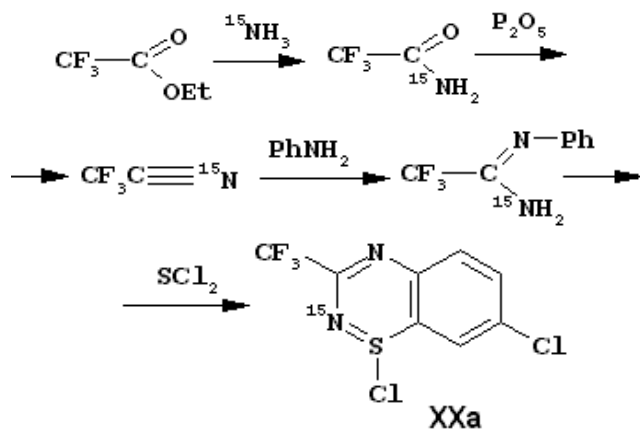


нопроизводного XIV, полностью енолизировано как в растворе дейтерохлороформа, так и в твердом виде. В ИК-спектре соединения XXI, снятом в КВг, наблюдается полоса поглощения ОН-группы при 3385 см^{-1} , а спектре ПМР — сигналы протонов группы $=\text{CH}_2$ (см. экспериментальную часть). Причины, вызывающие эту енолизацию, не ясны. Можно было предположить, что образующийся енол циклизуется путем внутримолекулярного присоединения ОН-группы по активированной связи $\text{C}=\text{N}$, и соединение XXI имеет стро-

ение цикла XXIII. Полоса при 3385 см^{-1} в таком случае могла бы соответствовать группе NH.

Для выяснения этого вопроса мы синтезировали соединение XXI а, содержащее изотоп азота ^{15}N , и показали, что в ИК-спектре этого соединения наблюдается изотопный сдвиг полосы поглощения при 1720 см^{-1} , характерной для группы $\text{C}=\text{N}$. Этот факт однозначно указывает на ациклическое строение соединения XXI.

Соединение XXI а с изотопом ^{15}N было получено нами из хлорангирида (XX а), синтезированного по приведенной ниже схеме, аналогичной описанной нами ранее [2] для хлорангидрида (XX):



Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F регистрировались на приборе Varian-VXR-300 с рабочими частотами 299.943 и 282.203 МГц соответственно. Растворители — дейтерохлороформ и дейтеробензол. Внутренние стандарты — тетраметилсилан и гексафторбензол (-162.9 м.д. относительно трихлорфторметана). ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках KBr. Масс-спектры регистрировались на приборе MX-1321 при электронном ударе 70 эВ. Все работы выполнялись в атмосфере аргона и с использованием безводных растворителей.

А. 3-Хлор-3-фенилтиопентан-2,4-дион (XIII), N-(3-трет-бутилимино) пентан-2,4-дион (XIV). К раствору 0.002 моль N-трет-бутилфенилсульфинимидоилхлорида в 5 мл бензола при 20°C и перемешивании прибавляли по каплям раствор смеси 0.004 моль 3-хлорацетилацетона и 0.004 моль триэтиламина в 10 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали 12 ч при 20°C . Осадок отфильтровывали и растворитель упаривали в вакууме 40—45 мм.рт.ст. при 20°C . К остатку прибавляли 8 мл гексана и перемешивали на магнитной мешалке в течение 20 мин. Гексановый раствор отделяли и упаривали.

Соединение XIV. Выход 80 %, желтая жид-

кость, т.кип. $38^\circ\text{C}/0.06\text{ мм.рт.ст.}$ Спектр ПМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 2.064 с (3H, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$); 2.011 с (3H, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$); 1.113 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CN}=\text{}$).

Найдено, %: C 63.78; H 8.75; N 8.34. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 63.88; H 8.93; N 8.28.

Не растворимое в гексане масло фракционировали в вакууме.

Соединение XIII. Выход 80 %, желтая жидкость, т.кип. $95\text{--}97^\circ\text{C}/0.06\text{ мм.рт.ст.}$ Спектр ПМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 7.437–6.908 м (5H, C_6H_5); 1.854 с (6H, $\text{C}(\text{O})\text{Me}$).

Найдено, %: C 54.55; H 4.80; Cl 14.80; S 13.34. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 54.43; H 4.57; Cl 14.61; S 13.21.

Б. Соединение XIII. К раствору 0.01 моль N-трет-бутилфенилсульфинимидоилхлорида в 20 мл бензола при 20°C и перемешивании прибавляли по каплям раствор смеси 0.01 моль 3-хлорацетилацетона и 0.01 моль триэтиламина в 35 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали 12 ч при 20°C . Осадок отфильтровывали и растворитель упаривали в вакууме 40—45 мм.рт.ст. при 40°C . В остатке желтое масло. Выход 100 %.

N-[2-(1-Ацетил-1-хлор-2-гидроксиаллилтио)-4-хлорфенил]-N'-(1-ацетил-2-оксо-пропилиден)-2,2,2-трифтор-ацетамидин (XXI). К суспензии 0.01 моль 1,7-дихлор-3-трифторметил-1,2,4-бензотиадиазина в 30 мл диэтилового эфира при 0°C и при перемешивании прибавляли по каплям раствор смеси 0.02 моль 3-хлорацетилацетона и 0.02 моль триэтиламина в 60 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 20°C и хлористоводородную соль триэтиламина отфильтровывали. Фильтрат упаривали в вакууме 15—20 мм.рт.ст. при 20°C и соединение очищали кристаллизацией из гексана. Выход 80 %. Т.пл. $60\text{--}61^\circ\text{C}$ (гексан).

Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д., J, Гц): 2.185 с (3H, $-\text{N}=\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$); 2.229 с (3H, $-\text{N}=\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$); 2.500 с (3H, $-\text{S}-\text{C}(\text{Cl})-\text{C}(\text{O})\text{Me}$); 5.054 д (1H, $-\text{C}=\text{CH}_2$, $J=2.70$); 5.363 д (1H, $-\text{C}=\text{CH}_2$, $J=2.70$); 6.395 шс (1H, OH); 6.811 д (1H, C_6H_5 , $J=9.00$); 7.160 дд (1H, C_6H_5 , $J_{\text{HC-CH}}=9.00$; $J_{\text{HSCCH}}=2.40$); 7.389 д (1H, C_6H_5 , $J=2.40$). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): -82.748 с (CF_3). ИК-спектр (см^{-1}): 1700, 3385.

Найдено, %: C 44.93; H 3.25; Cl 14.80; N 5.93; S 6.73. М (масс-спектрометрически) 483.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 44.73; H 3.13; Cl 14.67; N 5.80; S 6.63. М 483.

РЕЗЮМЕ. Досліджено реакцію хлороангідридів сульфінимідових кислот з 3-хлороацетилацетоном. Сульфільміни в результаті 1,2-хлоротропного зсуву, певно, пере-

творюються в нестійкі хлороангідриди кислот шести-валентної сірки раніше невідомого типу. Вивчена будова продуктів перетворення цих хлороангідридів.

SUMMARY. Reactions of chloranhydrides of sulfonimide acids with 3-chloroacetylacetone lead to sulfilimine, which are undergoing in a unknown carler unstable chlorides of S^{VI} acids in a result of 1,2-clorotropic shift. The structures of products of these chloranhydrides transformations are studied.

1. Марковский Л.Н., Васильев В.В., Шермолович Ю.Г. и др. // Журн. орган. химии. -1978. -14, № 8. -С. 1659—1664.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

2. Колесник Н.П., Брюховецкая Н.В., Шермолович Ю.Г. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 12. -С. 80—83.
3. Онысько П.П., Ким Т.В., Киселева Е.И., Синица А.Д. // Журн. общ. химии. -1996. -66. -С. 936—941.
4. Rassukana Yu.V., Onisko P.P., Davidova K.O. Sinitsa A.D. // Tetrahedron Lett. -2004. -45, № 20. -P. 3899—3902.
5. Gorbatenko V.I., Samarai L.I. // Synthesis. -1980. -№ 2. -P. 85—110.
6. Левченко Е.С., Марковский Л.Н., Шермолович Ю.Г. // Журн. орган. химии. -1996. -32, № 10. -С. 1447—1459.
7. Белоусова С.П., Васильев Н.В., Коломиец А.Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1984. -№ 5. -С. 1198—1199.

Поступила 27.07.2005

УДК 547.825

В.Д. Дяченко

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 4,5-транс-2-АЛКИЛТИО-4-АРИЛ-6-ГИДРОКСИ-5-ТЕНОИЛ-6-ТРИФТОРМЕТИЛ-3-ЦИАНО-1,4,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВ

Взаимодействием арилметиленцианотиоацетамидов с 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетоном и алкилгалогенидами синтезированы 4,5-транс-2-алкилтио-4-арил-6-гидрокси-5-теноил-6-трифторметил-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридины.

Органические соединения с фторалкильными заместителями привлекают внимание исследователей в связи с возможностью создания на их основе уникальных лекарственных средств и пестицидов [1]. Ранее нами получены новые представители указанного выше класса органических соединений — 6-трифторметил замещенные пиридин-2-тиолаты N-метилморфолина [2, 3], 3,4-дигидропиридин-2(1H)-селенон [4] и тетрагидропиридин-2-тиолаты N-метилморфолина [5].

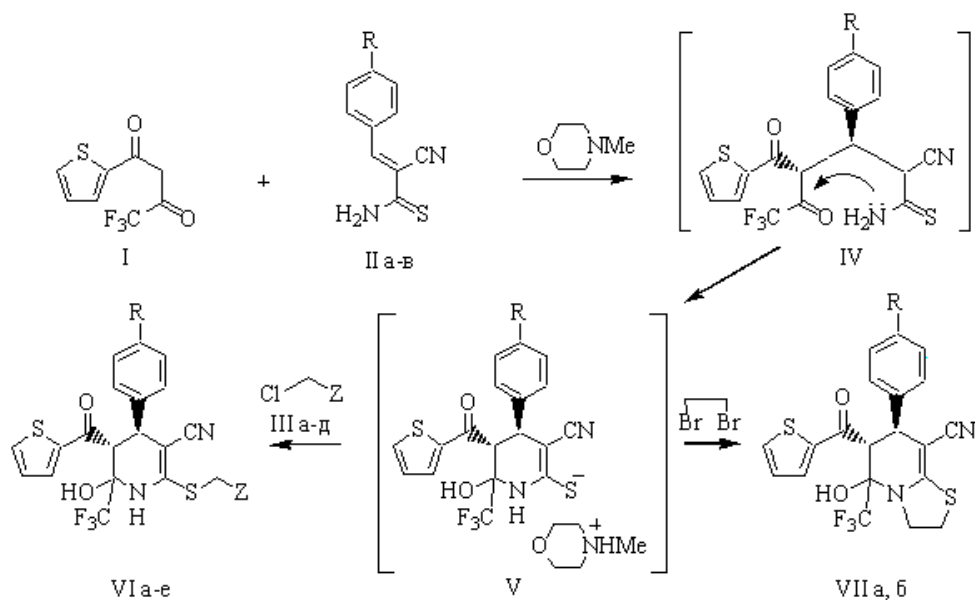
Развивая исследования по разработке новых методов синтеза производных пиридинхалькогенонов с трифторметильной группой, мы изучили конденсацию 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона (I) с арилметиленцианотиоацетамидами (II) и алкилгалогенидами (III) в этаноле при 20 °С в присутствии N-метилморфолина. Найдено, что данное взаимодействие, в ходе которого возможно возникновение аддуктов Михаэля (IV) и солей (V), приводит к образованию 4,5-транс-2-алкилтио-4-арил-6-гидрокси-5-теноил-6-трифторметил-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридинов (VI). Применение в этой реакции в качестве растворителя

ДМФА, а в качестве алкилирующего агента 1,2-дибромэтана позволяет получать замещенные 6,7-транс-7-арил-5-гидрокси-6-теноил-5-трифторметил-8-циано-2,3,4,5,6,7-гексагидротиазоло[3,2-а]-пиридины (VII).

Стереоселективность реакции закладывается, по-видимому, на стадии образования аддуктов Михаэля (IV), хемоселективно циклизующихся в замещенные тетрагидропиридин-2-тиолаты N-метилморфолина (V). Алкилирование последних соединениями III и 1,2-дибромэтаном протекает региоселективно с образованием тиоэфиров (VI) и тиазоло[3,2-а]пиридинов (VII) соответственно.

Спектральные характеристики подтверждают строение соединений VI и VII. Характерным для их ПМР-спектров является наличие сигналов протонов C⁴H и C⁵H тетрагидропиридинового ядра в виде дублетов с КССВ ³J в области 11.60—11.96 м.д. Сравнение этих констант с таковыми для изоструктурных аналогов [5—7] позволило сделать вывод о стереоселективном образовании продуктов VI и VII. Особенностью ПМР-спектров соединений VI является расщепление

© В.Д. Дяченко, 2006



II а: R=F; б: R=OH; в: R=Ph; III а: Z=CONH₂; б: Z=CO₂CH(Me)₂; в: Z=нафтил-1-карбамоил; г: Z=CO₂CH₂Ph; д: Z=Ph; VI а: R=F, Z=CONH₂; б: R=F, Z=CO₂CH(Me)₂; в: R=F, Z=CO₂CH₂Ph; г: R=F, Z=Ph; д: R=OH; Z=Ph; е: R=Ph; Z=нафтил-1-карбамоил; VII а: R=F; б: R=OH.

сигналов протонов группы SCH₂ на два дублета, что указывает на неэквивалентность этих протонов как результат отсутствия вращения алкильного заместителя вокруг связи S—CH₂. Причиной фиксации фрагмента SCH₂Z молекул VI может служить возникновение внутримолекулярной водородной связи. В ароматических 2-алкилтиопиридинах сигнал протонов группы SCH₂Z проявляется в виде синглета [8, 9].

Для масс-спектров соединений VI, VII характерно наличие пиков [M]⁺ низкой интенсивности, а также пиков максимальной интенсивности теноильного фрагмента. Пути фрагментации алкилтиопиридинов VI [10] и соответствие их "азотному правилу" [11] подтверждают строение синтезированных соединений.

Спектры ПМР синтезированных соединений записаны на приборе Gemini-200 (199.975 МГц) в ДМСО-*d*₆ (внутренний стандарт — Me₄Si). ИК-спектры зарегистрированы на спектрофотометре ИКС-40 в вазелиновом масле. Масс-спектры сняты на спектрометре Kratos MS-890 (70 эВ) с применением прямого ввода вещества в ионный источник. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент — смесь ацетон : гептан = 3:5, проявитель — пары иода.

4,5-транс-2-Алкилтио-4-арил-6-гидрокси-5-теноил-6-трифторметил-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридины (VI а-е). К раствору 2.2 г (10 ммоль)

теноилтрифторацетона (I) в 15 мл абсолютного этанола при 20 °С прибавляли 10 ммоль арилметилендицианотиоацетамида (II) и 1.1 мл (10 ммоль) N-метилморфолина, после чего перемешивали 2 ч. Затем к перемешиваемой реакционной смеси прибавляли 10 ммоль алкилхлорида (V) и оставляли на сутки при этой же температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и гексаном.

VI а. Выход 3.5 г (72 %), *T*_{пл} = 206—207 °С (из BuOH). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3212, 3318, 3455 (NH, OH, NH₂), 1687 (C=O), 2217 (C≡N). Спектр ПМР, δ, м.д., КССВ ³J, Гц: 3.55 д и 3.76 д (по 1H, SCH₂, ²J=15.06), 4.02 д (1H, C⁵H, J=11.60), 4.17 д (1H, C⁴H), 6.89 т (2H, H_{аром}, J=8.50), 7.00 т (1H, H_{аром}, J=4.36), 7.07 ш.с (1H, NH₂), 7.28 д.д (2H, H_{аром}, J=5.24), 7.68 м (2H, H_{аром} и NH₂), 7.76 д (1H, H_{аром}, J=5.16), 8.01 ш.с (1H, NH), 10.05 ш.с (1H, OH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн} %): 485 (3), [M]⁺, 467 (6) [M-H₂O]⁺, 447 (4), 427 (5), 374 (7), 356 (72), 339 (22), 327 (8), 311 (35), 299 (18), 284 (5), 262 (9), 245 (12), 222 (14), 111 (100) [теноил]⁺, 83 (9), 69 (7), 59 (8), 44 (6).

Найдено, %: С 49.28; Н 2.95; N 8.55. C₂₀H₁₅F₄N₃O₃S₂. Вычислено, %: С 49.48; Н 3.11; N 8.65.

VI б. Выход 4.2 г (81 %), *T*_{пл} = 96—100 °С (из BuOH). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3221, 3350 (NH, OH), 2188 (CN), 1670, 1722 (C=O). Спектр ПМР, δ, м.д., КССВ ³J, Гц: 1.31 д (6H, 2Me, J=6.20), 3.79

д (1H, SCH₂, ²J=15.72), 3.96 м (2H, C⁵H и SCH₂), 4.17 д (1H, C⁴H, J=11.41), 5.03 м (1H, OCH), 6.90 т (2H, H_{аром}, J=8.56), 7.00 т (1H, H_{аром}, J=4.00), 7.12 д (1H, H_{аром}, J=3.04), 7.27 м (2H, H_{аром}), 7.59 д (1H, H_{аром}, J=3.95), 7.90 ш.с (1H, NH), 8.12 ш.с (1H, OH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 528 (4), [M]⁺, 510 (6) [M-H₂O]⁺, 399 (52), 377 (6), 357 (29), 327 (8), 311 (30), 247 (12), 111 (100) [теноил]⁺, 83 (10), 69 (13), 43 (38).

Найдено, %: С 52.14; Н 3.69; N 5.22. C₂₃H₂₀F₄N₂O₄S₂. Вычислено, %: С 52.27; Н 3.81; N 5.30.

VI в. Выход 4.15 г (72 %), T_{пл}=82—85 °С (из BuOH). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3245, 3374 (NH, OH), 2202 (CN), 1685, 1717 (C=O). Спектр ПМР, δ, м.д., КССВ ³J, Гц: 3.89–4.19 м (4H, C⁵H, C⁴H и SCH₂), 5.21 с (2H, OCH₂), 6.89 т (2H, H_{аром}, J=8.68), 7.00 т (1H, H_{аром}, J=4.30), 7.20 д (1H, H_{аром}, J=3.21), 7.24 т (2H, H_{аром}, J=5.16), 7.32–7.40 м (4H, H_{аром}), 7.56 д.д (1H, H_{аром}, J=4.22), 7.74 д (1H, H_{аром}, J=4.82), 7.90 ш.с (1H, NH), 8.17 ш.с (1H, OH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 576 (4), [M]⁺, 558 (3) [M-H₂O]⁺, 447 (19), 357 (5), 299 (8), 271 (7), 153 (10), 111 (95) [теноил]⁺, 91 (100), 77 (6), 65 (9), 39 (5).

Найдено, %: С 56.18; Н 3.29; N 4.77. C₂₇H₂₀F₄N₂O₄S₂. Вычислено, %: С 56.24; Н 3.50; N 4.86.

VI г. Выход 4.8 г (93 %), T_{пл}=163—164 °С (из BuOH). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3291–3384 (NH, OH), 2221 (CN), 1670, 1709 (C=O). Спектр ПМР, δ, м.д., КССВ ³J, Гц: 3.57 д (1H, C⁵H, J=11.42), 4.09 д (1H, C⁴H), 4.18 д и 4.38 д (по 1H, SCH₂, ²J=12.86), 6.65–7.11 м (6H, H_{аром}), 7.39 м (6H, H_{аром}), 7.75 ш.с (1H, NH), 8.21 ш.с (1H, OH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 518 (7), 389 (95), 297 (5), 171 (4), 111 (58), 91 (100), 77 (6), 57 (4), 44 (6).

Найдено, %: С 57.86; Н 3.39; N 5.28. C₂₅H₁₈F₄N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 57.91; Н 3.50; N 5.40.

VI д. Выход 3.6 г (70 %), T_{пл}=194—195 °С (из EtOH). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3315, 3390, 3471 (NH, OH), 2210 (CN), 1684, 1714 (C=O). Спектр ПМР, δ, м.д., КССВ ³J, Гц: 3.52 д (1H, C⁵H, J=11.96), 3.95 д (1H, C⁴H), 4.16 д и 4.34 д (по 1H, SCH₂, ²J 12.74), 6.45 д и 6.64 д (по 2H, C₆H₂, J=8.36), 6.70 ш.с (1H, OH), 6.99 т (1H, H_{аром}, J=4.00), 7.11–7.44 м (6H, H_{аром}), 7.71 д (1H, H_{аром}, J=4.84), 7.92 ш.с (1H, NH), 8.89 ш.с (1H, OH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 518 (4), [M+2]⁺, 517 (9), [M+1]⁺, 516 (38) [M]⁺, 387 (68), 293 (4), 277 (5), 153 (6), 111 (59) [теноил]⁺, 91 (100), 77 (6), 65 (14), 51 (6), 39 (8).

Найдено, %: С 57.95; Н 3.60; N 5.28. C₂₅H₁₉F₃N₂O₃S₂. Вычислено, %: С 58.13; Н 3.71; N 5.42.

VI е. Выход 5.0 г (74 %), T_{пл}=220—221 °С (из AcOH). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3313, 3366, (NH, OH), 2219 (CN), 1711 (C=O), 1677 (CONH). Спектр ПМР, δ, м.д., КССВ ³J, Гц: 4.01–4.17 м (3H, SCH₂ и C⁵H), 4.27 д (1H, C⁴H, J=11.86), 6.95 т (1H, H_{аром}, J=4.48), 7.12 ш.с (1H, OH), 7.21–7.60 м (11H, H_{аром}), 7.65 д (1H, H_{аром}, J=5.18), 7.74 д (1H, H_{аром}, J=5.28), 7.80 д (1H, H_{аром}, J=7.46), 7.88 м (1H, H_{аром}), 8.15 д (1H, H_{аром}, J=7.48), 9.41 ш.с (1H, NH), 10.26 ш.с (1H, CONH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): [M]⁺ отсутствует, 526 (4) [M-аминонафталин]⁺, 386 (7), 361 (9), 290 (18), 230 (100), 169 (10), 153 (37) [бифенил]⁺, 143 (52) [аминонафталин]⁺, 127 (11), 111 (62) [теноил]⁺, 89 (7), 77 (9) [Ph]⁺, 69 (48), 57 (5), 39 (18).

Найдено, %: С 64.45; Н 3.82; N 6.14. C₃₆H₂₆F₃N₃O₃S₂. Вычислено, %: С 64.56; Н 3.91; N 6.27.

6,7-транс-5-Гидрокси-6-теноил-5-трифторметил-7-(4-фторфенил)-8-циано-2,3,4,5,6,7-гексагидротиазоло[2,3-а]пиридин (VII а). К раствору 2.2 г (10 ммоль) теноилтрифторацетона (I) в 10 мл ДМФА при 20 °С прибавляли 2.1 г (10 ммоль) 4-фторбензилиденцианотиоацетамида (II а) и 1.1 мл (10 ммоль) N-метилморфолина, после чего перемешивали 1 ч. Затем к реакционной смеси прибавляли 0.9 мл (10 ммоль) 1,2-дибромэтана, перемешивали 0.5 ч, прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10 %-го водного раствора КОН и оставляли при комнатной температуре на сутки. Далее реакционную смесь разбавляли равным объемом воды и отфильтровывали образовавшийся осадок. Промывали водой, этанолом и гексаном. Выход 2.9 г (64 %), T_{пл}=214—218 °С (из BuOH). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3155–3314, (NH, OH), 2198 (CN), 1704 (C=O). Спектр ПМР, δ, м.д., КССВ ³J, Гц: 3.37 м (3H, C⁵H и NCH₂), 3.91 т (2H, SCH₂, J=4.38), 4.22 д (1H, C⁴H, J=11.79), 6.83–7.29 м (2H, H_{аром}), 7.47–7.68 м (5H, H_{аром}), 7.94 ш.с (1H, NH), 8.35 ш.с (1H, OH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 456 (8) [M+2]⁺, 455 (14) [M+1]⁺, 454 (56) [M]⁺, 453 (4) [M-1]⁺, 437 (3) [M+1-H₂O]⁺, 343 (19), 325 (88), 273 (10), 231 (24), 153 (25), 111 (100) [теноил]⁺, 69 (23), 59 (8), 39 (15).

Найдено, %: С 52.70; Н 2.94; N 6.02. C₂₀H₁₄F₄N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 52.86; Н 3.11; N 6.16.

6,7-транс-5-Гидрокси-7-(4-гидроксифенил)-6-теноил-5-трифторметил-8-циано-2,3,4,5,6,7-гексагидротиазоло[2,3-а]пиридин (VII б) получен ана-

логично соединению VII а при использовании 4-гидроксибензилиденцианотиоацетамида (II б) вместо 4-фторбензилиден-цианотиоацетамида (II а). Выход 3.1 г (68 %), $T_{пл} = 163—165^{\circ}\text{C}$ (из AcOH). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2204–3388 (NH, OH), 2204 (CN), 1710 (C=O). Спектр ПМР, δ , м.д., КССВ 3J , Гц: 3.07 т (2H, NCH_2 , $J=4.42$), 3.44 т (2H, SCH_2), 3.87 д (1H, C^5H , $J=11.86$), 4.06 д (1H, C^4H), 6.51 д и 6.99 д (по 2H, C_6H_4 , $J=8.26$), 7.10 д,д (1H, C^4H тиофена, $J=5.12$), 7.56 д (1H, C^3H тиофена, $J=4.11$), 7.71 д (1H, C^5H тиофена, $J=4.84$), 8.23 ш.с (1H, NH), 9.00 ш.с (1H, OH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 453 (8) $[\text{M}]^+$, 435 (6) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 407 (10) 373 (5), 357 (13), 337 (8), 297 (26), 249 (21), 229 (28), 222 (25), 188 (10), 170 (36), 153 (31), 142 (14), 111 (100) $[\text{теноил}]^+$, 89 (15), 77 (12), 69 (45), 63 (18), 45 (20), 39 (31).

Найдено, %: С 52.94; Н 3.20; N 6.14. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: С 53.09; Н 3.34; N 6.19.

РЕЗЮМЕ. Взаємодію арилметиліденціанотіоацетамідів з 1-(2-теноїл)-3,3,3-трифторацетоном та алкілгалогенідами синтезовано 4,5-транс-2-алкілтіо-4-арил-6-гідрокси-5-теноїл-6-трифторметил-3-ціано-1,4,5,6-тетрагідропіридини.

SUMMARY. Interaction of arylmethylenecyanothioacetamides with 1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoroacetone and

alkyl halides obtained of 4,5-trans-2-alkylthio-4-aryl-3-cyano-6-hydroxy-5-thenoyl-6-trifluoromethyl-1,4,5,6-tetrahydropyridines.

1. Ягупольский Л.М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. -Киев.: Наук. думка, 1989.
2. Якунин Я.Ю., Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // Химия гетероцикл. соединений. -2000. -№ 12. -С. 1667—1673.
3. Якунин Я.Ю., Дяченко В.Д., Русанов Э.Б. и др. // Там же. -2001. -№ 2. -С. 224—228.
4. Литвинов В. П., Дяченко В. Д. // Докл. АН (Россия). -1997. -352, № 5. -С. 636—640.
5. Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д., Чернега А.Н. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2001. -№ 10. -С. 1324—1331.
6. Шестопалов А.М., Шаранин Ю.А., Промоненков В.К. // Там же. -1990. -№ 3. -С. 370—375.
7. Шестопалов А.М., Родиновская Л.А., Литвинов В.П. и др. // Докл. АН (Россия). -1990. -314, № 4. -С. 970—975.
8. Дяченко В.Д., Ткачев Р.П. // Журн. орган. химии. -2003. -39, вып. 8. -С. 1245—1250.
9. Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // Там же. -1998. -34, вып. 4. -С. 592—598.
10. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. // Масс-спектрометрия органических соединений. -М.: Химия, 1986.
11. Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И. и др. // Основы масс-спектрологии органических соединений. -М.: МАИК "Наука"/ Интерпериодика, 2001.

Луганский национальный педагогический университет им. Тараса Шевченко

Поступила 10.03.2004

УДК 541.183.2.678

Т.А. Терещенко, А.В. Шевчук, Э.Г. Привалко, В.В. Шевченко

ЗОЛЬ–ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОРГАНО-СИЛИКАТНЫХ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОУРЕТАНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Синтезированы олигоуретановые прекурсоры на основе карбофункциональных кремнийсодержащих олигодиолов и олигооксипропиленгликоля, содержащих концевые триэтоксисилильные или гидроксиметильные группы. С использованием золь–гель технологий на основе этих прекурсоров получены органо-силикатные гибридные композиты и исследовано влияние ряда факторов на их структуру и свойства.

Органо-силикатные гибридные композиты (ОСК) являются материалами нового поколения, сочетающими преимущества органических полимеров и неорганических материалов. Применение золь–гель технологий для синтеза ОСК позволяет получать гибридные материалы высокой степени чистоты, характеризующиеся сочетанием органической и неорганической фаз на молекулярном уровне вследствие их ковалентного и/или физического связывания. Для этой цели используют различные полимеры — полиакриловую кислоту, полиимиды, полиоксазолины, поливинилпирролидон, поливинилацетат, полиметилметакрилат, поливинилиденфторид, полидиметилсилоксаны, полиуретаны и др. [1–6]. Среди многообразия полимеров, потенциально способных как к сильным межмолекулярным взаимодействиям, так и к образованию ковалентных связей с силикатной фазой, особенно перспективными являются полиуретаны. Их применение позволяет в широких пределах варьировать свойства органической фазы, изменяя химическую природу составляющих гибких и жестких блоков. В частности, представляет интерес использование в качестве гибкого блока карбофункциональных кремнийсодержащих олигомеров. Однако работы в области синтеза и свойств ОСК на основе олигосилоксануретанов ограничены системами, содержащими незначительное ($\leq 3\%$) количество силикатной фазы [7]. Следует отметить, что в настоящее время для введения кремнийорганических олигомеров в ОСК с варьируемым содержанием силикатной фазы [4–6] наиболее часто используют α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны.

Цель настоящей работы — синтез олигоуретановых прекурсоров на основе карбофункцио-

нальных олигосилоксандиолов либо олигооксипропиленгликоля, отличающихся типом концевых групп, а также золь–гель синтез и исследование влияния ряда факторов на структуру и свойства ОСК на их основе.

В качестве исходных веществ для синтезов были использованы олигооксипропиленгликоль (ОПГ, $M_n=1000$ г/моль), α,ω -бис(гидроксиметил)-олигодиметилсилоксаны (ГМДС, $M_n=300, 500, 830, 1360$ г/моль), полученные методом анионной теломеризации октаметилциклотетрасилоксана [8], 2,4-толуилendiизоцианат (2,4-ТДИ, $t_{кип}=121$ °C/10 мм рт.ст), γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9, $t_{кип}=76$ °C/5 мм рт.ст), тетраэтоксисилан (ТЭОС, $t_{кип}=78$ °C/22 мм рт.ст). В качестве растворителя использован безводный диоксан.

Исследование продуктов осуществляли методами инфракрасной спектроскопии (ИКС), физико-механических испытаний и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для ряда образцов ОСК было определено содержание гелефракции. Исследованиям подвергали образцы ОСК, выдержанные в течение 14 дней. Анализ методом ИКС осуществляли на спектрометре UR-20 в области поглощения $600\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ при 20 ± 1 °C. Образцы готовили в виде таблеток с KBr либо в виде пленок. Пленочные образцы были исследованы с помощью метода многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с использованием кристалла KRS-5 с кратностью отражения $n=4$. Исследования методом ДСК осуществляли с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСК-Д при скорости нагревания образцов 2 К/мин в интервале температур 150—475 К. Относительная погрешность измерений составляет $\pm 3\%$. Для определения со-

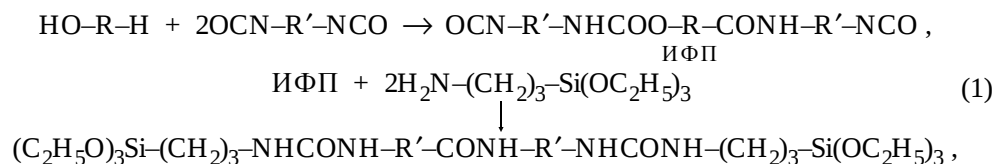
© Т.А. Терещенко, А.В. Шевчук, Э.Г. Привалко, В.В. Шевченко, 2006

держания гель-фракции в ОСК использовали диоксан и диметилформамид.

Для полученных ОСК введена номенклатура: олигоуретан—(X)—Y, где указаны тип олигоуретанового прекурсора; (X) — значение M_n для ГМДС; Y — содержание ТЭОС, % от суммарной массы (олигоуретан + ТЭОС).

Нами были разработаны методы синтеза олигоуретановых золь-гель прекурсоров, содержащих гибкие олигоэфирные либо олигодиметилсилоксановые фрагменты и различные концевые группы — триэтоксисилильные либо гидроксиметильные, обладающие различной способностью к связыванию с силикатной фазой в условиях низкотемпературного (30 °C) золь-гель процесса.

Синтез олигоуретановых прекурсоров с концевыми триэтоксисилильными группами, осуществляли по предполимерному способу в соответствии со схемой:



где R = $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$, $n=18$ — прекурсор серии ОУМ; R = $\{\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}$; $y=2,4, 10, 16$ — прекурсоры серии КОУМ; R' = $= 2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$.

На первой стадии взаимодействием ОПГ либо ГМДС с двукратным мольным избытком 2,4-ТДИ в массе были получены изоцианатные форполимеры (ИФП), которые на второй стадии обрабатывали АГМ-9 при соотношении NCO : NH₂ = 1:1 при 30 °C в диоксане. ИФП и прекурсоры на основе ОПГ, представляющие собой прозрачные бесцветные продукты, были охарактеризованы методами функционального анализа (ИФП) и ИКС. Характеристическими для данных продуктов являются полосы валентных колебаний карбонильной группы в мочевином (1680—1660 см⁻¹) и в уретановом звеньях (1735 см⁻¹). Ряд характеристик прекурсоров приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристики гибридных прекурсоров с концевыми триэтоксисилильными группами

Тип прекурсора*	Содержание NCO-групп в исходном ИФП, % мас.		M_n прекурсора, г/моль	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
ОУМ	5.96	6.23	1851	1790
КОУМ-300	11.92	12.63	1145	1090
КОУМ-830	6.73	6.96	1690	1620
КОУМ-1360	4.70	4.92	2230	2150

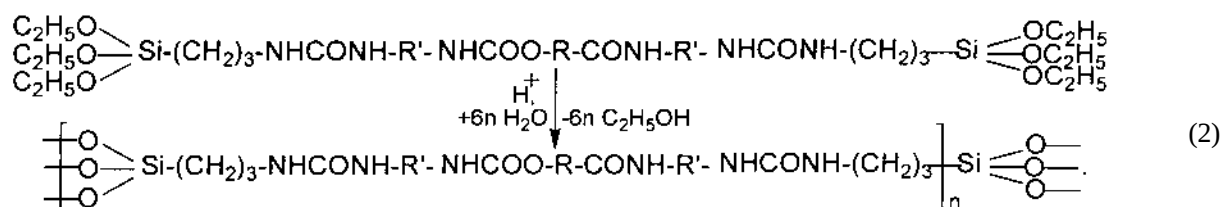
* Для КОУМ указаны значения M_n исходных ГМДС.

ИФП на основе ГМДС, представляющие собой продукты белого цвета различной вязкости, были охарактеризованы методом функционального анализа. Прекурсоры на их основе — прозрачные продукты желтого цвета — были охарактеризованы методом ИКС. ИК-спектры содержат ха-

рактеристические полосы валентных колебаний связей Si(CH₃)₂ (1260 см⁻¹), Si—O—Si (1100—1000 см⁻¹), в этом же интервале длин волн находится полоса валентных колебаний Si—O—C-связей (1120—1080 см⁻¹). Идентифицированы также полосы валентных колебаний карбонильной группы в мочевином (1680—1660 см⁻¹) и в уретановом (1735 см⁻¹) звеньях. Ряд характеристик прекурсоров приведен в табл. 1.

Полученные прекурсоры вводили в золь-гель процесс по реакциям гомополимеризации (2) либо сополимеризации (3). При гомополимеризации образование ОСК происходит вследствие гидролиза-соконденсации молекул прекурсора (схема (2)).

Формирующаяся силикатная фаза имеет эмпирическую формулу (SiO_{1.5})_n. В процессах сополимеризации для формирования ОСК использовали олигомерный прекурсор и ТЭОС (схема (3)).



Т а б л и ц а 3

Теплофизические характеристики ОСК

Номенклатура ОСК	Стеклование, К		$\Delta C_{p1}/\Delta C_{p2}$, Дж/(г·К)	Номенклатура ОСК	Стеклование, К		$\Delta C_{p1}/\Delta C_{p2}$, Дж/(г·К)
	T_{g1}/T_{g2}	$\Delta T_1/\Delta T_2$			T_{g1}/T_{g2}	$\Delta T_1/\Delta T_2$	
ОУС-0	259 / —	20 / —	0.33 / —	КОУД-(830)-50*	300 / 390	20 / 36	0.21 / 0.22
ОУС-5	255 / —	28 / —	0.34 / —	КОУС-(830)-0	264 / —	20 / —	0.28 / —
ОУС-15	255 / —	32 / —	0.30 / —	КОУС-(830)-30	370 / —	28 / —	0.27 / —
ОУС-50	309 / 378	32 / 40	0.23 / 0.20	КОУС-(830)-50	385 / —	38 / —	0.25 / —
КОУД-(300)-30	278 / —	28 / —	0.50 / —	КОУС-(830)-50*	361 / 400	24 / 24	0.13 / 0.20
КОУД-(300)-50	285 / 376	36 / 38	0.38 / 0.22	ГМДС-300	166 / —	8 / —	0.66 / —
КОУД-(300)-50*	371 / —	36 / —	0.28 / —	ГМДС-830	155 / —	10 / —	0.52 / —
КОУД-(830)-50	287 / 390	24 / 32	0.31 / 0.26	ОПГ-1000**	205 / —	6 / —	—

* Образцы после дополнительной термообработки при 150 °С; ** литературные данные [11].

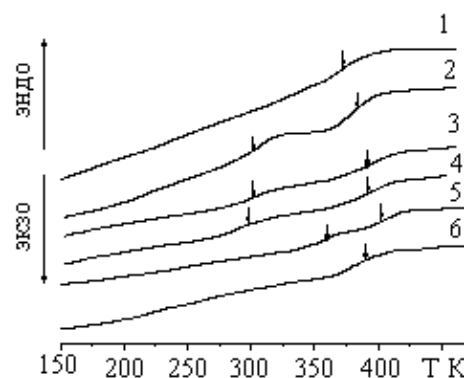
ти ΔC_p наблюдаются при температурах, значительно превышающих температуры интервала стеклования индивидуальных ОПГ либо ГМДС. Известно, что введение уретановых звеньев в олигоэфиры [11] либо в олигосилоксаны [12] не приводит к столь существенному повышению температуры стеклования. Следовательно, результаты ДСК свидетельствуют о встраивании олигоуретановых прекурсоров в сетчатые структуры.

Как следует из табличных данных, в исследуемых образцах, независимо от природы гибкой фазы, с увеличением количества силикатной фазы возрастают температуры стеклования T_{g1} и уменьшаются значения ΔC_{p1} , что указывает на ограничение подвижности гибкой фазы. При введении 50 % ТЭОС в ОСК на основе ОУМ и КОУД на кривых ДСК наблюдается появление второго скачка теплоемкости, природа которого рассмотрена ниже.

Введение малых количеств силикатной фазы (5 и 15 % ТЭОС) в ОСК на основе ОУМ приводит к некоторому снижению T_g . Указанные количества ТЭОС недостаточны для формирования непрерывной силикатной сетки, и снижение T_g объясняется пластифицирующим действием низкомолекулярных производных ТЭОС [13]. С увеличением количества ТЭОС формирующаяся силикатная сетка уменьшает подвижность гибких фрагментов, что приводит к увеличению T_g . Значительное ограничение подвижности гибкой фазы наблюдается при введении 50 % ТЭОС; при введении 70 % ТЭОС в ОСК скачок теплоемкости в исследуемом температурном интервале не наблюдается.

Следует отметить, что значения T_g ОСК на

основе олигосилоксануретановых прекурсоров независимо от типа концевых групп существенно превышают данные значения для исходных ГМДС. Вероятно, в системах на основе КОУД в результате термообработки при 80 °С в соответствии с формулой (5) происходит формирование ковалентных связей между фазами. В то же время для данных ОСК наблюдается различный характер зависимости теплофизических характеристик от параметров термообработки. Как видно из сравнения кривых температурной зависимости, ΔC_p образцов КОУМ-(830)-50 и КОУМ-(830)-50* (рисунк), дополнительная термообработка образца КОУМ-(830)-50 при 150 °С приводит к появлению двух скачков теплоемкости, что указывает на увеличение степени микрогетерогенности образца. Очевидно, причиной этого является частичная



Кривые температурной зависимости ΔC_p для ОСК на основе олигосилоксануретанов: 1 — КОУД-(300)-50*; 2 — КОУД-(300)-50; 3 — КОУД-(830)-50*; 4 — КОУД-(830)-50; 5 — КОУМ-(830)-50*; 6 — КОУМ-(830)-50.

сегрегация силикатной фазы вследствие углубления процессов формирования внутрифазных SiO–Si–связей.

Образцы на основе КОУД отличаются от образцов на основе КОУМ наличием гидроксиметильных групп. Дополнительная термообработка при 150 °С КОУД-(830)-50, характеризующегося наличием двух скачков теплоемкости (рисунок) и исходным содержанием гидроксиметильных групп ~3.4 % мас., приводит к уменьшению интервала между значениями T_{g1} и T_{g2} на 13 К (табл. 3, КОУД-(830)-50 и КОУД-(830)-50*).

В то же время аналогичная термообработка КОУД-(300)-50, характеризующегося наличием двух скачков теплоемкости и большим исходным содержанием гидроксиметильных групп (~8.0 % мас.), приводит к появлению на кривой ДСК одного скачка теплоемкости (рисунок, КОУД-(300)-50 и КОУД-(300)-50*). Следовательно, дополнительная термообработка ОСК на основе КОУД при 150 °С приводит к уменьшению их микрогетерогенности, что может быть обусловлено формированием Si–O–C-связей в соответствии с формулой (5). Полученные данные указывают на формирование в ОСК на основе КОУД в интервале температур 80–150 °С межфазных Si–O–C-связей в соответствии с формулой (5), а также на развитие этих процессов с повышением температуры.

Как известно, в структуре ОСК наряду с фазой, обогащенной органическим полимером, имеются аморфные силикатные кластеры, релаксация которых, согласно данным [14], наблюдается при температурах более 600 К, что в данном случае затрудняет их идентификацию методом ДСК. Наряду с этим следует отметить, что согласно известной модели [1] в структуре ОСК в составе силикатных доменов наряду с высококонденсированными силикатными кластерами содержатся частично конденсированные [силоксановые] кластеры. Как следует из данных табл. 4, ряд образцов характеризуется наличием двух температур стеклования и значения T_{g2} незначительно зависят от природы гибкой фазы (сравн. ОУМ-50, КОУД-(300)-50, КОУД-(830)-50). Можно предположить, что в данной области наблюдается стеклование частично конденсированных силоксановых кластеров, связанных с уретановыми либо уретаномочевинными звеньями органической фазы, однако данное предположение нуждается в дополнительных исследованиях.

Результаты определения предела прочности при

Т а б л и ц а 4

Физико-механические характеристики образцов ОСК

Номенклатура ОСК	σ , МПа	ϵ , %	Номенклатура ОСК	σ , МПа	ϵ , %
ОУМ-0	6.1	110	КОУД-(300)-30	0.6	64
ОУМ-30	17.3	37	КОУД-(300)-50	3.7	35
ОУМ-30*	29.4	18	КОУД-(300)-50*	35.7	7
ОУМ-50	45.6	11	КОУД-(500)-30	0.7	67
КОУМ-(830)-0	2.9	87	КОУД-(500)-30*	1.2	61
КОУМ-(830)-20	3.6	65	КОУД-(500)-50	1.8	42
КОУМ-(830)-50	4.2	51	КОУД-(500)-50*	16.2	24
КОУМ-(830)-50*	5.8	27	КОУД-(830)-20	0.4	62
КОУМ-(1360)-0	1.8	125	КОУД-(830)-50	1.1	43
КОУМ-(1360)-30	3.4	67	КОУД-(830)-50*	2.6	26

* Образцы после дополнительной термообработки при 150 °С.

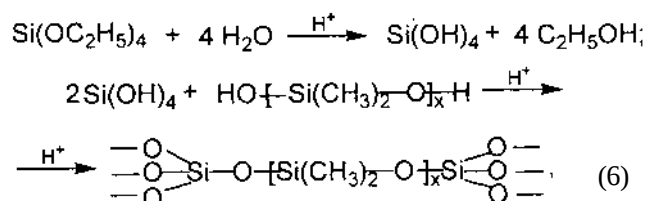
растяжении (σ) и относительного удлинения при разрыве (ϵ) ряда ОСК представлены в табл. 4. Для образцов ОУМ-70, КОУМ-(300)-0, КОУМ-(300)-20, КОУМ-(300)-50, КОУД-(300)-70 вследствие их хрупкости указанные характеристики не были определены.

Общей закономерностью для всех серий образцов является повышение значений σ и уменьшение значений ϵ с увеличением содержания силикатной фазы. Введение 50 % ТЭОС приводит к существенному снижению значений ϵ , что в соответствии с данными работы [1], а также с результатами ДСК может указывать на инверсию фаз. Силикатная фаза с увеличением ее количества становится непрерывной, что проявляется в резком уменьшении значений ϵ и сопровождается значительной усадкой систем. Последнее характерно для образцов с содержанием ТЭОС 70 %, представляющих собой хрупкие стекла.

Большая прочность образцов на основе КОУМ-(830), в сравнении с образцами на основе КОУД-(830), свидетельствует о влиянии типа концевых групп прекурсоров на свойства ОСК. Образцы на основе КОУД характеризуются существенным повышением значений σ после дополнительной термообработки, что может быть обусловлено развитием как конденсационных процессов в силикатной фазе, так и процесса формирования межфазных Si–O–C связей в соответствии с формулой (5).

Как следует из данных табл. 4, ОСК, содержащие олигодиметилсилоксановые гибкие фрагменты, характеризуются низкими значениями σ , что

объясняется присущими полидиметилсилоксанам низкими механическими характеристиками. В то же время для синтезированных нами ОСК на основе КОУМ-1360 значения $\sigma \sim 3$ МПа достигаются введением 30 % ТЭОС (табл. 4), тогда как для ОСК на основе α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов, синтезированных авторами работы [4] по схеме (6), при близких степенях полимеризации олигосилоксанового фрагмента аналогичные значения σ достигаются при введении 60 % ТЭОС:



где $x=8, 24$.

Полученные результаты свидетельствуют об увеличении прочности при введении уретановых звеньев в ОСК на основе олигодиметилсилоксанов. Очевидно, это связано с усилением межмолекулярных взаимодействий в органической фазе за счет уретановых групп [11], а также с усилением межфазных взаимодействий за счет водородного связывания уретановых групп и силанольных групп силикатной фазы. Анализ ИК-спектров показал, что при формировании ОСК на основе КОУД наблюдается появление интенсивного плеча в низкочастотной области полосы амид-1 (1735 см^{-1}), что можно рассматривать как увеличение

числа водородносвязанных карбонильных групп вследствие образования водородных связей между органической и силикатной фазами [15].

В табл. 5 представлены выборочные результаты определения содержания гель-фракции (F) в образцах на основе КОУД. Для данных образцов значения F превышают теоретические значения, рассчитанные в предположении, что гель-фракция сформирована силикатной фазой, что также указывает на формирование в образцах на основе КОУД ковалентных связей в соответствии с формулой (5).

Таким образом, с применением золь-гель технологий получены ОСК на основе олигоуретановых прекурсоров. Установлено, что аналогично введению триэтоксисилильных групп введение гидроксиметильных групп в олигоуретановые прекурсоры в сочетании с определенным режимом термообработки позволяет получать ОСК с ковалентно связанными фазами. Введение различных концевых групп в олигоуретановые прекурсоры изменяет характер зависимости микроструктуры ОСК от параметров термообработки. Последнее обусловлено преимущественным развитием разных процессов — при повышении температуры: формированием Si–O–C-связей между фазами в системах с гидроксиметильными группами либо образованием Si–O–Si-связей внутри силикатной фазы в системах, не содержащих гидроксиметильные группы, что усиливает сегрегацию силикатной фазы. Увеличение количества силикатной фазы приводит к повышению прочности и жесткости, а также к усилению микрогетерогенности ОСК. Показано также, что введение уретановых звеньев в ОСК на основе олигодиметилсилоксанов позволяет повышать прочность систем при введении меньших количеств силикатной фазы.

Т а б л и ц а 5

Содержание гель-фракции в ОСК на основе КОУД

Номенклатура ОСК	Экстра- гент	Температура термо- обработки, $\pm 5^\circ \text{C}$	$F_{\text{теор}}^*$	$F_{\text{рассч}}$
			% мас.	
КОУД-(300)-30	ДМФА	80	11.0	12.6
	диоксан			13.1
КОУД-(300)-30	ДМФА	150	11.0	19.7
КОУД-(300)-50	ДМФА	80	22.4	28.1
	диоксан			35.2
КОУД-(300)-50	ДМФА	150	22.4	28.4
КОУД-(830)-50	ДМФА	80	22.4	26.6
	диоксан			31.9
КОУД-(830)-50	ДМФА	150	22.4	27.2

* Значения соответствуют содержанию SiO_2 -фазы при полной полимеризации ТЭОС.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано олигоуретанові прекурсорі на основі карбофункціональних кремній-вмісних олігодіолів і олігооксипропіленгліколю, які містять кінцеві триетоксисилільні або гідроксиметильні групи. Із застосуванням золь-гель технологій на основі цих прекурсорів отримано органо-силікатні гібридні композити і досліджено вплив ряду факторів на їх структуру і властивості.

SUMMARY. A number of oligourethane precursors on the base of the carbofunctional oligosiloxane diols or oligooxypropylenglycol with triethoxysilyl or hydroxymethyl end-groups was synthesized. Organic-silicate hybrid composites based on such precursors were synthesized through a sol-gel synthetic route. The

influence of several factors on the structure and properties of hybrid composites was identified.

1. Huang H.H., Wilkes G.L., Carlson J.G. // Polymer. -1989. -30, № 11. -P. 2001—2012.
2. Tsai M.H., Whang W.T. // Ibid. -2001. -42, № 9. -P. 4197—4207.
3. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // Вопросы химии и хим. технол. -2004. -№ 3. -С. 92—100.
4. Huang H.H., Orler B., Wilkes G.L. // Macromolecules. -1987. -20, № 6. -P. 1322—1330.
5. Sun C.-C., Mark J.E. // Polymer. -1989. -30, № 1. -P. 104—106.
6. Wilkes G.L., Orler B., Huang H.H. // Polymer Preprints. -1985. -26. -P. 300, 301.
7. Surivet F., Lam T.M., Pascault J.P., Mai C. / Macro-

molecules. -1992. -25. -P. 5742—5751.

8. Терещенко Т.А., Ласковенко Н.Н., Шевченко В.В. // Вопросы химии и хим. технол. -2004. -№ 2. -С. 110—115.
9. Matejka L., Dukh O., Kolarik J. // Polymer. -2001. -41, № 6. -P. 1449—1459.
10. Hsu J.G., Ciang I.L., Lo J.F. // J. Appl. Polym. Sci. -2000. -78, № 9. -P. 1179—1190.
11. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1979.
12. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Запунная К.В. Кремнийорганические полиуретаны. -Киев: Наук. думка, 1984.
13. Hsiue G.H., Liu Y.L., Liao H.H. // J. Polym. Sci.: P. A: Polym. Chem. -2001. -39, № 3. -P. 986—996.
14. Терещенко Т.А., Ласковенко Н.М. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 10. -С. 119—123.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 26.10.2004

УДК 541.64:678.66

С.В. Головань, В.Ф. Матюшов

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ОЛИГОАРИЛЭФИРКЕТОНЫ

Ацилированием по Фриделю–Крафтсу синтезированы ненасыщенные олигоарилэфиркетоны на основе малеинового ангидрида и дифенилового эфира. Строение олигомеров доказано методами ИК-спектроскопии и химического анализа. На их основе получены трехмерные сшитые полимеры термической полимеризацией по двойным связям и конденсацией с диамином.

Синтез полиарилэфиркетонов из реакционно-способных олигомеров находит все более широкое применение [1—3]. Получают такие олигоарилэфиркетоны (ОАЭК) двумя способами — по реакции нуклеофильного замещения, которая протекает при высокой температуре, и ацилированием по Фриделю–Крафтсу в мягких условиях. Второй метод является более перспективным, так как позволяет синтезировать олигомеры с высокорекционноспособными группами.

В настоящей работе исследовано получение ненасыщенных ОАЭК поликонденсацией дифенилового эфира (ДФЭ) с малеиновым ангидридом (МА) в присутствии безводного хлористого алюминия в хлорсодержащих углеводородах.

МА и ДФЭ очищали перегонкой в вакууме, а безводный хлористый алюминий — возгонкой. В качестве хлорсодержащих растворителей использовали хлороформ и хлористый метилен, которые сушили над хлористым кальцием с последующей перегонкой.

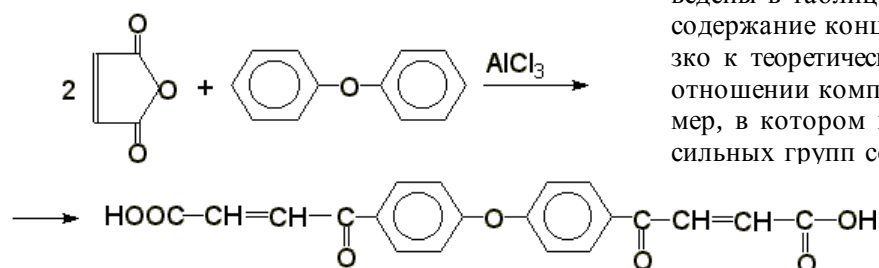
Исходные компоненты растворяли при комнатной температуре в растворителе и в раствор небольшими порциями добавляли AlCl_3 . Реакционную смесь выдерживали при температуре 20—50 °С в течение 6—8 ч, после чего отгоняли растворитель. Полученный осадок обрабатывали 0.1 н. раствором HCl , нагревали до температуры 80—90 °С и выдерживали в течение 3 ч для разрушения комплекса олигомера с AlCl_3 . Полученный продукт промывали горячей дистиллированной водой и сушили до постоянного веса.

Строение полученных олигомеров подтверждали химическим, элементным анализами и ИК-спектроскопией. Содержание концевых карбоксильных групп в олигомерах определяли потенциометрическим титрованием. ИК-спектры продуктов реакции регистрировали на спектрометре IR75, скорость сканирования — 64 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с KBr . Гель-фракцию сшитых полимеров определяли выдержкой образцов в концентрированной H_2SO_4 в течение трех

© С.В. Головань, В.Ф. Матюшов, 2006

суток с последующим отмыванием в дистиллированной воде и сушкой до постоянного веса.

Теплофизические свойства олигомеров изучали методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2М со скоростью нагрева 2 К/мин. Термостойкость полимеров исследовали методом термогравиметрического термического анализа на дериватографе Паулик–Паулик–Эрдеи МОМ (Венгрия) в температурном диапазоне 20–600 °С со скоростью сканирования 5 °С/мин. Ранее [4] была описана реакция малеинового ангидрида с дифениловым эфиром при мольном соотношении компонентов 1:1. Синтез проводили в сероуглероде, получена β-(4-феноксibenзоил)акриловая кислота с низким выходом. Нами была исследована реакция взаимодействия МА с ДФЭ в присутствии $AlCl_3$ при мольном соотношении компонентов 2:1:2.6 соответственно. Синтез проводили в хлороформе при концентрации мономеров 15 % мас. при температуре реакционной смеси от 0 до 50 °С в течение 6 ч. Установлено, что при 0 °С реакция практически не идет. Повышение температуры реакционной смеси до 50 °С приводит к получению дизамещенного продукта с выходом до 80 % с температурой плавления 84 °С согласно уравнению:



Содержание концевых карбоксильных групп в 4,4'-бис[3-(кротоноил)-4-он]дифенилоксиде составляет 21.9 % (расчетное значение — 23.3 %). Строение продукта подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Найдено, %: С 65.77, Н 3.77; вычислено, %: С 65.58, Н 3.85.

В ИК-спектре (рис. 1) дикарбоновой кислоты наблюдаются следующие характеристические полосы: 3100 cm^{-1} (–CH=CH–); 2800–3000 cm^{-1} (ОН-карбоксила); 1720 cm^{-1} (карбоксильная); 1680 cm^{-1} (кетогруппа); 1600, 1500, 860 cm^{-1} (бензольное кольцо); 1250 cm^{-1} (простая эфирная).

Известно, что в реакциях Фриделя–Крафтса можно использовать не только хлорангидриды карбоновых кислот, но и сами кислоты [5]. В этом случае применяют избыток хлористого алюминия для превращения карбоксильных групп в хлоран-

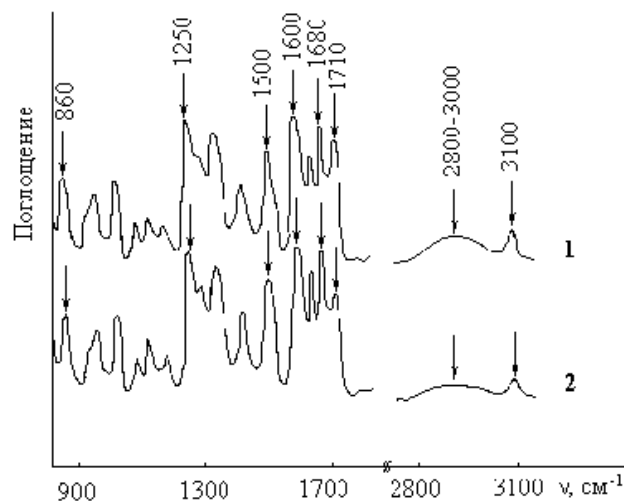


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — 4,4'-бис[3-(кротоноил)-4-он]дифенилоксид; 2 — ОКН-3.

гидридные. В настоящей работе для синтеза ненасыщенных олигоарилэфиркетонов взаимодействием МА с ДФЭ в реакционную смесь вводили избыток $AlCl_3$ (3.6 моль $AlCl_3$ на 1 моль МА).

Свойства синтезированных олигомеров при различном мольном соотношении МА и ДФЭ приведены в таблице. Как видно, в ОКН-1 и ОКН-2 содержание концевых карбоксильных групп близко к теоретическим значениям. При мольном соотношении компонентов 1:1 синтезирован олигомер, в котором концентрация концевых карбоксильных групп составляет 3 %. По концентрации карбоксильных групп в полученном продукте было рассчитано, что его молекулярная масса составляет около 1800, что соответствует степени поликонденсации $n=8$. При избытке дифенилового эфира (ОКН-4) была сделана попытка синтезировать олигомер с концевыми оксифенильными группами, однако в полу-

Свойства синтезированных олигомеров

Соотношение МА : ДФЭ	Концентрация концевых –COOH групп		Выход, %	$\eta_{пр}$, м ³ /кг
	Вычис- лено	Найде- но		
3:2 (ОКН-1)	14.6	12.2	75	0.006
5:4 (ОКН-2)	8.1	6.5	77	0.012
1:1 (ОКН-3)	—	3.0	74	0.024
4:5 (ОКН-4)	—	1.2	73	0.011

ченном продукте остаточная концентрация карбоксильных групп составляет 1.2 %. Полученные данные свидетельствуют о том, что реакция не доходит до высокой степени превращения. По-видимому, это связано с тем, что образующийся комплекс олигомера с хлористым алюминием выпадает в осадок.

Структура синтезированных ненасыщенных олигомеров подтверждена данными ИК-спектрокопии (рис. 1). В ИК-спектрах олигомеров наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1710 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ малеината) по сравнению с модельным дизаменным продуктом и увеличение интенсивности полосы 1680 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ образующегося олигоарилэфиркетона). Синтезированные ОКН представляют собой порошки, растворимые в ДМФА и N-метилпирролидоне.

Исследование теплофизических свойств ОКН показало, что после синтеза они являются аморфными соединениями, что подтверждается кривыми зависимости теплоемкости от температуры (рис. 2, а). Как видно, на всех диаграммах у олигоарилэфиркетониров наблюдаются только переходы второго рода, соответствующие расстекловыванию. Интервал стеклования ОКН-1 со степенью поликонденсации находится в области $60\text{—}90^\circ\text{C}$. При увеличении степени поликонденсации олигомеров интервал стеклования расширяется.

После выдержки в течение двух месяцев повторное исследование ОКН показало, что в олигоарилэфиркетонах происходит выделение кристаллической фазы. На рис. 2, б представлены термограммы ДСК олигоарилэфиркетониров (в виде порошков). На кривых появляется размытый переход первого рода, указывающий на появление

кристаллической фазы. Температура плавления кристаллической фазы олигомеров зависит от степени поликонденсации олигомеров и возрастает от 84 до 137°C , при этом наблюдается снижение температуры стеклования аморфной фазы на 10°C . Из приведенных данных можно сделать вывод, что изучаемые олигомеры являются медленно кристаллизующимися продуктами.

Синтезированные реакционноспособные олигомеры могут быть превращены в полимеры за счет реакции по двойным связям. Возможны два направления превращения их в сшитые полимеры — реакция термической полимеризации с раскрытием двойной связи и поликонденсация с ароматическими диаминами. В работе был исследован олигомер ОКН-3.

Термическую полимеризацию проводили в расплаве при повышении температуры от 200 до 250°C в течение 7 ч. Степень завершенности реакции определяли по исчезновению полосы 3100 см^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}-$). Найдено, что через 5 ч выдержки реакционной массы при температуре 200°C конверсия реакционных групп составляет 60 % и в дальнейшем практически не изменяется. Повышение температуры термообработки образца до 250°C и выдержка в течение 2 ч приводит к полному исчезновению в ИК-спектре полосы 3100 см^{-1} . Получен сшитый полимер с содержанием гелевой фракции 87 %.

Поликонденсацию ОКН-3 с 4,4'-диаминодифенилоксидом при мольном соотношении реакционных групп 2:1 проводили в расплаве в интервале температур от 150 до 250°C . Степень завершенности реакции определяли по исчезновению полосы 3100 см^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}-$) и появлению поло-

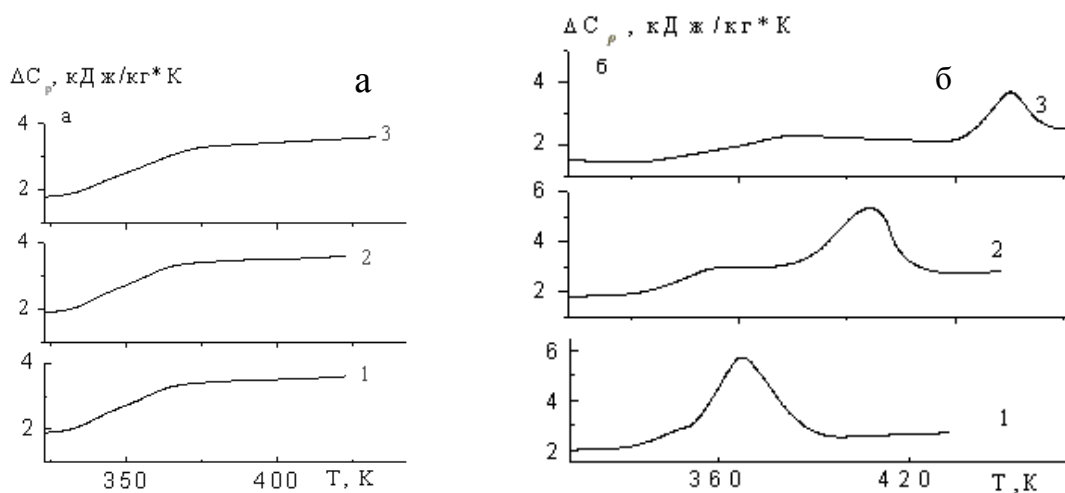


Рис. 2. Кривые температурной зависимости удельной теплоемкости ОКН, выдержанных в течение 2 сут (а) и 2 мес (б): 1 — ОКН-1; 2 — ОКН-2; 3 — ОКН-3.

сы 2930 см⁻¹, соответствующей CH₂-группе, которая образуется в результате присоединения аминогруппы к двойной связи. Получен сшитый полимер с содержанием гель-фракции 95 %.

Термостойкость полимеров исследовали методом ТГА. Установлено, что температура начала термоокислительной деструкции находится в интервале 290—305 °С, температура 5 %-й потери массы образцов — в диапазоне 310—330 °С.

Таким образом, синтезированы новые реакционноспособные олигомеры, которые могут быть использованы для получения термостойких сшитых полимеров.

РЕЗЮМЕ. Ацилюванням за Фріделем–Крафтсом синтезовані ненасичені олігоарилетеркетони на основі малеїнового ангідриду і дифенілового етеру. Будову олігомерів доведено методами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопією. Термічною полімеризацією по подвійним зв'язкам та конденсацією з діамінами на їх основі отримано тривимірні зшиті полімери.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

SUMMARY. By Friedel–Crafts acylation unsaturated oligo(aryl ether ketone)s on the base of maleic anhydride and diphenyl ether has been synthesised. The structure of oligomers have been proved by methods of chemical analysis and IR-spectroscopy. The three-dimensional crosslinked polymers have been obtained on the base of unsaturated oligomers by thermal polymerization of unsaturated bonds and condensation with amines.

1. Harris J.E., Winslow P.A., Botkin J.H. // *Macromolecules*. -1993. -26, № 9. -P. 2366—2371.
2. Wang Lijang, Jion Xigao, Liu Yunjun, Zheng Guodong // *Gongneng goafenzi xuebao* = *J. Funct. Polym.* -2000. -13, № 1. -P. 65—68.
3. Головань С.В., Матюшов В.Ф., Малышева Т.Л. // *Комп. полімер. матеріали*. -2003. -25, № 1. -С. 14—19.
4. Берлинер Э. // *Сб. Органические реакции*. Т. 5, гл. 4. -М.: Изд-во иностр. лит., 1951. -С. 195—270.
5. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии. -М.: Изд-во иностр. лит., 1949.

Поступила 02.07.2004,
вторично — 24.12.2004

УДК 541.13

Є.П. Ковальчук, Б.Б. Остапович, З.Л. Турик, Я.С. Ковалишин, І.М. Годованець

КІНЕТИКА ОКИСНЮВАЛЬНОЇ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ АНІЛІНУ В РОЗЧИНІ МЕТИЛПІРОЛІДОНУ

УФ-спектроскопічно досліджено кінетику окиснювальної поліконденсації аніліну під дією пероксиду бензоїлу та вивчено особливості електрохімічного одержання функціональних полімерних плівок поліаніліну, допованого камфорасульфоновіою кислотою в розчині 1-метил-2-піролідону. Методом циклічної вольтамперометрії вивчено електрохімічну активність плівок одержаного полімеру, нанесених на поверхню платинового, мідного, скловуглецевого електродів з метою формування тонкопліткових електроактивних шарів на електропровідних субстратах як передумови створення платформ для сенсорів.

Інтенсивне вивчення електропровідних полімерів (ЕПП) (поліаніліни, політіофен, поліпірол) стимулювало електрохімічні дослідження і впровадження їх результатів у суміжних областях техніки, зокрема, сприяло створенню нових сенсорів на основі ЕПП, вивченню їх властивостей і застосуванню у практичному аналізі [1].

Наявність у структурі макроланцюгів поліаніліну системи спряжених π-зв'язків зумовлює появу особливих фізико-хімічних властивостей та робить його подібним до напівпровідників і металів. Поліанілін піддається хімічному та елект-

рохімічному легуванню і внаслідок цього може змінювати величину електропровідності від стану, властивого ізоляторам, до металічного [2].

Залежність електрохімічних властивостей поліанілінів від природи оточуючого їх середовища обумовлює перспективність їхнього використання в якості трансд'юсерів при конструюванні хімічних та біосенсорів, вдосконалення яких пов'язано із проблемами встановлення механізмів протікання елементарних стадій процесів синтезу ЕПП, впливу на них різноманітних факторів і зміною властивостей одержаних елек-

© Є.П. Ковальчук, Б.Б. Остапович, З.Л. Турик, Я.С. Ковалишин, І.М. Годованець, 2006

троактивних матеріалів [3].

Нами вивчено кінетику окиснювальної поліконденсації аніліну в розчині 1-метил-2-піролідону під дією пероксиду бензоїлу (ПБ) в присутності камфорасульфонові кислоти (КСК) (УФ-спектроскопія) та досліджено електрохімічну активність плівок одержаного поліаніліну, нанесених адсорбцією з розчину на поверхню платинового, мідного, скловуглецевого електродів з метою вивчення процесів формування тонкоплівкових електроактивних шарів на електропровідних поверхнях як передумови створення платформ для сенсорів.

Також досліджено особливості росту плівок поліаніліну на поверхні дискового Рт-електроду електрохімічним осадженням в умовах потенціостатичного та гальваностатичного режимів синтезу в розчині 1-метил-2-піролідону.

Синтез поліаніліну хімічним окисненням проводили в реакторі з мішалкою, додаючи пероксид бензоїлу до розчину аніліну в 1-метил-2-піролідоні при 20 °С. Контроль за кінетикою протікання процесу окиснювальної поліконденсації аніліну здійснювали з допомогою УФ-спектрофотометра Specord-M40, фіксуючи зростання інтенсивності смуги поглинання від часу в області 400—415 нм, обумовлене нагромадженням продуктів реакції (рис. 1) [4].

Характер залежності швидкості одержання поліаніліну від концентрації реагентів свідчить про біомолекулярний механізм реакції, кінетичні (концентраційні) порядки реакції за реагентами, які визначались диференціальним методом, беручи до уваги значення швидкості на початковій стадії

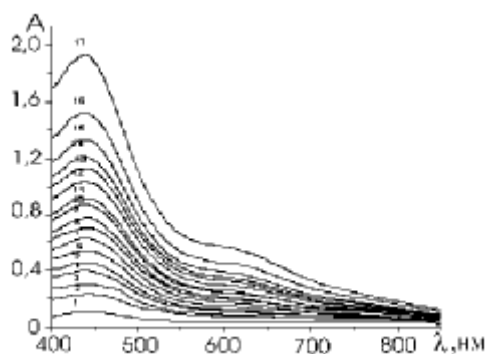


Рис. 1. УФ-спектр продуктів реакції окиснювальної поліконденсації аніліну. Час від початку реакції, хв: 1 — 1; 2 — 13; 3 — 21; 4 — 28; 5 — 34; 6 — 40; 7 — 47; 8 — 50; 9 — 55; 10 — 60; 11 — 64; 12 — 70; 13 — 75; 14 — 79; 15 — 87; 16 — 96; 17 — 120. $T=20$ °С; розчинник — 1-метил-2-піролідон; концентрація аніліну, камфорасульфонові кислоти, пероксиду бензоїлу по 0.25 моль/л.

процесу при проведенні експериментів з різною початковою концентрацією однієї вихідної речовини і постійною концентрацією другої, складають 1.7 за аніліном та 1.1 за перексидом бензоїлу [5]. Вихід продукту зростає при наближенні співвідношення анілін : пероксид бензоїлу до еквімолярного, що є властивим для реакцій поліконденсації (рис. 2).

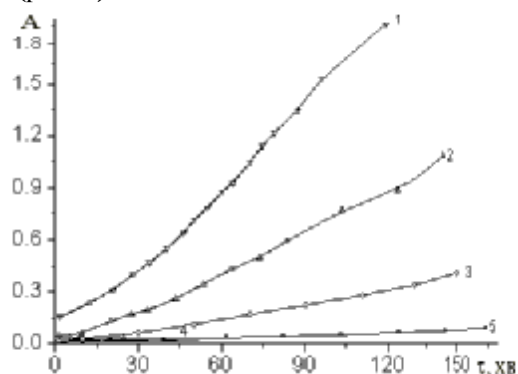
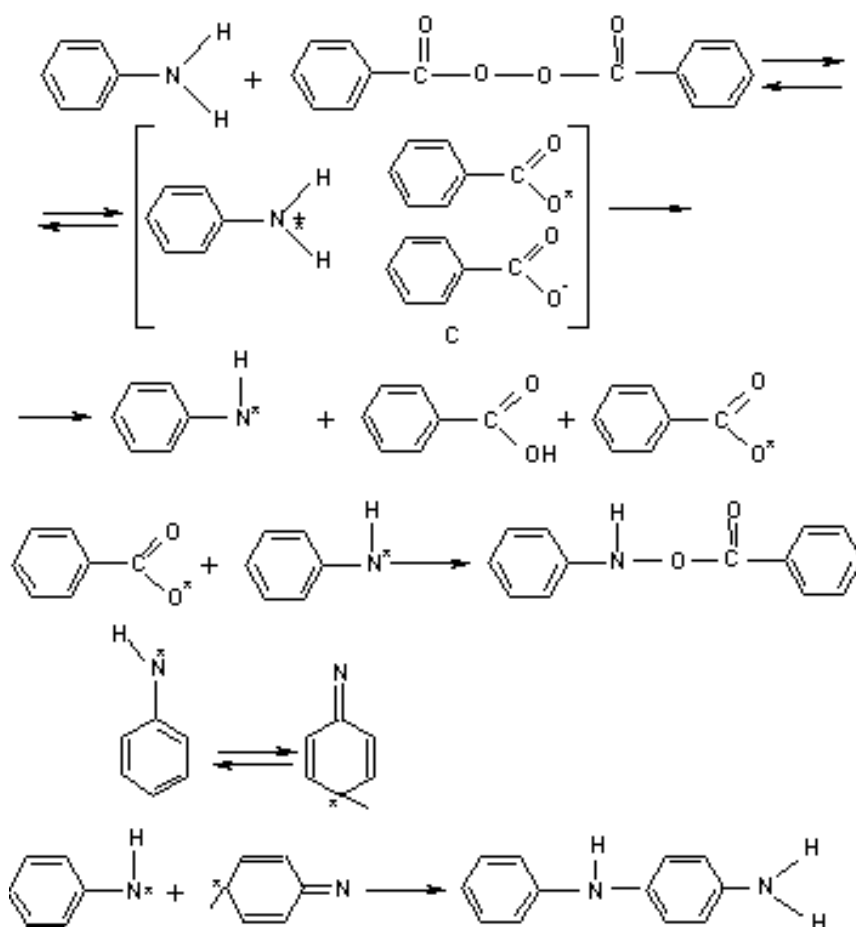


Рис. 2. Кінетика поліконденсації аніліну у присутності пероксиду бензоїлу (залежність оптичної густини реакційного середовища ($A=\lg(I_0/I)$) від часу): 1 — $C(\text{ANi})=0.25$, $C(\text{ПБ})=0.25$ моль/л; 2 — $C(\text{ANi})=0.25$, $C(\text{ПБ})=0.125$ моль/л; 3 — $C(\text{ANi})=0.25$, $C(\text{ПБ})=0.05$ моль/л; 4 — $C(\text{ANi})=0.125$, $C(\text{ПБ})=0.25$ моль/л; 5 — $C(\text{ANi})=0.05$, $C(\text{ПБ})=0.25$ моль/л; $T=20$ °С.

Очевидно, що механізм взаємодії пероксиду бензоїлу з аніліном включає утворення комплексу з переносом заряду між вихідними компонентами, розпад якого зумовлює появу катіон-радикалів аніліну та радикалу фенілацилу. За рахунок участі радикальних частинок у вторинних хімічних перетвореннях можливе утворення радикалу аніліну імінного типу, який далі може вступати в реакцію передачі ланцюга із вихідною молекулою аніліну, що супроводжується відривом атома водню в пара-положенні. Рекомбінація новоутвореного радикалу з вихідними радикалами імінного типу дає молекулу дианіліну [6].

Подальше окиснення дианіліну приводить до ступінчатої реакції видовження ланцюга. Очевидно, що і анілін і молекула пероксиду бензоїлу приймають участь у взаємодії із реакційноздатними інгредієнтами, які утворюються після розпаду комплексу з переносом заряду між аніліном і перексидом бензоїлу [7] (схема).

Електрохімічна поведінка плівок одержаного поліаніліну, нанесених на електроди різної природи методом адсорбції з розчину із наступним випаровуванням розчинника у вакуумі при 40 °С, досліджувалась методом циклічної вольт-



амперометрії, електродом порівняння був насичений хлорсрібний електрод, допоміжним — платиновий. Дослідження виявили, що матеріал підкладки, на який наноситься плівка суттєво впливає на електрохімічні властивості поліаніліну, це проявляється у зсуві потенціалів окиснення—відновлення в катодну область на скловуглецевому електроді порівняно з платиновим та зміні числа і форми піків, які відповідають переходам лейкоемеральдин—емеральдин—пернігранілін (рис. 3). У випадку мідного електроду не спостерігається піків окиснення та відновлення.

Для плівки поліаніліну, нанесеної на платиновий електрод, спостерігаються два піки окиснення — при 0.8 та 1.2 В і один пік відновлення при 0.4 В. Пік окиснення при 0.8 В може бути віднесений до процесів деградації полімеру [8]. Інший пік (1.2 В) можна пояснити окисненням солі емеральдину до перніграніліну, а пік відновлення — зворотним процесом (0.4 В).

Для поліаніліну, нанесеного на скловуглецеву основу, спостерігаються два піки — пік окиснення при +0.7 ... +1.0 В та відновлення при -0.3 ...

+0.2 В, які також можна віднести до процесу переходу соль емеральдину—пернігранілін. У даному випадку потенціали піків зміщені в катодну область порівняно з піками, отриманими для поліаніліну, нанесеного на платину. Очевидно, що у випадку скловуглецевого електроду ці редокс-процеси відбуваються легше.

В ході циклювання потенціал максимуму окиснення зміщується в додатну область, а мінімуму відновлення — у негативну, що вказує на утруднення відповідних реакцій окиснення та відновлення, тобто оборотність процесу в ході циклювання погіршується. В обох випадках при синтезі поліаніліну (і на платиновому, і на скловуглецевому електродах) струми піків зростають, очевидно, це зв'язано із участю щораз більшої кількості полімеру в електрохімічному процесі при кожному наступному скануванні потенціалу.

Велика різниця потенціалів між піками окиснення та відновлення свідчить про термодинамічну необоротність переходу соль емеральдину — пернігранілін у даних умовах.

Відсутність піків, які б свідчили про перетворення лейкоемеральдин—емеральдин (при потенціалі +0.4 В, платиновий електрод) можна пояснити тим, що полімер синтезували в присутності КСК. При електрохімічному легуванні роль аніонів полягає у компенсації електронного заряду "екстрагованого" із плівки або інжектованого в плівку поліаніліну із електроду. В синтезованій солі емеральдину атоми азоту хінондиїмінних груп будуть зв'язані з аніонами КСК, які внаслідок великих розмірів та низької рухливості можуть блокувати атоми азоту і, відповідно, унеможливляють відновлення емеральдину до лейкоемеральдину (яке переважно має місце при синтезі поліаніліну в присутності сильних мінеральних кислот як допанта) [1, 2].

При вивченні електрохімічного синтезу плівки поліаніліну, допованого КСК, в розчині 1-метил-2-піролідону на поверхні платиновий диск-електрода електроосадження проводили в гальваностатичному режимі (+1.2 В, Ag/AgCl — електрод порівняння), використовув-

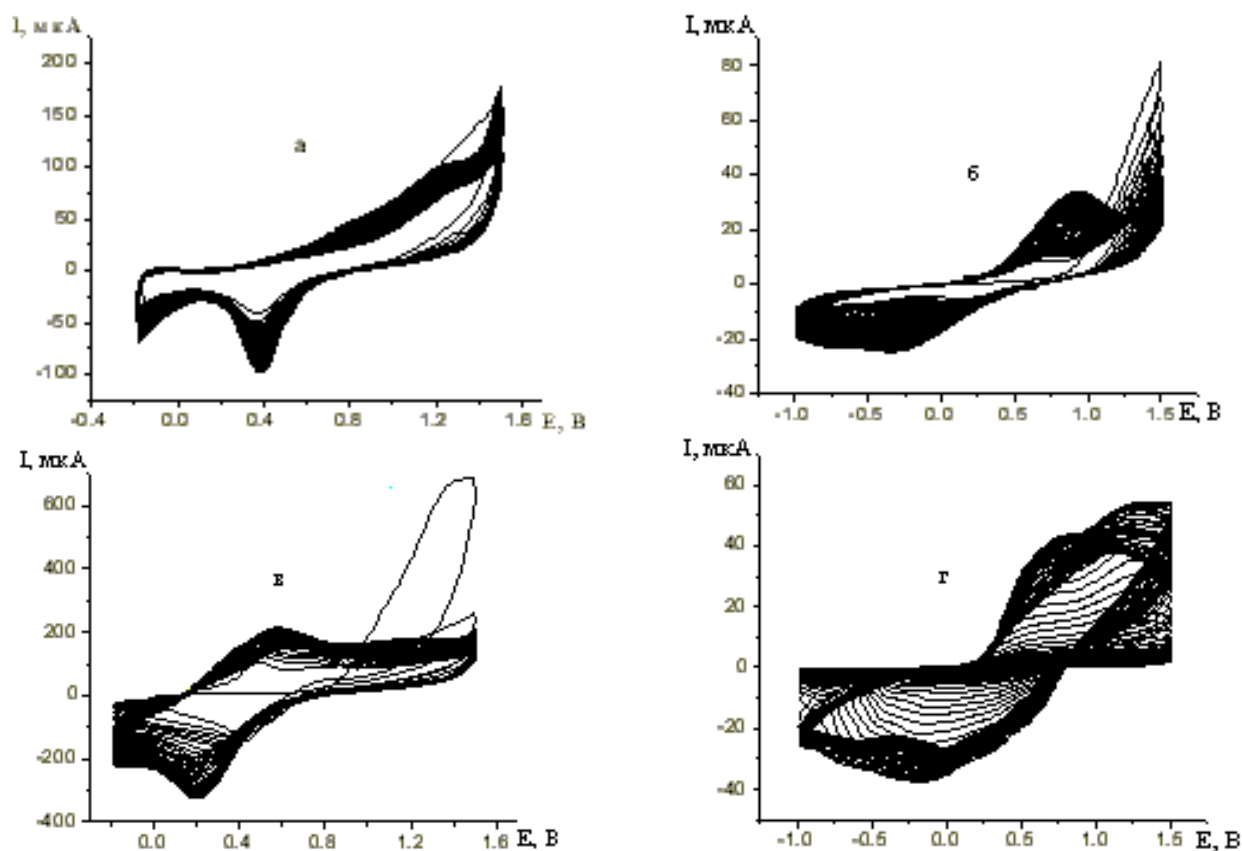


Рис. 3. Циклічні вольт-амперограми плівок поліаніліну в 0.1 М H_2SO_4 , синтезованого окиснювальною поліконденсацією під дією ПБ в розчині 1-метил-2-піролідону і адсорбованих на поверхні електродів різної природи: *а, б* — плівка ПАНі, синтезована при $[\text{АНі}] = [\text{КСК}] = [\text{ПБ}] = 0.25$ моль/л; *в, г* — плівка ПАНі, синтезована при $[\text{АНі}] = [\text{КСК}] = 0.25$ моль/л, $[\text{ПБ}] = 0.05$ моль/л. Матеріал електрода: *а, в* — платина; *б, г* — скловуглець.

ючи розчини 1-метил-2-піролідону наступного складу: 1) 0.1 М анілін + 1 М LiClO_4 ; 2) 0.1 М анілін + 1 М LiClO_4 + 0.25 М КСК; 3) 0.1 М анілін + 1 М LiClO_4 + 0.75 М КСК.

Про мікроструктуру полімерної плівки, одержаної методом електрохімічної полімеризації аніліну в присутності КСК, робили висновок на основі аналізу ІЧ-спектру продуктів реакції, виділених з розчину, в якому проводився електрохімічний синтез (рис. 4).

Як видно з рис. 4, в ІЧ-спектрі продуктів поліконденсації поряд із смугами поглинання скелетних коливань $-\text{C}-\text{N}<$ ($1360\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) проявляються смуги поглинання при $1660\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, які характерні для $-\text{C}=\text{N}-$ груп, причому ці зв'язки можуть бути спряженими із зв'язками $-\text{C}=\text{C}-$ ароматичного ядра; наявність кватернізованого атома азоту може бути виявлена по смугах поглинання при 2928 і $1290\text{--}1240\text{ см}^{-1}$. Валентні коливання груп $\text{N}-\text{H}$ спостерігаються в області $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. Третинні аміни коливань в цій області

не дають, а вторинні аміни повинні мати в цій області одну смугу коливань. Якщо в спектрі амінів поряд із смугами асоційованих аміногруп в результаті неповної асоціації проявляються смуги вільної аміногрупи, то число смуг поглинання (в області $3350\text{--}3550\text{ см}^{-1}$) в спектрах вторинних

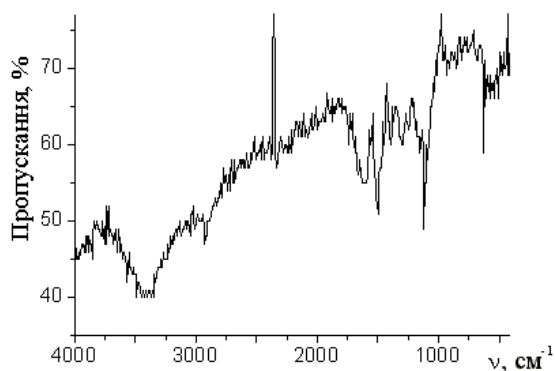


Рис. 4. ІЧ-спектр синтезованого поліаніліну (таблетка з KBr).

амінів може бути більше, ніж одна, що поряд із наявністю смуг середньої інтенсивності в інтервалі $1360\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ може свідчити про наявність ароматичних вторинних амінів [9]. Ідентифікація коливань аміногрупи, які проявляються при $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ в поєднанні із смугами коливань зв'язку --C=N-- , а також валентними коливаннями кварternізованого атома азоту та іншими смугами поглинання, що відповідають аміногрупам, дає можливість припустити, що одержаний поліанілін відповідає структурі емеральдину в окисненій формі.

Дослідження електрохімічної поведінки платинового електрода при електрохімічному синтезі виявляє наявність максимумів струмів при $1.1\text{--}1.2\text{ В}$, які можна віднести до процесу полімеризації аніліну (рис. 5). Крім того, згідно з літературними джерелами, в цій області відбувається окиснення поліаніліну до пернігранілінової форми [10].

У відсутності КСК перший максимум є найвищим порівняно з іншими розчинами (рис. 5, а). Однак в ході циклювання спостерігається різке зменшення струмів цього максимуму і не спостерігається ніяких піків, які свідчили б про процес окиснення-відновлення даного полімеру. Це може бути обумовлено утворенням непровідного продукту, який не проявляє електрохімічної активності.

При додаванні до реакційної суміші 0.25 М КСК інтенсивність максимуму окиснення в ході циклювання зменшується подібно до попереднього досліді, однак це зменшення не є таким різким. Крім того, з'являються піки окиснення і відновлення, інтенсивність яких в ході циклювання зростає. Можна виділити два піки окиснення при 0.45 і $0.6\text{--}0.7\text{ В}$ та один пік відновлення при $0.3\text{--}0.4\text{ В}$ (рис. 5, б).

У випадку збільшення концентрації КСК до 0.75 М струм максимуму, який відповідає полімеризації в ході циклювання, є найвищим при першій розгортці потенціалу. На другому циклі він дещо зменшується, але при подальших скануваннях потенціалу суттєво не змінюється. Як і в попередньому випадку, на другому та наступних циклах розгортки потенціалу з'являються додаткові піки окиснення та відновлення: максимум окиснення при потенціалах $0.5\text{--}0.6\text{ В}$, відновлення — при $0.35\text{--}0.45\text{ В}$ (рис. 5, в). Струми цих максимумів окиснення є дещо вищі, ніж для аналогічних піків розчину, що містив 0.25 М КСК.

Таким чином, полімер, синтезований в присутності КСК, виявляє електрохімічну активність, причому відповідний процес окиснення-відновлення

поліаніліну є оборотним, про що свідчить мала різниця значень потенціалів піків окиснення-відновлення. Модифіковані поліаніліновою плівкою електроди після синтезу промивалися дистильованою водою і висушувалися при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Було досліджено вплив рН середовища на рів-

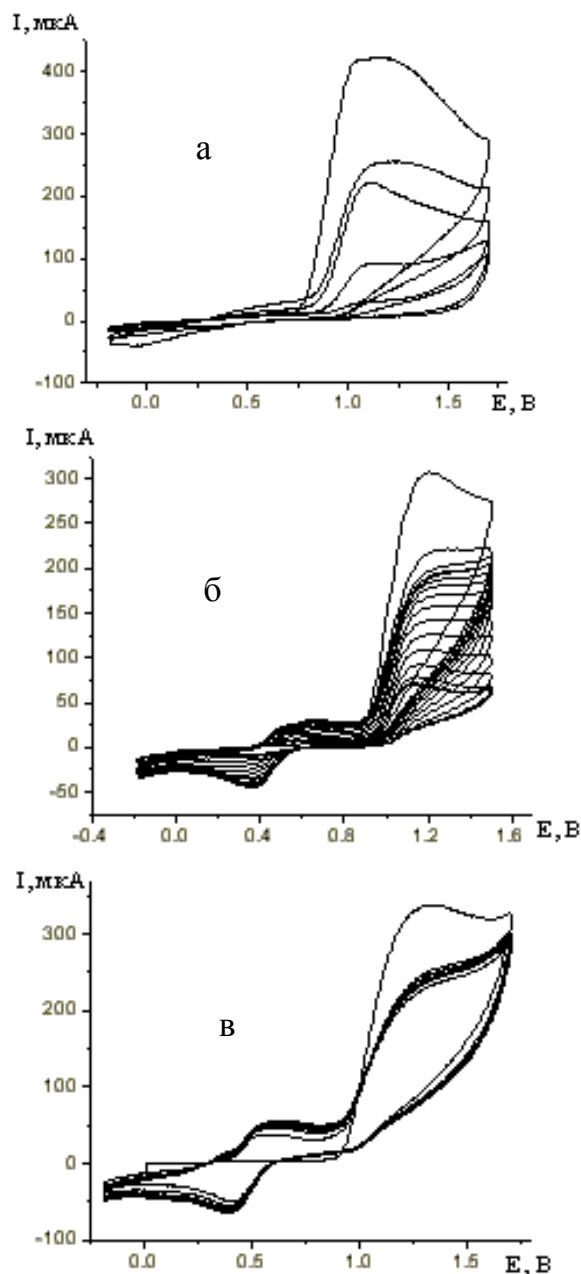


Рис. 5. Циклічні вольтамперограми синтезу поліаніліну в 1-метил-2-піролідоні на платиновому електроді. Швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с . Склад реакційної суміші: а — $C(\text{ANi}) = 0.1$, $C(\text{LiClO}_4) = 1.0\text{ моль/л}$; б — $C(\text{ANi}) = 0.1$, $C(\text{LiClO}_4) = 1.0$, $C(\text{КСК}) = 0.25\text{ моль/л}$; в — $C(\text{ANi}) = 0.1$, $C(\text{LiClO}_4) = 1.0$; $C(\text{КСК}) = 0.75\text{ моль/л}$.

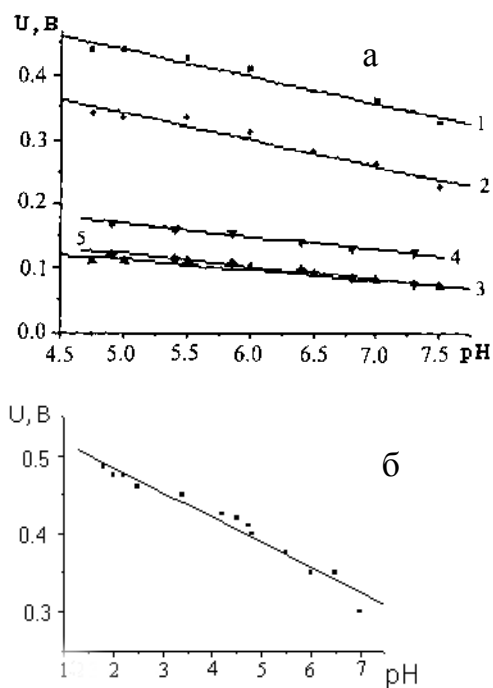


Рис. 6. Залежність рівноважного потенціалу електроду, модифікованого поліаніліновою плівкою від рН розчинів. а: 1, 2 — гальваностатичний синтез поліаналіну із розчину 0.1 М АНі + 1 М LiClO₄ та 0.1 М АНі + 1 М LiClO₄ + 0.25 М КСК відповідно; 3 — потенціостатичний синтез на дисковому електроді із розчину 0.1 М АНі + 1 М LiClO₄ + 0.25 М КСК; 4, 5 — хімічний синтез із розчину 0.25 М АНі + 0.25 М ПБ + 0.25 М КСК; матеріал електрода: 1, 2, 3, 4 — платина; 5 — скловуглець; б: гальваностатичний синтез поліаніліну із розчину 0.1 М АНі + 1 М LiClO₄ + 0.25 М КСК з наступною обробкою плівки аміаком і HCl; електрод — платина.

новажний потенціал платинових електродів, покритих плівками синтезованого поліаніліну. Рівноважне значення потенціалу вимірювалось відносно насиченого хлорсрібного електроду і встановлювалось за 60—90 хв. На рис. 6, а, б представлені графічні залежності, які відображають вплив рН на потенціал даних полімерних електродів. У всіх випадках спостерігаються майже лінійні залежності від рН, що підтверджує участь йонів гідроксонію в процесі переходу бензендіамінних груп у хінондімінні з відщепленням 2H⁺ та 2e⁻ (емральдин—пернігранілін) і наявність у рівнянні Нернста поряд з концентраціями хінондімінних, бензендіамінних груп, концентрації йонів водню [3].

Таким чином, платиновий електрод, поверх-

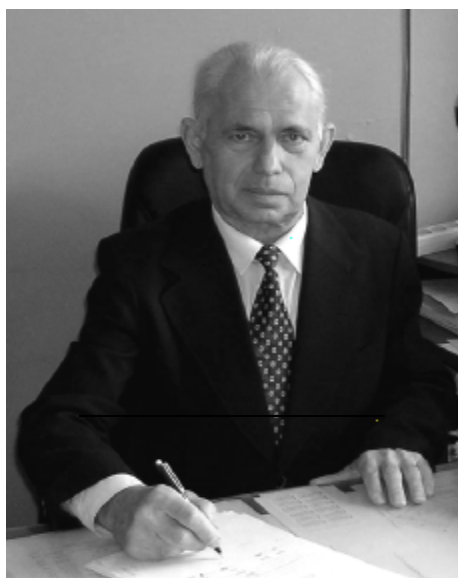
ня якого модифікована нанорозмірними поліаніліновими плівками, синтезованими в присутності КСК як хімічним окисненням (ПБ), так і електрохімічно, характеризується рН-залежним потенціалом, відтворюваним у інтервалі рН 4—8 (рис. 6). Модифіковані поліаніліном у досліджуваних умовах електроди є електрохімічними сенсорами, які чутливі до зміни рН розчинів.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику окиснювальної поліконденсації аніліну в розчині 1-метил-2-піролідону під дією пероксиду бензоїлу і методом циклічної вольтамперометрії досліджено електрохімічну активність плівок одержаного поліаніліну, нанесених на поверхню електродів різної природи. Показано, що потенціал платинові електроду, модифікованого плівкою синтезованого поліаніліну, має пряму лінійну залежність від рН середовища.

SUMMARY. The kinetics of oxidative polycondensation in 1-methyl-2-pirolidone solutions under effect of benzoile peroxide were studied. The electrochemical activity of obtained polyaniline films, which were deposited on the surface of different nature electrodes were investigated by means of cyclic voltammetry. A Pt-electrode was modified by the films of polyaniline, which were synthesized. We showed that the potential of such electrode was depended linearly from medium pH.

1. Alan J. Heeger // *Current Appl. Phys.* -2000. -№ 1. -Р. 247—267.
2. Gospodinova N., Terlemezyan L. // *Prog. Polym. Sci.* 1998. -23. -Р. 1443—1484.
3. Shoji E., Freund M. // *J. Amer. Chem. Soc.* -2001. -123. -Р. 3383, 3384.
4. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. *Спектрофотометрический анализ в органической химии.* -Ленинград: Химия, 1986.
5. Берлин А.Л., Вольфсан С.А. *Кинетический метод в синтезе полимеров.* -М.: Химия, 1973.
6. Koval'chuk E.P., Whittingham S., Skolozdra O.M. et al. // *Materials Chemistry and Physics.* -2001. -70. -Р. 38—48.
7. Ефремова Е.П., Чихачева Н.П., Ставрова С.Д. и др. // *Высокомолекуляр. соединения.* -1985. -27А, № 3. -С. 532—537.
8. Montheo A.J., Venancio E.C., Mattoso L.H.C. // *Electrochim. Acta.* -1998. -43, № 7. -Р. 755—762.
9. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии.* -М.: Высш. шк., 1971.
10. Alan G. MacDiarmid. // *Current Appl. Phys.* -2001. -№ 1. -Р. 269—279.

ПАМ'ЯТІ ЧЛЕНА-КОРЕСПОНДЕНТА НАН УКРАЇНИ ОЛЕГА ГРИГОРОВИЧА ЗАРУБИЦЬКОГО



29 грудня 2005 року після важкої хвороби пішов з життя відомий вчений-хімік, доктор технічних наук, професор, член-кореспондент Національної академії наук України, Заслужений діяч науки і техніки України Олег Григорович Зарубицький.

Тривалий час (1986–1995) О.Г. Зарубицький був заступником головного редактора "Українського хімічного журналу", до останніх днів свого життя — його активним автором.

О.Г. Зарубицький народився 26 липня 1936 року в м. Борзна Чернігівської області. Вся трудова та наукова діяльність його пов'язана з Інститутом загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, де він працював після закінчення в 1960 році хіміко-технологічного факультету Київського політехнічного інституту. 45 років творчої праці віддано рідному інституту. За цей час О.Г. Зарубицький пройшов шлях від інженера до заступника директора інституту по науковій роботі. Цілеспрямованість, висока працездатність, оригінальність мислення забезпечили йому широке визнання та авторитет не лише в Україні, але й далеко за її межами. Понад 30 років О.Г. Зарубицький очолював відділ електролізу розплавлених солей (з жовтня 1996 року — відділ електрохімічного рафінування металів та металодів). Це був талановитий вчений, один з найбільш яс-

кравих представників наукової школи в області електрохімії розплавлених солей, започаткованої В.А. Плотноковим, В.А. Ізбековим, Ю.К. Делімарським.

Наукові інтереси О.Г. Зарубицького охоплювали проблеми високотемпературної електрохімії та технічної хімії. Під його керівництвом створено фізико-хімічні основи процесів отримання і рафінування кольорових металів електролізом розплавлених солей; вилучення металів із вторинної і техногенної сировини, що не мають вітчизняних та світових аналогів. Вперше в світі в практиці кольорової металургії України та країн СНГ завдяки творчому генію О.Г. Зарубицького були освоєні в промислових масштабах технології отримання чистих свинцю, вісмуту та олова, рафінування індію електролізом у сольових розплавах. Запропоновані та впроваджені у промисловість методи хімічної, електрохімічної обробки поверхні чорних та кольорових металів у йонних розплавах. Його наукові здобутки отримали широке визнання не лише вчених, але й технологів як в нашій країні, так і за кордоном, а розробки знайшли відображення в ряді наукових посібників для студентів хімічних, хіміко-технологічних, металургічних спеціальностей вузів.

О.Г. Зарубицький — автор і співавтор понад 650 наукових праць, в тому числі наукового відкриття, 5 монографій, більше 230 авторських свідоцтв і 33 патентів на винаходи. Під його керівництвом захищено докторську та 10 кандидатських дисертацій.

О.Г. Зарубицький плідно поєднував наукову діяльність з науково-організаційною роботою. Він був професором кафедри загальної хімії Українського транспортного університету, головою наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія", головою спеціалізованої вченої ради з захисту докторських дисертацій в ІЗНХ НАН України, членом спеціалізованої вченої ради з захисту дисертацій в Національному технічному університеті України "КПІ".

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, світова наукова громада зазнали великої втрати. Олег Григорович Зарубицький пішов з життя в розквіті сил та творчої наснаги.

Світла пам'ять про цього талановитого вченого, добру людину назавжди залишиться в серцях колег, друзів, а його ідеї та творчі задуми будуть втілені в життя його учнями та послідовниками.