

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 71
апрель
2005

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

КОВТУН Г.О. Пероксиди у дослідженнях Л.В. Писаржевського та деякі аспекти їх розвитку	77
ТРОХИМЕНКО О.М. Комплекси цинку (II), кадмію (II) і ртуті (II) з ненасиченим гетерополіаніоном $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$	83
ТРУНОВА О.К., БЕРЕЖНИЦЬКА О.С., МАЗУРЕНКО Є.А., МАКОТРИК Т.О. Спектрофотометричне вивчення комплексоутворення Cu (II) з етилендіаміндисукуцинатом	87
СОЛОВЙОВ В.В., ЧЕРНЕНКО Л.О. Квантово-хімічний аналіз взаємодій $n\text{M}^{m+} \dots \text{WO}_4^{2-}$ у розплавах, що містять вольфрамати	91
ТРАЧ Ю.Б., ЧЕРНІЙ М.О. Закономірності розкладу гідропероксиду третбутилу в присутності бориду молібдену	95

Органічна хімія

РУДНІЧЕНКО О.В., ТИМОШЕНКО В.М., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Фторовмісні похідні 1,3-тіазолідін-4-онів	100
БАНДЕРА Ю.П., ЄМЕЦЬ С.В., ТИМОШЕНКО В.М., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Реакції 1- <i>n</i> -толілсульфоніл-1-тіоксо-поліфторалкан-2-онів з олефінами	105
БРАТЕНКО М.К., ЧОРНОУС В.О., ВОВК М.В. Синтез 2-арил-7-фенілпіразоло[3,4- <i>d</i>][1,2]оксазин-4(2H)-онів	113

Хімія високомолекулярних сполук

ПРОТАСОВА Н.В., ШЕВЧУК О.В., КЛИМЕНКО Н.С., ВОРТМАН М.Я., ШЕВЧЕНКО В.В. Синтез і властивості аніоноактивних олігоуретанових поверхнево-активних речовин з кінцевими сульфатними групами	116
КИСЛЕНКО В.М., ОЛІЙНИК Л.П. Поведінка макромолекулярних клубків поліакрилової кислоти та її сополімерів з акрилонітрилом у водних розчинах	120

Інформація. Хроніка

XX Українська конференція з органічної хімії	126
--	-----

Содержание

Неорганическая и физическая химия

КОВТУН Г.О. Пероксиды в исследованиях Л.В. Писаржевского и некоторые аспекты их развития	77
ТРОХИМЕНКО О.М. Комплексы цинка (II), кадмия (II) и ртути (II) с ненасыщенным гетерополианионом $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$	83

ТРУНОВА Е.К., БЕРЕЖНИЦКАЯ А.С., МАЗУРЕНКО Е.А., МАКОТРИК Т.А. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования Cu (II) с этилендиаминдисулцинатом	87
СОЛОВЬЕВ В.В., ЧЕРНЕНКО Л.А. Квантово-химический анализ взаимодействий $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$ в вольфраматсодержащих расплавах	91
ТРАЧ Ю.Б., ЧЕРНИЙ М.А. Закономерности разложения гидропероксида третбутила в присутствии бориды молибдена	95

Органическая химия

РУДНИЧЕНКО А.В., ТИМОШЕНКО В.М., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Фторсодержащие производные 1,3-тиазолидин-4-онов	100
БАНДЕРА Ю.П., ЕМЕЦ С.В., ТИМОШЕНКО В.М., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Реакции 1- <i>n</i> -толилсульфонил-1-тиоксо-полифторалкан-2-онов с олефинами	105
БРАТЕНКО М.К., ЧОРНОУС В.О., ВОВК М.В. Синтез 2-арил-7-фенилпиразоло[3,4- <i>d</i>][1,2]оксазин-4(2H)-онов	113

Химия высокомолекулярных соединений

ПРОТАСОВА Н.В., ШЕВЧУК А.В., КЛИМЕНКО Н.С., ВОРТМАН М.Я., ШЕВЧЕНКО В.В. Синтез и свойства анионоактивных олигоуретановых поверхностно-активных веществ с концевыми сульфатными группами	116
КИСЛЕНКО В.Н., ОЛИЙНЫК Л.П. Поведение макромолекулярных клубков полиакриловой кислоты и ее сополимеров с акрилонитрилом в водных растворах	120

Информация. Хроника

XX Украинская конференция по органической химии	126
---	-----

Contents № 4

Inorganic and Physical Chemistry

KOVTUN G.A. Peroxides in investigations by L.V. Pisarzhevskii and some aspects of their development	77
TROKHYMENKO O.M. ₇₋ Complexes of zinc (II), cadmium (II) and mercurium (II) with unsaturated heteropolyanion $PMo_{11}O_{39}$	83
TRUNOVA Ye.K., BEREZHNYTSKAYA A.S., MAZURENKO Ye.A., MAKOTRIK T.A. Spectrophotometric investigation of complexes formation of Cu (II) with ethylenediaminedisuccinate	87
SOLOVYOV V.V., CHERNENKO L.A. Quantum-chemical analysis of interactions of $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$ in melts containing tungstates	91
TRACH Yu.B., CHERNIJ M.O. Regularity of tert-butyl hydroperoxide decomposition in the presence of molybdenum boride	95

Organical Chemistry

RUDNICHENKO A.V., TIMOSHENKO V.M., SHERMOLOVICH Yu.G. Fluorine-containing 1,3-thiazolidin-4-one derivatives	100
BANDERA Yu.P., YEMETS S.V., TIMOSHENKO V.M., SHERMOLOVICH Yu.G. Reactions of 1- <i>n</i> -tolylsulfonyl-1-thioxo-polyfluoroalkane-2-ones with olefins	105
BRATENKO M.K., CHERNOUS V.O., VOVK M.V. Synthesis of 2-aryl-7-phenylpyrazolo[3,4- <i>d</i>][1,2]oxazine-4(2H)-ones	113

Chemistry of High-Molecular Compounds

PROTASOVA N.V., SHEVCHUK A.V., KLIMENKO N.S., VORTMAN M.Ya., SHEVCHENKO V.V. Synthesis and properties of surface-active anionic oligourethanes with sulphate end-groups	116
KISLENKO V.N., OLIIYNYK L.P. Behaviour of macromolecule globule of polyacrylic acid and its copolymers with acrylonitrile in water solutions	120

Information. News Items

XX Ukrainian Conference on Organic Chemistry	126
--	-----

УДК 547.113: 541.124

Г.А. Ковтун

**ПЕРОКСИДЫ В ИССЛЕДОВАНИЯХ Л.В. ПИСАРЖЕВСКОГО
И НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИХ РАЗВИТИЯ**

Работа посвящена 130-летию со дня рождения Л.В. Писаржевского (13.02.1874—23.03.1938) — выдающегося химика и организатора науки в Украине. Обобщены основные достижения Л.В. Писаржевского в исследовании пероксидов и надкислот. Кратко изложены результаты современных исследований в области металлокомплексного катализа разложения пероксидов.

В истории развития химии в Украине имя Л.В. Писаржевского (13.02.1874—23.03.1938) [1] стоит рядом с именами таких выдающихся химиков, как И.И. Гизе, Н.Н. Бекетов, Н.А. Бунге, Я.И. Михайленко, С.Н. Реформатский и др. [2].

Более 40 лет Л.В. Писаржевский посвятил исследованию пероксидов и надкислот, роли растворителя в химических реакциях, созданию основ электронной химии. Он оставил богатейшее научное наследие — свои труды [1, 3], признанную научную школу сотрудников и последователей, многочисленных учеников [1, 2]. Среди созданных им учреждений ведущее место по праву занимает Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины. Учрежденная в 1965 году премия имени Л.В. Писаржевского НАН Украины стала одной из самых престижных для ученых страны.

Начиная с систематических исследований Л.В. Писаржевского, проблема исследований пероксидов и надкислот стала актуальной для физической, аналитической и неорганической химии. В наши дни она приобрела еще один важный аспект в связи с развитием исследований по разработке новых катализаторов и стабилизаторов окисления органических материалов — металлокомплексных [4] и кластерных [5].

В данной работе рассмотрены основные достижения Л.В. Писаржевского в области пероксидов, обобщенные по результатам его магистерской диссертации и статей [3], а также кратко изложены результаты наших исследований в области металлокомплексного катализа разложения пероксидов. Эти результаты вошли в цикл научных работ, отмеченных премией имени Л.В. Писаржевского НАН Украины [6].

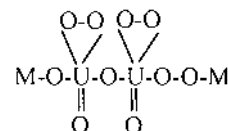
Пероксиды и надкислоты в исследованиях Л.В. Писаржевского. После открытия предсказанных Д.И. Менделеевым новых химических элементов галлия, скандия и германия, многие химики начали поисковые исследования, направленные на конкретизацию и подтверждение Периодического закона. Эти исследования увенчались успехом еще при жизни Д.И. Менделеева, когда были открыты инертные газы аргон (У. Рамзай и Дж. Рэлей, 1894), гелий (У. Рамзай, 1895), неон, криптон, ксенон (У. Рамзай, М.У. Траверс, 1898), радиоактивные элементы радий и полоний (П. Кюри и М. Склодовская-Кюри, 1898), актиний (А.Л. Дебьерн, 1899) и ряд других элементов [2].

Важное место в ряду этих открытий занимают исследования Л.В. Писаржевского и его учителя П.Г. Меликова (Меликишвили) (1850—1927) [2] по изучению строения и свойств пероксидов и надкислот. Именно этих ученых признают сегодня в числе основоположников химии пероксидов и надкислот [1, 2].

В то время не было единого взгляда на этот важный класс химических соединений, и даже к концу XIX века их строение еще не было установлено. Химики обособленно рассматривали истинные пероксиды и высшие оксиды. Так, считалось, что валентность атомов металлов, образующих пероксидные соединения (до установления их строения), более высокая, чем это следовало из положения данного химического элемента в Периодической системе элементов. По этой причине возникали возражения против отдельных положений Периодического закона. Неясно было, могут ли пероксиды металлов замещать водород в минеральных кислотах

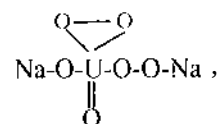
подобно обычным ионам металлов. Продукты, образующиеся при взаимодействии пероксидов металлов с кислотами, рассматривали также с различных позиций. Так, Д.И. Менделеев соли надурановой кислоты считал продуктами сочетания пероксидов с UO_4 [1], автор первых солей надкислот (Р. Фейрлей) — продуктами сочетания оксида металла с UO_6 [7]. Исследования А.Н. Баха и Г. Энглера (1897) показали, что при автоокислении биоорганических и органических соединений кислородом образуются соединения, содержащие обязательный структурный атрибут — пероксидную связь $-\text{O}-\text{O}-$ [8, 9]. Пероксидная связь под воздействием ионов железа способна каталитически расщепляться (Х. Фентон, 1893) [10]. Этот структурный признак получил дальнейшее систематическое развитие и обоснование в работах П.Г. Меликова и Л.В. Писаржевского, наиболее глубоко изучивших свойства неорганических пероксидов и надкислот [3]. Исследователи поставили перед собой задачу установить, могут ли пероксиды металлов замещать водород в кислотах и образовывать соли подобно тому, как это происходит при замещении водорода кислот металлами. Они успешно справились с поставленной задачей. Высоко оценивая значение проведенных работ, Д.И. Менделеев отмечал, что они "оправдали состав UO_4 " [11]. Результаты своих исследований, опубликованные по частям в различных журналах, авторы объединили затем в монографию и достигнутые результаты доложили в марте 1899 года на заседании физико-математического отделения Академии наук. Эта работа, удостоенная премии имени М.В. Ломоносова, была напечатана в Записках Академии наук по физико-математическому отделению под названием "Исследования над перекисями" [12]. Большой объем экспериментальных работ был посвящен изучению надкислот урана, молибдена, вольфрама, титана, бора и солей этих кислот. Вначале были получены натриевая, литиевая и бариевая соли надурановой кислоты. Действием гидрата окиси алюминия на первые две соли и угольной кислоты на бариевую соль они расщепили соли до кислоты и пероксида водорода, чтобы иметь возможность количественно определить активный кислород, переходящий в раствор и остающийся осадок UO_2 . Данные анализа натриевой соли показали, что 2/3 количества кислорода было в фильтрате, а 1/3 осталась в осадке. Исходя из этого, авторы сделали

вывод, что соль расщепилась на две частицы Na_2O_2 и одну частицу UO_2 (отношение 2:1). Для литиевой и бариевой солей было найдено отношение 1:2 соответственно. Полученные данные позволили П.Г. Меликову и Л.В. Писаржевскому отнести их к общей формуле соли типа $\text{M}_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2$ [12]:

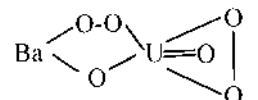


"Следовательно, — указывают авторы, — соединения эти можно рассматривать как пиронадурановую кислоту, в которой один атом гидроксильного водорода замещен металлом и один — остатком MO " [3].

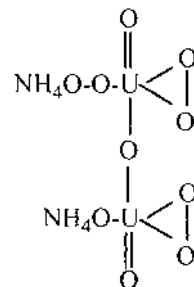
Для солей надурановой кислоты типа $(\text{M}_2\text{O}_2)\text{UO}_4$ авторы предположили структуру ортосоли. Например, для $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$ [12]:



для $(\text{BaO}_2)\text{UO}_4$ [12]:

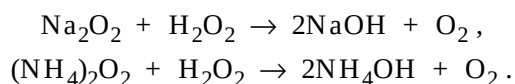


Кроме того, были получены соли Ca , Cu и Ni , которые отвечали формуле $(\text{MO}_2)_2\text{UO}_4$, а также соль свинца, представляющая двойную соль состава $(\text{PbO})_2\text{UO}_4 \cdot \text{PbOUO}_3$. Следовательно, было доказано, что водород надурановой кислоты может замещаться остатками пероксидов металлов типа MO и MO_2 с образованием солей. Единственным возражением против такого вывода было существование аммонийной соли, отвечающей формуле [12]:



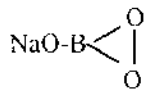
В этом соединении водород одного гидроксила замещен остатком пероксида аммония NH_4O_2 , "металличность" которого и вызвала сомнения у химиков. Чтобы развеять подобные

сомнения, П.Г. Меликов и Л.В. Писаржевский получили пероксид аммония на основе специально разработанного ими метода и затем исследовали его свойства. Соединение оказалось лабильным и разлагалось при обычных условиях под действием пероксида водорода с выделением NH_4OH и кислорода, аналогично известному тогда пероксиду натрия [3, 12]:

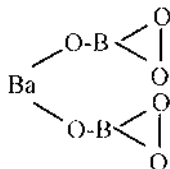


Таким образом, дискутируемая "металличность группы NH_4 " была окончательно доказана. С этой же целью ими были получены, а затем исследованы натриевая и калиевая соли надвольфрамовой кислоты, калиевая соль надмolibденовой кислоты (натриевую соль надмolibденовой кислоты изучить не удалось, поскольку она оказалась крайне нестойкой). Были изучены также соли надхромовой кислоты.

Изучая соли надкислот элементов подгруппы хрома, П.Г. Меликов и Л.В. Писаржевский далее в качестве объекта исследований выбрали соли надборной и надтитановой кислот, а затем перешли к солям надкислот элементов подгруппы ванадия. Так, при исследовании свойств солей надкислот элементов подгруппы хрома было установлено, что они образуют надкислоты такого же состава, как и уран; надкислоты элементов подгруппы хрома образуют с пероксидами металлов соли, стойкость которых находится в прямой зависимости от величины атомного веса металла, входящего в состав кислоты. Чем больше атомный вес металла, тем прочнее соль, и, наоборот, — с уменьшением его величины понижается стойкость соли. П.Г. Меликову и Л.В. Писаржевскому удалось получить также натриевую соль надборной кислоты путем замещения водорода кислоты металлом и описать эту соль формулой [3, 13]:



Аммониевую соль надборной кислоты NH_4BO_3 они получили действием гидроокиси аммония на раствор борной кислоты в пергидроле и, наконец, бариевую соль надборной кис-



лоты $\text{Ba}(\text{BO}_3) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [3, 13] — двойным разложением растворов NaBO_3 и BaCl_3 .

Открытые П.Г. Меликовым и Л.В. Писаржевским пербораты металлов впоследствии нашли самое широкое практическое применение. Сегодня их используют в качестве компонентов синтетических моющих средств с уникальными отбеливающими свойствами.

Получение надкислот элементов подгруппы ванадия (надванадиевой, надниобиевой и надтанталовой) и их солей обогатило химию новыми, ранее неизвестными соединениями этого класса и физико-химическими характеристиками их свойств. Эти соли, как и упомянутые выше, под действием разбавленной серной кислоты выделяли пероксид водорода, что, в соответствии с установленным еще в 1871 году Д.И. Менделеевым способом отличать пероксидные соединения от оксидных [11], однозначно указывало на то, что исследователи имели дело именно с пероксидами, а не с оксидами металлов. Последние при действии серной кислоты выделяли не пероксид водорода, а воду. При действии концентрированной серной кислоты все изученные соединения выделяли озон.

Исследователи установили, что атомы металлов, образующих надкислоту, имели максимальную валентность, соответствующую номеру группы, в которой находится металл-кислотообразователь. Эти данные устранили кажущееся несоответствие валентностей и имеющиеся в то время возражения против Периодической системы химических элементов.

Позже Л.В. Писаржевский продолжал изучение пероксидов самостоятельно, поставив целью выяснить, способны ли надкислоты давать солеобразные соединения с пероксидами металлов, а также установить строение надкислот. Проводя эти исследования, он широко использовал физико-химические методы. Так, термохимическими методами Л.В. Писаржевский подтвердил сходство пероксидов и надкислот в пределах группы элементов и правило об увеличении термической стойкости этих соединений с увеличением атомного веса. Он получил ряд надкислот и установил аналогию в строении надкислот и пероксида водорода, а также способность надкислот образовывать с пероксидами металлов солеобразные соединения. Исследования в этой области Л.В. Писаржевский объединил в работе под названием "Пероксиды и надкислоты" [13] и представил их в 1902 году в качестве магистерской диссертации. "Л.В. Писаржевский,

— писал Д.И. Менделеев в сочинении "Пероксиды и надкислоты" (Одесса, 1902), — собрал важнейшие сведения об этом интереснейшем предмете" [11]. Отмечая значение этих исследований, ученик Л.В. Писаржевского академик А.И. Бродский писал, что в них показано сходство строения надкислот, перекисей металлов и перекиси водорода, характеризующихся наличием перекисной группы $-\text{O}-\text{O}-$ [14]. Таким образом, впервые обширный класс перекисных соединений удалось объединить общими структурными признаками. Следует отметить, что результаты П.Г. Меликова и Л.В. Писаржевского были подтверждены в более поздних работах известных катализаторов Н.И. Кобозева и Н.Н. Соколова (1933) [15].

В 1915 году Л.В. Писаржевский, учитывая потребности медицинской службы армии в перексиде водорода, снова вернулся к этой области химии и в результате проведенных исследований совместно с А.И. Бродским разработал метод получения пероксида водорода из над-

серных кислот [1]. Но этим не исчерпалась помощь Л.В. Писаржевского по обеспечению армии медикаментами во время Первой мировой войны. Уместно здесь вспомнить об организации добычи иода из водорослей Черного моря на основе разработанного им каталитического метода осаждения иода из содержащих его растворов и о применении аппарата специальной конструкции для спиртового извлечения иодистых солей из золы водорослей [1].

Таким образом, начиная с исследований Л.В. Писаржевского, П.Г. Меликова, А.Н. Баха, Г. Энглера и Х. Фентона, проблема исследования пероксидов и надкислот стала актуальной и традиционной для физической химии на многие годы.

Металлокомплексный катализ разложения органических пероксидов. При окислении органических и биоорганических систем образуются пероксиды — гидропероксиды (ROOH) и надкислоты, которые выступают основным и часто единственным источником образования

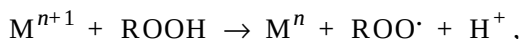
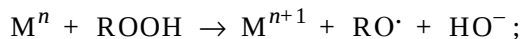
Т а б л и ц а 1

Вероятность образования свободных радикалов в объеме растворителя (г) при каталитическом разложении а,а'-диметилбензилгидропероксида комплексами переходных металлов (растворитель—хлорбензол) [4, 23]

ML _m	t, °C	w _d	w _c	γ	Акцептор свободных радикалов
		моль/(л·с)			
[2-HON=CH-4-mpem-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₃ O] ₂ M					
M = Co (II)·O ₂	90	4.3·10 ⁻⁴	6.6·10 ⁻⁶	7.7·10 ⁻³	Неозон-А*
M = Cu (II)	90	2.9·10 ⁻⁵	2.8·10 ⁻⁷	4.1·10 ⁻³	>NO· **
M = Ni (II)	90	1.6·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁷	6.0·10 ⁻²	"
[2-(C ₆ H ₅ NH)C ₆ H ₄ COO] ₂ Ni	110	1.6·10 ⁻⁵	2.6·10 ⁻⁷	8.0·10 ⁻³	α-Нафтол
[2-(C ₆ H ₅ CH=N-NH)-C ₆ H ₄ COO] ₂ Ni	110	4.0·10 ⁻⁵	3.2·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻³	"
[2-(4'-CH ₃ C ₆ H ₄ NH-N=CH)C ₆ H ₄ O] ₂ Ni	110	6.6·10 ⁻⁵	1.6·10 ⁻⁷	1.2·10 ⁻³	"
[2-(C ₆ H ₅ N=CH)C ₆ H ₄ O] ₂ Ni	110	4.9·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁵	1.0·10 ⁻²	"
[2-C(O)CH ₃ -4-C ₈ H ₁₇ -C ₆ H ₃ O] ₂ M					
M = Ni (II)	110	3.8·10 ⁻⁵	6.8·10 ⁻⁶	9.0·10 ⁻²	"
M = Co (II)	110	2.1·10 ⁻⁵	3.8·10 ⁻⁵	0.9·10 ⁻²	>NO·
[(OC ₆ H ₄ -2-(CH=NCH ₂ N=CH)-2'-C ₆ H ₄ O] ₂					
M = Co (II)·O ₂	120	2.0·10 ⁻⁴	3.2·10 ⁻⁴	0.8	"
M = Cu (II)	120	5.0·10 ⁻⁴	6.0·10 ⁻⁴	0.6	"
M = Ni (II)	120	1.4·10 ⁻⁴	1.3·10 ⁻⁴	0.45	"

* Неозон-А — N-фенил- α -нафтиламин; ** $> \text{NO} \cdot$ — 4,4',5,5'-тетраметил-2-3-оксид-2-имидазолин-1-оксил.

свободных радикалов, согласно чередующимся одноэлектронным реакциям Х. Фентона, Ф. Габера – К. Вейса [4]:



где M^n и M^{n+1} — валентные формы центрального атома М в комплексе металла ML_m .

Участие комплексов ML_m в гомолитическом распаде пероксидов ведет к сокращению периодов торможения окисления τ_Σ и, следовательно, к уменьшению параметров стабилизирующего действия комплексов металлов, достигаемых за счет катализа реакций обрыва цепей [16]. Поэтому для создания эффективных стабилизаторов окисления возникла необходимость в поиске таких координационных соединений, которые могли бы каталитически взаимодействовать с пероксидами, но без образования свободных радикалов или с крайне низкой вероятностью их образования в объеме растворителя при температуре выше 100 °С [17].

Проведенные исследования впервые показали [17, 18—24], что сформулированному требованию удовлетворяют комплексы металлов, имеющие координационный узел состава $M[Z, YH]_m$, где Z и YH — центры координации хелатообразующих ароматических аминов, гидразонов, гидразидов, алкилфенолов и оксимов; $m = 2, 3$; М — ионы переходного и постпереходного металлов. Исследуемые металлокомплексы, в отличие от свободных лигандов ЛН, способны катализировать распад индивидуальных пероксидов различного строения, например пероксида водорода, α -метилбензил-, α, α' -диметилбензил-, *трет*-бутилгидропероксидов, надбензойной кислоты, а также катализируют распад гидропероксидов и надкислот, образующихся при окислении сложных по составу органических продуктов (например, углеводородных базовых смазочных масел ИПМ-10А, И-20А, АСВ-5) [23, 24]. Наблюдаемые брутто-стехиометрические коэффициенты $f' = (\Delta[ROOH]/[ML_m]_0) \gg 1$ действительно свидетельствуют о каталитическом протекании этого процесса, где $\Delta[ROOH]$ — изменение концентрации пероксида в опыте. При температуре выше 100 °С, когда клеточным эффектом растворителя можно пренебречь, вероятность образования свободных радикалов в объеме крайне мала: $\gamma = w_c/2w_d \ll 1$ [4, 23, 24], где w_c — скорость образования свободных радикалов в объ-

еме, измеренная методом акцепторов свободных радикалов [4]; w_d — общая скорость распада пероксидов, определенная по методу иодометрии [4] (табл. 1).

Основным фактором, определяющим низкое значение параметра γ , является наличие во внутренней координационной сфере металла координированных YH-групп (табл. 2), которые способны эффективно взаимодействовать со свободными радикалами, обеспечивая тем самым крайне низкие значения параметра γ [4].

Действительно, после замены координированных NOH-групп в *бис*(4-*трет*-бутилсалицилальдоксимате)никеля или OH-групп в *бис*(2-окси-5-*трет*-бутилтиофеноляте)никеля на группы $NOCH_3$ и OCH_3 значения параметров γ для соответствующих комплексов никеля возрастают более чем на порядок [24, 25]. Кроме того, между константами скорости взаимодействия α, α' -диметилбензилпероксильных радикалов с координированными NH-группами аминок комплексов никеля (k) и величинами параметров γ , полученными при распаде α, α' -диметилбензилгидропероксида в растворах тех же комплексов никеля, обнаружена симбатная зависимость [24]: чем выше значения константы k , тем меньше значение параметра γ . В пользу участия центров координации YH в реакциях с радикалами, образующимися при внутрисферном распаде гидропероксида, свидетельствует также и наблюдаемое методом ЭПР образование короткоживущих феноксилов при распаде α -метилбензилгидропероксида, катализируемого *бис*(2-окси-5-*трет*-бутилфенолятом) никеля и *бис*(4-(*о*-оксифенил)бутиратом) никеля и *бис*(4-(*о*-оксифенил)бутиратом) меди при 75 и 90 °С соответственно [26].

Практическому применению комплексов металлов в качестве стабилизаторов окисления

Т а б л и ц а 2

Константы комплексообразования K (измерены по данным ЯМР) и константы скорости распада α, α' -диметилбензилгидропероксида k_d в растворах комплексов никеля при 110 °С [4, 26]

NiL_2	K , л/моль	$k_d \cdot 10^2$, л/(моль·с)
$[2-(C_6H_5NH)C_6H_4COO]_2Ni$	40.8	6.7
$[2-(C_6H_5CH=N-NH)C_6H_4COO]_2Ni$	39.3	17.2

существенно способствует и то обстоятельство, что наряду с катализом распада пероксидов они одновременно улучшают ряд других химотологических свойств (например, противоизносные, противозадирные, антифрикционные, моюще-диспергирующие, антинагарные [4, 5]), то есть комплексы металлов являются полифункциональными компонентами (присадками) нефтепродуктов. На основе полученных фундаментальных результатов нами разработаны и внедрены технологии производства и применения кобальт-, медь-, никель- и молибден-содержащих полифункциональных металло-комплексных и металлокластерных присадок к нефтепродуктам в опытно и промышленном масштабах [4, 5, 27].

РЕЗЮМЕ. Роботу присвячено 130-річчю від дня народження Л.В. Писаржевського (13.02.1874—23.03.1938) — видатного хіміка та організатора науки в Україні. Узагальнено основні досягнення Л.В. Писаржевського у дослідженні пероксидів та надкислот. Коротко викладено сучасні результати досліджень в області метало-комплексного каталізу розкладу пероксидів.

SUMMARY. Work is devoted to the 130-anniversary from L.V. Pisarzhevskii's birthday (13.02.1874—23.03.1938) — the outstanding chemist and the organizer of a science in Ukraine. L.V. Pisarzhevskogo's basic achievements in research peroxides and peracids are generalized. Modern results of researches in area catalysis by complexes of by metals decomposition peroxides are briefly stated.

1. *Лев Володимирович Писаржевський.* Матеріали про життя і творчість. -Київ: Вид-во АН УРСР, 1940.
2. *Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И.* Выдающиеся химики мира: Биографический справочник. -М.: Высш. шк., 1991.
3. *Писаржевский Л.В.* Избранные труды. -Киев: Изд-во АН УССР, 1936.
4. *Ковтун Г.А., Моисеев И.И.* Металлокомплексные ингибиторы окисления. -Киев: Наук. думка, 1993.
5. *Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др.* Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа. Кластерные подходы. -Київ: Наук. думка, 2002.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

6. *Національна академія наук. Персональний склад (1918—1998) / В.М. Палій, Ю.О. Храмов.* -Київ: Фенікс, 1998.
7. *Fairey R. J.* // Chem. Soc. -1887. -№ 1. - P. 125—136.
8. *Бах А.Н.* // Журн. Рос. физ.-хим. общ-ва. -1897. -29. -С. 373—380.
9. *Engler G.* // Berichte. -1887. -30. -P. 660—665.
10. *Fenton H.J.H.* // Proc. Chem. Soc. -1893. -9. -№ 1. -P. 113—117.
11. *Менделеев Д.И.* Основы химии (изд. 8-е). -С.-Петербург: Изд-во А.Ф. Цинзерлинга, 1906. -С. 669.
12. *Меликов П., Писаржевский Л.* // Записки АН по физ.-математ. отделению. Сер. VIII. -1898. -Вып. 9. -№ 8. -С. 16.
13. *Л.В. Писаржевский.* Перекиси и надкислоты. -Одесса: Матезис, 1902.
14. *Бродский А.И.* // Укр. хим. журн. -1967. -30, № 11. -С. 1127—1137.
15. *Кобозев Н.И., Соколов Н.Н.* // Журн. физ. химии. -1933. -IV, № 3. -С. 275—279.
16. *Ковтун Г.А.* // Теорет. и эксперим. химия. -1993. -№ 1. -С. 3—18.
17. *Ковтун Г.А., Беренблум И.И.* Металлосодержащие антиоксиданты к нефтепродуктам. -М.: ЦНИИ-ТЭнефтехим, 1978.
18. *Ковтун Г.А., Беренблум А.С., Пустарнакова Г.Ф., Моисеев И.И.* // Докл. АН СССР. -1977. -236, № 1. -С. 150—152.
19. *Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Моисеев И.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1983. -№ 1. -С. 35—40.
20. *Ковтун Г.А., Жуковская Г.Б., Беренблум А.С., Моисеев И.И.* // Нефтехимия. -1982. -22, № 4. -С. 501—503.
21. *Ковтун Г.А., Жуковская Г.Б., Плотникова Н.И.* // Журн. прикл. химии. -1983. -№ 4. -С. 874—877.
22. *Ковтун Г.А., Ермакова Т.И., Шафорост Л.В. и др.* // Нефтепереработка и нефтехимия. -1985. -№ 8. -С. 14—16.
23. *Ковтун Г.А., Моисеев И.И.* // Химическая связь и строение молекул. -М.: Наука, 1984. -С. 249—293.
24. *Ковтун Г.А., Моисеев И.И.* // Координац. химия. -1983. -9, № 9. -С. 1155—1181.
25. *Ковтун Г.А., Лукоянова Г.Л., Беренблум А.С., Моисеев И.И.* // Докл. АН СССР. -1976. -231, № 3. -С. 656—658.
26. *Ковтун Г.А., Моисеев И.И.* // Координац. химия. -1983. -9. -С. 1284—1285.
27. *Kovtun G.A., Kameneva T.M., Gladys S.A. et al.* // Advanced Synthesis and Catalysis. -2002. -344, № 9. -P. 957—964.

Поступила 15.01.2004

О.М. Трохименко

КОМПЛЕКСИ ЦИНКУ (II), КАДМІЮ (II) І РТУТІ (II) З НЕНАСИЧЕНИМ ГЕТЕРОПОЛАНІОНОМ $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$

Методом ЯМР ^{31}P і електронної спектроскопії та елементного аналізу вивчено умови утворення комплексів цинку (II), кадмію (II) і ртуті (II) з ненасиченим моновакантним гетерополаніоном $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. Встановлено утворення у водних розчинах за рН 1.5—4.7 комплексів зі співвідношенням фосфор : метал : молібден = 1:1:11, які виділено у вигляді малорозчинних цезієвих солей.

Широке застосування гетерополікомплексів (ГПК) у каталізі [1], аналітичній практиці [2] і медицині [3] робить актуальним продовження досліджень особливостей комплексоутворення як насичених, так і ненасичених гетерополаніонів з йонами металів. Відомо [4], що ненасичений моновакантний ГПК $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$, похідний від насиченого $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, де $\text{M} = \text{Mo}, \text{W(VI)}$, є комплексоутворювачем по відношенню до великої кількості катіонів з утворенням комплексів складу 1:1 чи 1:2. Комплекси зі співвідношенням компонентів 1:1 [5] утворюються переважно з катіонами металів, для яких характерна октаедрична конфігурація, при цьому поліаніонний ліганд є пентадентатним. Шосте координаційне місце біля йону металу може займати оксо-, гідроксо-, аква- чи інший ліганд [6]. Практично невивченою виявилась взаємодія ненасичених ГПК з катіонами металів головної підгрупи другої групи періодичної таблиці. У даній роботі детально вивчено умови комплексоутворення цинку (II), кадмію (II) і ртуті (II) з моновакантним ГПК $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ у водних розчинах та охарактеризовано продукти реакції у вигляді малорозчинних солей з катіонами цезію і тетрабутиламонію методом елементного аналізу.

Вихідними реагентами слугували молібдат натрію $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і дигідрофосфат калію KH_2PO_4 , а також нітрати чи сульфати двовалентних цинку, кадмію і ртуті (усі ч.д.а.). Кислотно-основні характеристики середовища регулювали за допомогою водних розчинів HCl чи KOH (х.ч.).

Як виявилось, комерційний препарат 12-молібдофосфатної кислоти $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ навіть марки ч.д.а. в процесі синтезу, збереження та приготування розчинів піддається низці перетворень, внаслідок яких, за даними ЯМР ^{31}P , він є сумішшю сполук різного складу, що характеризуються до того ж і різною розчинністю. То-

му синтез молібдофосфатних комплексів контрольованого методом ЯМР ^{31}P складу здійснювали, виходячи з розчинів простих складових (ортофосфат- і молібдат-йонів). У вихідний розчин ($c_{\text{P(V)}} = 5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), крім вказаних компонентів у співвідношенні 1:20 ($c_{\text{P(V)}} : c_{\text{Mo(VI)}}$), вводили соляну кислоту (1:1) в кількості, необхідній для створення певного значення рН заданого об'єму розчину, а також певну кількість розчину катіону металу. Цезієві солі металовмісних ГПК одержували осадженням з водних розчинів їх аніонів додаванням 10-кратного мольного надміру CsCl .

Електронні спектри поглинання розчинів ГПК реєстрували на спектрофотометрі Specord UV-Vis. Оптичну густину розчинів вимірювали фотоелектроколориметром КФК-2МП. Спектри ЯМР ^{31}P одержано за допомогою спектрометра СХР-200 фірми Bruker за температури 293 ± 1 К на частоті 81 МГц відносно ортофосфорної кислоти з масовою часткою H_3PO_4 85 %. Час затримки між 90 імпульсами для якісних вимірювань становив 6 с, для кількісних — 60 с. У роботі використано датчик з діаметром ампул 20 мм.

При утворенні потрібних ГПК можливі три варіанти порядку зливання розчинів, оскільки вони складаються з трьох головних компонентів: молібдату, фосфату та йону металу. Попередні досліди показали, що час, необхідний для максимального виходу досліджуваного комплексу, залежить від порядку зливання розчинів. Так, якщо до суміші розчинів цинку (II) і молібдату додавали розчин фосфату за оптимального значення рН, то для утворення комплексу необхідно було витримувати розчини протягом 1 год. При додаванні в останню чергу розчинів молібдату чи цинку (II) цей час відповідно скорочувався до 30 і 10 хв за кімнатної температури. Аналогічними були спостереження для катіонів кадмію (II) та ртуті (II).

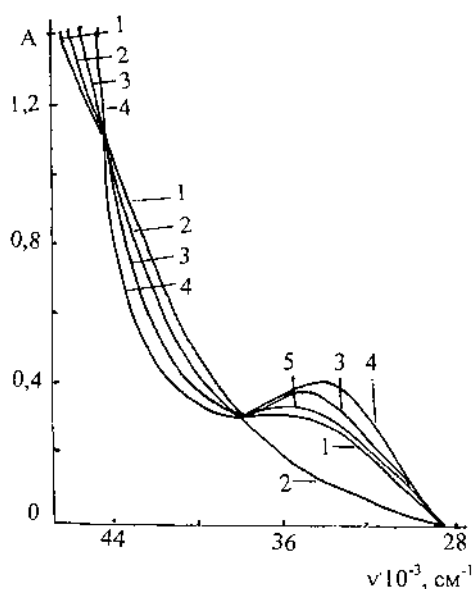


Рис. 1. Електронні спектри поглинання молибдофосфату (1, 2) та його комплексів з цинком (II) (3–5) відносно води: $c_{P(V)} : c_{Mo(VI)} = 1:20$ (1, 2); $c_{P(V)} : c_{Mo(VI)} : c_{Zn(II)} = 1:20:2$ (3–5). рН: 1.1 (1); 3.8 (2–5). $c_{P(V)} : c_{CH_3COOH} = 1:200$ (4) та 1:1000 (5).

Тому в подальших дослідках до попередньо одержаного розчину 11-молибдофосфату за певного значення рН додавали розчин солі необхідного металу.

Молибденвмісні ГПК характеризуються інтенсивним поглинанням в УФ-частині спектру, що обумовлено переносом заряду від кисню до молибдену. 12-молибдофосфат проявляє характерну смугу поглинання ($\epsilon = 2.5 \cdot 10^4$) при 36500 см^{-1} у кислих розчинах (рис. 1, крива 1). При $pH \geq 1.3$ цей максимум поступово зникає внаслідок гідролізу 12-молибдофосфату до 11-молибдофосфату (крива 2). Реакція між $P_{Mo_{11}O_{39}}^{7-}$ і катіонами металів супроводжується відтворенням згаданої смуги внаслідок заміщення ними вакантного місця в структурі Кеггіна з молярними коефіцієнтами світлопоглинання розчинів для цинку (II) $3.2 \cdot 10^4$ (крива 3) та для кадмію (II) і ртуті (II) $2.0 \cdot 10^4$ і $1.8 \cdot 10^4$ відповідно.

Дослідження залежності оптичної густини розчинів від кислотності середовища показало (рис. 2), що максимальний вихід комплексів досягається за рН 1.8–4.8, тобто в ширшому інтервалі рН, ніж рН існування у водному розчині 11-молибдо-

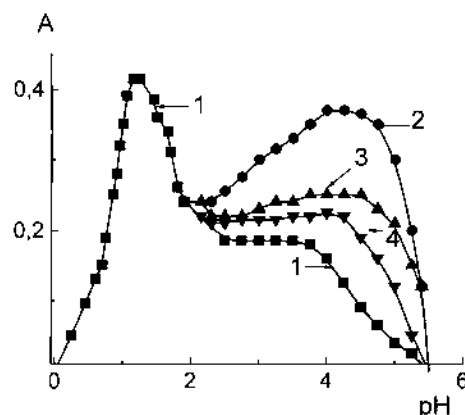


Рис. 2. Залежність оптичної густини водних розчинів молибдофосфату (1) та його комплексів з цинком (II) (2), кадмієм (II) (3) і ртуттю (II) (4) від рН. $c_{P(V)} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$; $c_{P(V)} : c_{Mo(VI)} = 1:20$ (1); $c_{P(V)} : c_{Mo(VI)} : c_{Me(II)} = 1:20:1$ (2–4); $\lambda_{\text{еф}} = 400 \text{ нм}$.

фосфату [7]. У більш кислих розчинах за $1.5 \geq pH \geq 1.0$ катіони металів вилучаються із складу комплексів і рівновага поступово зміщується в бік утворення насиченого 12-молибдофосфату з подальшим його кислотним руйнуванням ($pH < 1.0$) з утворенням фосфату та оксокомплексів молибдену (VI). При $pH > 3.8$ відбувається лужний гідроліз 11-молибдофосфату, а за $pH > 4.8$ — його комплексів з катіонами металів.

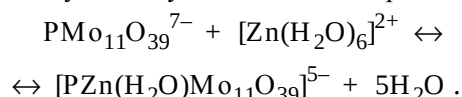
Дослідження складу комплексів у розчинах методом ізомоларних серій показало, що співвідношення між $P_{Mo_{11}O_{39}}^{7-}$ і катіоном металу дорівнює 1:1. Склад цезієвих солей цинк- і кадмійвмісних комплексів встановлено на підставі даних елементного аналізу після їх лужної деструкції [8] (табл. 1). Молибден осаджували 8-оксихіноліном. Фосфор визначали фотометрично, цинк і кадмій — комплексометрично, цезій — атомно-абсорбційним методом. Воду ви-

Т а б л и ц я 1

Результати елементного аналізу ГПК

Сполука	Знайдено розраховано, %				
	Cs	P	Zn(Cd)	Mo	H ₂ O
$Cs_6[PZn(H_2O)Mo_{11}O_{39}] \cdot 11H_2O$	28.62	1.06	2.37	37.91	7.71
	28.59	1.11	2.34	37.84	7.74
$Cs_6[PCd(H_2O)Mo_{11}O_{39}] \cdot 9H_2O$	28.54	1.08	3.99	37.70	6.35
	28.48	1.11	4.01	37.69	6.43

значено прожарюванням наважки за 500 °С до постійної маси. Видно, що заряд аніонного комплексу чисельно зменшується порівняно з ненасиченим $\text{PMo}_{11}\text{O}_{30}^{7-}$ на значення ступеня окиснення йону металу-замісника, наприклад:



Стан гетерополікомплексів у водному розчині на різних ділянках кривих рис. 2 вивчено методом ЯМР ^{31}P . При рН 1.0 насичений ГПК $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (–3.20 м.д.) знаходиться у рівновазі з $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ (–1.10 м.д.), останній за рН > 1.8 домінує. При введенні в систему катіонів металів з'являється новий сигнал, положення якого в спектрі ЯМР ^{31}P , наприклад, для цинк-вмісного ГПК лежить в інтервалі –1.40 ÷ –1.70 м.д. залежно від кислотності середовища (рис. 3, крива 2) та кількості введенного катіону металу (табл. 2, зразки 1, 2, 4, 5, 7–10). Зміщення сигналу ЯМР ^{31}P 11-молібдометалофосфатів в сильне поле при підвищенні рН розчинів в оптимальних межах існування комплексів (табл. 2, зразки 1, 3, 4, 10; табл. 3, зразки 1, 3, 4; табл.

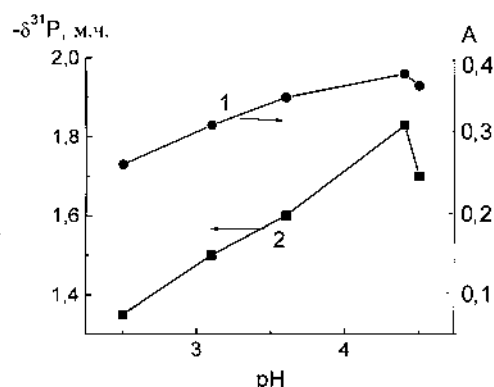
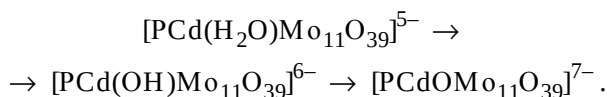


Рис. 3. Залежність оптичної густини водних розчинів комплексу цинку (II) з 11-молібдофосфатом (1) та його хімічних зсувів у спектрах ЯМР ^{31}P (2) від рН.

4, зразки 1, 3) можна пояснити процесами депротонізації аква-ліганду біля атома металу (II), наприклад:



Одержані дані свідчать, що сигнали ЯМР

Т а б л и ц я 2

Дані ЯМР ^{31}P для комплексів Zn^{2+} з молібдофосфатом (водний розчин, $c_{\text{P(V)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, ZnSO_4) *

Номер зразка	Вихідний склад розчину, $c_{\text{P}} : c_{\text{Mo}} : c_{\text{Zn}}$	рН синтезу	$\delta^{31}\text{P}$, м.ч. (% від $\Sigma^{31}\text{P}$)	
			головного сигналу	головних домішок
1	1:20:1	2.5	–1.10 (90)	+0.50 (2), –1.40 (8)
2	1:20:5	2.5	–1.35 (100)	—
3	1:20:1	3.1	–1.10 (85)	–0.25 (5), –1.42 (10)
4	1:20:1	3.6	–1.44 (95)	–0.50 (2), –1.12 (3)
5	1:20:2	3.6	–1.60 (100)	—
6	1:20:1	3.6 (ацетатний буфер)	–1.80 (100)	—
7	1:20:0.25	4.5	–1.46 (22)	+0.70 (30), –0.57 (25), –0.94 (20), –1.16 (3)
8	1:20:0.5	4.5	–1.56 (50)	+0.53 (20), –0.72 (10), –1.10 (20)
9	1:20:0.75	4.5	–1.60 (75)	+0.53 (10), –0.82 (15)
10	1:20:1	4.5	–1.63 (100)	—
11	1:20:1	4.6	–1.70 (100)	—
12	1:20:1	4.6 (ацетатний буфер)	–1.90 (100)	—
13	1:20:1	4.5; 0.17 М CH_3COOH	–1.83 (100)	—
14	1:20:1	4.5; 1.7 М CH_3COOH	–1.80 (90)	+0.47 (3), +0.27 (2), –0.83 (5)

* Сигнали цинквмісного молібдофосфату виділено жирним шрифтом.

Т а б л и ц я 3

Дані ЯМР ^{31}P для комплексів Cd^{2+} з 11-молібдофосфатом (водний розчин, $c_{\text{P(V)}}=5\cdot 10^{-3}$ моль/дм³, CdSO_4) *

Номер зразка	Вихідний склад розчину, $c_{\text{P}} : c_{\text{Mo}} : c_{\text{Cd}}$	pH синтезу	$\delta^{31}\text{P}$, м.ч. (% від $\Sigma^{31}\text{P}$)	
			головного сигналу	головних домішок
1	1:20:2.5	3.6	-1.30 (100)	—
2	1:20:0.5	4.6	-1.20 (10)	+0.54 (40), -0.76 (40), +2.18 (10)
3	1:20:1	4.4	-1.36 (95)	-0.70 (5)
4	1:20:2	4.6	-1.41 (100)	—
5	1:20:3	4.6	-1.56 (100)	—
6	1:20:4.5	4.6	-1.56 (100)	—
7	1:20:1	3.6 (ац.б.)	-1.32 (90)	+0.40 (10)
8	1:20:1	4.4 (ац.б.)	-0.56, -0.83, -1.00 $\Sigma(65)$	+0.75 (5), -1.42 (20) , -3.44 (10)
9	1:20:2	4.6 (ац.б.)	-1.60 (80)	+0.43 (15), -0.74 (2), -1.65 (3)
10	1:20:3	4.5 (ац.б.)	-1.60 (98)	+0.45 (2)

* Сигнали кадміймісного молібдофосфату виділено жирним шрифтом.

Т а б л и ц я 4

Дані ЯМР ^{31}P для комплексів Hg^{2+} з 11-молібдофосфатом (водний розчин, $c_{\text{P(V)}}=5\cdot 10^{-3}$ моль/дм³, HgSO_4) *

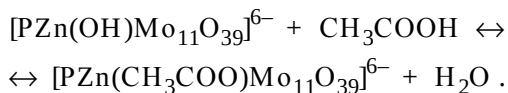
Номер зразка	Вихідний склад розчину, $c_{\text{P}} : c_{\text{Mo}} : c_{\text{Hg}}$	pH синтезу	$\delta^{31}\text{P}$, м.ч. (% від $\Sigma^{31}\text{P}$)	
			головного сигналу	головних домішок
1	1:20:1	3.7	-0.91 (80), -1.13 (10)	+0.36 (10)
2	1:20:2	3.7	-1.13 (30)	+0.36 (10), +0.16 (10), -0.91 (50)
3	1:20:1	4.2	-1.13 (80)	+0.40 (10), +0.16 (10)
4	1:20:1	3.6 (ац.б.)	-1.12 (90)	+0.36 (10)
5	1:20:1	4.4 (ац.б.)	-1.12 ; -0.73 $\Sigma(70)$	+0.54 (30)
6	1:20:2	4.4 (ац.б.)	-1.12 ; -0.73 $\Sigma(75)$	+0.54 (25)
7	1:20:5	4.5 (ац.б.)	-1.12 ; -0.77 $\Sigma(80)$	+0.57 (20)
8	1:20:7	4.5 (ац.б.)	-1.30 (80)	+0.50 (10), -0.50 (3), -2.00 (3)

* Сигнали ртутьмісного молібдофосфату виділено жирним шрифтом.

^{31}P потрійних комплексів зміщені в сильне поле порівняно з ненасиченим подвійним $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ та в слабе поле порівняно з насиченим $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Перерозподіл електронної густини в Кеггін-подібній структурі 11-молібдометалофосфату призводить до зниження його симетрії порівняно з симетрією 12-молібдофосфату, а, отже, до зменшення екранування атома фосфору в його складі.

Встановлено, що компоненти ацетатного буфера в певних концентраційних межах сприяють підвищенню виходу 11-молібдометалофосфатів та зміщенню їх сигналів у сильне поле (табл. 2, зразки 6, 12–14; табл. 3, зразки 7–10; табл. 4, зразки 4–8) та збільшенню молярного коефіцієнта світлопоглинання розчинів з батохромним зміщенням смуги поглинання комплексів (рис. 1, крива 4), ймовірно, внаслідок

заміщення ацетат-йоном ліганду біля металу (II) у складі комплексу:



Проте значний надлишок оцтової кислоти приводить до часткового руйнування ГПК (табл. 2, зразки 13, 14) (рис. 1, крива 5) внаслідок вилучення металів (II) із складу ГПК з утворенням їх ацетатних комплексів.

Таким чином, між ненасиченим моновакантним ГПК $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ та двозарядними катіонами цинку, кадмію і ртуті, для яких характерна октаедрична конфігурація координаційної сфери комплексів, утворюються комплекси зі співвідношенням компонентів 1:1. Аква-ліганд біля металу в складі комплексу здатний депротонуватися та заміщуватися на інший ліганд (ацетат-йон).

РЕЗЮМЕ. Методом ЯМР ^{31}P , електронної спектроскопії та елементного аналізу досліджено умови утворення комплексів цинку (II), кадмію (II) та ртуті (II) з ненасиченим моновакантним гетерополианіоном $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. Установлено утворення в водних розчинах при pH 1.5–4.7 комплексів з співвідношенням

фосфор : метал : молибден = 1:1:11, які виділені в вигляді малорастворимих цезієвих солей.

SUMMARY. It is studied by methods of NMR ^{31}P and electronic spectroscopy and element analyses the conditions the formation complexes of zinc (II), cadmium (II) and mercurium (II) with unsaturated monovacant heteropolyanion $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. It is established the formation in water solution by pH 1.5–4.7 complexes with relationship phosphor : metal : molybdenum = 1:1:11, which were precipitated as insoluble salt with Cs^+ cations.

1. Чуваев В.Ф. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 4. -С. 634–643.
2. Дубовик Д.Б., Тихомирова Т.И., Иванов А.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -**5**, № 9. -С. 902–920.
3. Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A. // Chem. Reviews. -1998. -**98**, № 1. -С. 327–357.
4. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. -Новосибирск: Наука, Сиб. отд-е, 1990.
5. Добрынина Н.А. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 4. -С. 577–587.
6. Юрченко Э.Н. // Координац. химия. -1993. -**19**, № 10–11. -С. 814–830.
7. Pettersson L., Andersson I., Ohman L.-O. // Inorg. Chem. -1986. -**25**, № 26. -Р. 4726–4733.
8. Демушева Л.Г., Кузнецова Л.И., Федотов М.А. // Координац. химия. -2001. -**27**, № 11. -С. 890–897.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 22.01.2004

УДК 541.49:546.56

Е.К. Трунова, А.С. Бережницкая, Е.А. Мазуренко, Т.А. Макотрик

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cu (II) С ЭТИЛЕНДИАМИНДИСУКЦИНАТОМ

Методом электронной спектроскопии исследовано комплексообразование в системе Cu (II)—edds при эквимолярных соотношениях компонентов и $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М. В зависимости от pH растворов обнаружено образование различных димерных форм комплексов, рассчитаны их константы устойчивости и диаграммы распределения. Показано, что комплексы Cu (II) с edds имеют строение искаженного октаэдра, в котором связь металла-комплексообразователя осуществляется с NH- и диссоциированными карбоксигруппами лиганда.

В настоящее время внимание исследователей в области химии координационных соединений привлекает создание соединений определенного состава с заданными свойствами. Среди подобных соединений особое место занимают комплексоны 3d-металлов, применение которых разнообразно, — они используются в нефтяной и газовой промышленности для отмывки технологического оборудования, в

пищевой промышленности, медицине и т.д. [1]. Широкое применение комплексоны переходных металлов нашли в сельском хозяйстве в качестве восполнителей нехватки микроэлементов для растений. Для получения биологически активных комплексонов используют целый ряд лигандов — этилендиаминтетрауксусную (edta), диэтиленetriаминпентауксусную (dtpu), оксоэтилендифосфоновую (oedf) кис-

© Е.К. Трунова, А.С. Бережницкая, Е.А. Мазуренко, Т.А. Макотрик, 2005

лоты и др. [2—4]. Наиболее интересной является этилендиаминдиантарная кислота (edds, L), которая, в отличие от своего структурного аналога edta, в живом организме разлагается на семь незаменимых аминокислот. Ее комплексы с Fe (III) и Mn (II) нашли применение в качестве кормовых добавок для животных и микроудобрений для растений [5]. Восполняя и поддерживая необходимый микроэлементный баланс для живых организмов, не менее важными могут стать комплексы меди, поскольку медь принимает участие в углеродном и белковом обменах в растениях, способствует синтезу витаминов В, С, Р, Е. Нехватка ионов меди приводит к снижению активности синтетических процессов [6]. Поэтому создание биологически активных комплексов на основе edds и меди (II) является интересной и актуальной проблемой. С целью нахождения оптимальных условий синтеза таких соединений и определения концентрационных режимов по их применению необходимо исследовать процессы комплексообразования в системе медь (II)—edds, определить состав, устойчивость и структуру комплексов в растворе.

Цель настоящей работы — исследование взаимодействия ионов меди (II) с этилендиаминдиантарной кислотой в растворе методом электронной спектроскопии. Электронная спектроскопия является одним из наиболее удобных и точных методов установления симметрии ближайшего окружения центрального атома для большинства ионов 3d-металлов. Исходя из анализа положения и интенсивности полос поглощения $d-d$ переходов, можно установить строение координационного полиэдра.

Для синтеза комплексоната меди использовали сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки х.ч. Точную концентрацию ионов Cu^{2+} определяли методом трилометрического титрования с индикатором мурексид. Растворы edds необходимой концентрации готовили по точно взятой навеске. Исследования в растворах проводили методом электронной спектроскопии при эквимолярном соотношении компонентов и $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М. Растворитель — вода.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord M-40 в области $50000\text{—}11000\text{ см}^{-1}$.

Спектрофотометрическое исследование в системе $\text{Cu (II)} : \text{edds} = 1:1$ проводили методом сдвига равновесия. В ЭСП растворов (рис. 1) наблюдаются два максимума в области 16000—

14000 и $38000\text{—}45000\text{ см}^{-1}$. Первый из них соответствует переходам $B_{1g} \rightarrow E_g$ и $B_{1g} \rightarrow A_{2g}$, характерных для иона меди (II) в псевдооктаэдрическом окружении. Искажение октаэдрической конфигурации является результатом эффекта Яна–Теллера [7]. Следовательно, в комплексе с edds медь проявляет координационное число, равное 6, то есть связь центрального атома осуществляется со всеми донорными группами лиганда. Незначительный сдвиг максимума, соответствующего $d-d$ переходам иона меди (II) в длинноволновую область, при низких значениях pH ($0.3\text{—}3.0$) указывает на уменьшение степени аксиального искажения и усиление акцепторных свойств комплекса, то есть упрочение связей металл—лиганд. С увеличением pH происходит дальнейшее смещение максимума этой полосы в область длинных частот и увеличение ее интенсивности, что указывает на образование дополнительного числа связей Cu (II) с edds за счет депротонизации последней. Второй максимум в области $38000\text{—}45000\text{ см}^{-1}$ относится к поглощению самого лиганда и с ростом pH также смещается в область высоких частот.

Для определения протонного состава образующихся комплексов изучалась зависимость изменения величины оптической плотности A от pH (рис. 2). В области pH $0.5\text{—}3.0$ происходит линейное увеличение A , при pH 3.5 наблюдается резкий скачок интенсивности, что свидетельствует о наиболее стабильном (энергетически выгодном) состоянии комплекса определенного состава. При дальнейшем повышении pH до 5.5 кривая снова имеет линейную

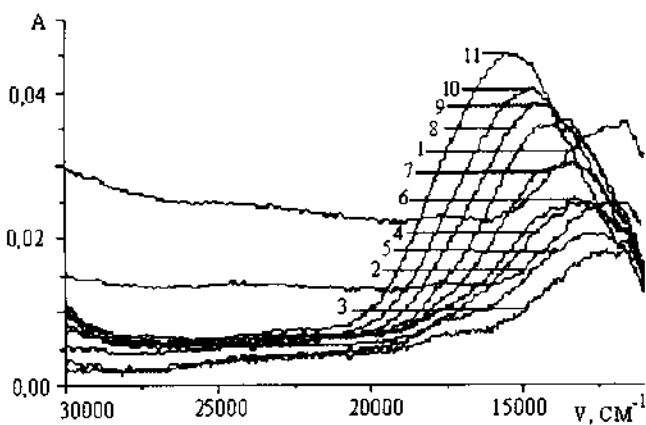


Рис. 1. ЭСП комплексов Cu (II) с edds ($C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М) в зависимости от pH растворов: 1 — 0.5; 2 — 1; 3 — 1.5; 4 — 2; 5 — 2.5; 6 — 3; 7 — 3.5; 8 — 4; 9 — 4.5; 10 — 5; 11 — 5.5.

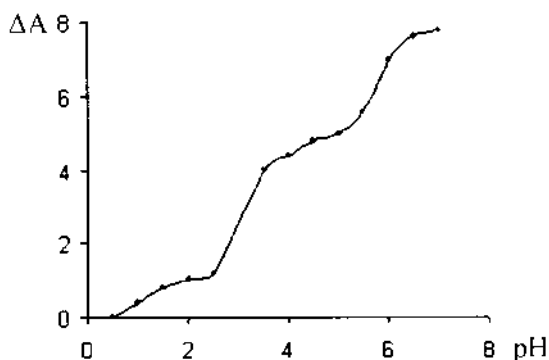


Рис. 2. Изменение величины оптической плотности (ΔA) в системе $\text{Cu (II)} : \text{edds} = 1:1$ в зависимости от pH.

зависимость, а при $\text{pH} \geq 6.0$ значения оптической плотности выходят на постоянные значения. Изменение оптической плотности от pH обусловлено образованием как минимум четырех типов комплексов.

Для количественной оценки процессов комплексообразования в системе $\text{Cu (II)} - \text{edds}$ использовалась математическая программа CLINP 2.1 [8], позволяющая определить состав, долю и константы диссоциации образующихся комплексов. В матрицу для расчетов вводили константы диссоциации edds: $\sum \lg K_n$ (−2.95, −3.88, −6.83, −9.96) при $n=1-4$ и константы устойчивости комплексов CuH_3edds [9]. Для расчета использовали модели комплексов, которые по предварительным данным могли бы образовываться в данной системе. Адекватность модели эксперименту оценивали по уровню погрешности измеренных светопоглощений (0.12) и по совпадению рассчитанной и экспериментальной кривых зависимости Δ от pH. Комплексы, при введении которых в модель для расчета достигалась

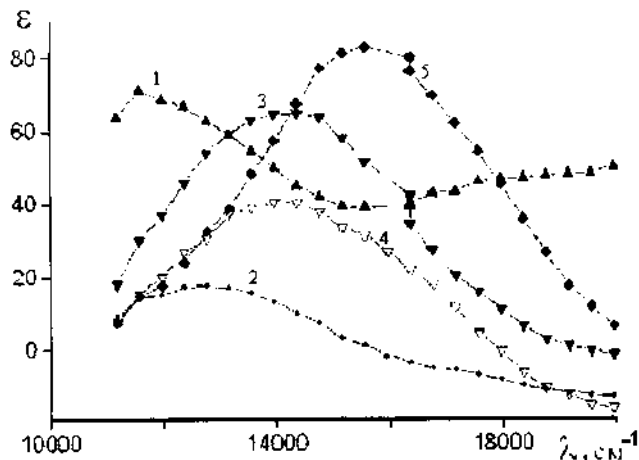


Рис. 3. Изменение значений молярных коэффициентов поглощения (ϵ) в зависимости от длины волны комплексов Cu (II) с edds.

лась адекватность модели эксперименту, приведены в таблице.

На рис. 3 показана зависимость значений молярных коэффициентов экстинкции (ϵ) от длины волны комплексов меди (II) с edds. Наибольшие значения имеют комплексы $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2$, $\text{Cu}_2(\text{HL})_2$ и $\text{Cu}_2(\text{L})_2$. Комплексы $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$ и $\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$ по значениям занимают промежуточное положение. Причем при переходе $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{HL})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{L})_2$ максимумы смещены в длинноволновую область, что однозначно свидетельствует о значительном повышении устойчивости этилендиаминдисукцинатов меди за счет отщепления третьего и четвертого протонов от COO -групп edds, то есть происходит образование связей сначала с α -, а затем с β -карбоксильными группами лиганда. Для комплексов, содержащих по-разному протонированные группы edds, значения молярного коэффициента экстинкции ниже, чем для ди-, моно- и тетрапротонированного комплексов, а положение максимума ϵ для $\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$ практически совпадает с таковым для $\text{Cu}_2(\text{HL})_2$. Очевидно, это связано с тем, что в монопротонированном комплексе связи центрального атома с функциональными группами лиганда более прочные, чем в $\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$ за счет образования хелатного цикла. При отщеплении одного про-

Протонный состав, значения констант диссоциации и коэффициентов молярной экстинкции комплексов меди (II) с edds

Комплекс	$\lg K_{\text{дис}}$		ϵ_{max}
	Уравнение диссоциации	Значение	
$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2$	$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL}) + \text{H}^+$	-0.65 ± 0.17	73.1
$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$	$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL}) \rightarrow \text{Cu}_2(\text{HL})_2 + \text{H}^+$	-3.54 ± 0.06	19.8
$\text{Cu}_2(\text{HL})_2$	$\text{Cu}_2(\text{HL})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L}) + \text{H}^+$	-5.3 ± 0.4	64.5
$\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$	$\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L}) \rightarrow \text{Cu}_2(\text{L})_2 + \text{H}^+$	-5.5 ± 0.3	40.0
$\text{Cu}_2(\text{L})_2$			86.3

тона от COO- группы и образовании $\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$ цикл размыкается, и связь Cu-COO^- становится более слабой. В депротонированном комплексе ион меди связан со всеми донорными атомами лиганда за счет дополнительного замыкания двух β -карбоксильных групп.

Значения $\lg K_{\text{дис}}$ в ряду $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL}) \rightarrow \text{Cu}_2(\text{HL})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L}) \rightarrow \text{Cu}_2(\text{L})_2$ закономерно увеличиваются (по абсолютной величине) (таблица). Причем $\lg K_{\text{дис}}$ комплекса $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2$ значительно ниже, чем $\lg K_{\text{дис}}$ $\text{Cu}_2(\text{HL})_2$ (0.65 и 5.3). Следовательно, отщепление протона происходит намного легче в дипротонированном, чем в монопротонированном комплексе. Значение $\lg K_{\text{дис}}$ (3.54) для $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$ близко к pK_2 edds, что однозначно указывает на образование координационной связи металла с диссоциированными карбоксильными группами. Величины $\lg K_{\text{дис}}$ для комплексов $\text{Cu}_2(\text{HL})_2$ и $\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$ примерно одинаковы и немного ниже pK_3 edds, что свидетельствует о координации металла-комплексообразователя атомами азота edds.

По значениям констант диссоциации и коэффициентов молярной экстинкции были рассчитаны диаграммы распределения всех образующихся комплексных форм в зависимости от pH растворов (рис. 4). С повышением pH растворов в системе происходит последовательное накопление комплексов состава $\text{Cu}_2(\text{H}_n\text{L})$ и $\text{Cu}_2(\text{H}_n\text{L})(\text{H}_{n-1}\text{L})$, где $n=2-0$. Комплексообразование в системе $\text{Cu}(\text{II}) : \text{edds}$ начинается в сильноокислой области, и комплекс $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2$ существует до pH 2.5. Одновременно с ним накапливается смешанный комплекс $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})-$

(HL) , который преобладает в области pH 1.5—4.0. При pH 2.0 происходит накопление димерного монопротонированного комплекса $\text{Cu}_2(\text{HL})_2$, который существует в области pH 3.7—6.0. В состав всех приведенных выше комплексов входит монопротонированный анион edds. Именно эта форма лиганда является наиболее реакционноспособной, поскольку в анионе HL^{3-} реализуется свернутая гош-конформация и лиганд подготовлен к принятию иона-комплексообразователя. При дальнейшем повышении pH в системе накапливается устойчивый депротонированный комплекс $\text{Cu}_2(\text{L})_2$, который существует в широком кислотном диапазоне (pH ≥ 4.5).

В спектрах диффузного отражения (СДО) наблюдаются два широких максимума в области 18000—14500 и 38000—45000 см^{-1} . Первый экстремум указывает, как и в случае ЭСП в растворе, на псевдооктаэдрическое окружение центрального атома, при этом координационное число меди равно 6. Небольшой сдвиг в длинноволновую область указывает на уменьшение степени аксиального искажения, причиной которого может быть усиление акцепторных свойств комплексона. В случае СДО наблюдается расщепление этой полосы, что соответствует двум $d-d$ переходам. Отсутствие аналогичного расщепления в ЭСП может быть связано с невысокой концентрацией исследуемых растворов.

Таким образом, исходя из анализа экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ с edds имеют строение искаженного октаэдра, в котором связь металла-комплексобразователя осуществляется с NH- и диссоциированными карбоксигруппами лиганда. В биметальных комплексах два иона меди связаны между собой мостиковой молекулой воды.

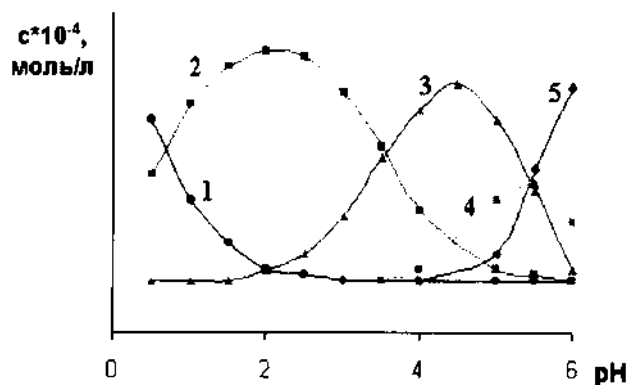


Рис. 4. Диаграмма распределения комплексных форм в системе $\text{Cu}(\text{II}) : \text{edds} = 1:1$ в зависимости от pH: 1 — $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2$; 2 — $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$; 3 — $\text{Cu}_2(\text{HL})_2$; 4 — $\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$; 5 — $\text{Cu}_2(\text{L})_2$.

РЕЗЮМЕ. Методом електронної спектроскопії досліджено комплексоутворення в системі $\text{Cu}(\text{II})-\text{edds}$ при еквімолярному співвідношенні компонентів та $C_{\text{Cu}(\text{II})} = 1 \cdot 10^{-3}$ М. У залежності від pH розчинів помічено утворення різних димерних форм комплексів, розраховано їх константи стійкості та діаграми розподілу. Показано, що комплекси $\text{Cu}(\text{II})$ з edds мають будову деформованого октаедру, в якому зв'язок металу-комплексуювача відбувається з NH- та дисоційованими карбоксигрупами ліганду.

SUMMARY. The complexes formation in system $\text{Cu}(\text{II})-\text{edds}$ at equimolar proportional and $C_{\text{Cu}(\text{II})} = 1 \cdot 10^{-3}$ M by method of electronic spectroscopy, was investigated.

At others pH of solution formation of dimeric forms was observed. The constants of stabilities and diagram of distribution was calculated. The complexes Cu (II) with edds has deformed octahedral configuration shown. In this complex bonds between central metal and ligand across NH- and dissociations carboxylic groups was realized.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты. -М.: Химия, 1988.
2. Жаворонков Н.М. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва. -1984. -29, № 3. -С. 261—265.
3. Wallace A., Wallace G.A. // J. Plant. Nutr. -1983. -6, № 4. -Р. 456—459.
4. Wallace A. // Ibid. -1983. -6, № 4. -Р. 425—428.

5. Мазуренко Е.А., Трунова Е.К. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 7. -С. 24—32.
6. Яцимирский К.Б. Биологические аспекты координационной химии. -Киев: Наук. думка, 1979.
7. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Ч. 3.
8. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
9. Majer J., Springer V., Kopecka B. // Chem. Zvesti. -1966. -20, № 6. -Р. 414—422.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 11.06.2004

УДК 544.18.143

В.В. Соловйов, Л.О. Черненко

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ВЗАЄМОДІЙ $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$ У РОЗПЛАВАХ, ЩО МІСТЯТЬ ВОЛЬФРАМАТИ

На основі результатів неемпіричних розрахунків проведено аналіз енергетичних і електронних характеристик взаємодій $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$, що реалізуються на фоні розбавлених хлоридних розплавів. Встановлено, що можливість утворення катіонізованих аніонів $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ обумовлена як наявністю катіонного оточення, так і електронодонорними властивостями атома вольфраму, які стимулюються катіонним складом розплаву.

В роботі [1] була проведена квантово-хімічна оцінка альтернативних шляхів взаємодії структурних часток розбавленого розплаву зі вмістом вольфраматів у рамках моделі катіон-аніонних взаємодій, результати якої показали, що взаємодія аніона WO_4^{2-} з одно- і двозарядними катіонами протікає через стадію утворення стійких катіонізованих аніонів виду $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ з широким спектром координаційних чисел n .

Констатація можливості утворення катіонізованих аніонів [1] в об'ємі розбавленого розплаву на основі порівняльного аналізу тільки енергетичних характеристик квантово-хімічного дослідження не дає повного уявлення про характер взаємодій вольфрамат-йона з катіонами розплаву. Це обумовлює необхідність детально дослідити особливості впливу катіонного оточення на зміну геометричної і електронної будови аніона WO_4^{2-} . З цією метою в даній роботі детально досліджено процеси

взаємодії вольфрамат-йона з одно- і двозарядними катіонами (Li^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+}).

Розрахунки проводились за програмним комплексом GAMESS [2] методом Хартрі-Фока у валентно-розщепленому базисі SBK-31G з додаванням на атомах кисню і катіона по шість компонент поляризаційних d -функцій. Часткове врахування ефектів електронної кореляції в екстремальних точках потенціальної поверхні взаємодії $WO_4^{2-} \dots M^{m+}$ здійснювалось із застосуванням теорії збурення Меллера-Плесета 2-го порядку (MP-2) [3], що найбільше відповідає методам і цілям нашої роботи. Особливості використання програми описано в роботі [1].

На рис. 1 представлена оптимізована тетраедрична структура вольфрамат-йона, яка підтверджується даними по спектроскопії в розбавлених розплавах хлоридів лужних металів [4], а відстань $R_{W-O}=17.89$ нм (рис. 1) знаходиться у доброму узгодженні з експеримен-

© В.В. Соловйов, Л.О. Черненко, 2005

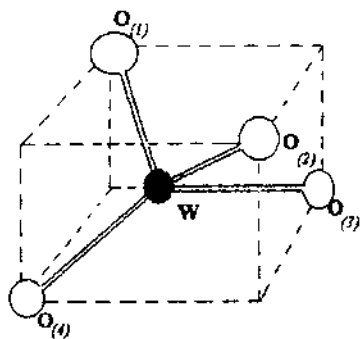


Рис. 1. Геометрична будова аніона WO_4^{2-} . $R(\text{W}-\text{O}_{(1-4)}) = 0.1789 \text{ нм}$; $\angle \text{O}_{(1)}-\text{W}-\text{O}_{(2)} = 109.479^\circ$.

тальною ($R_{\text{W}-\text{O}} = 0.1706 \text{ нм}$) [5]. Це відкриває перспективи моделювання фізико-хімічних властивостей взаємодіючих структурних часток розплавів шляхом розрахунку їх енергетичних і зарядових характеристик.

Враховуючи те, що якісна картина взаємодії вольфрамат-йона з катіонами різної поляризуєної сили залишається однаковою, а кількісні зміни повинні залежати тільки від природи катіона, на рис. 2 представлена потенціальна поверхня взаємодії $\text{Li}^+ \dots \text{WO}_4^{2-}$, яка має два мінімуми енергії. Абсолютний мінімум енергії (область А) відповідає взаємодії аніона з катіоном по бісектрисі кута $\text{O}_{(1)}-\text{W}-\text{O}_{(2)}$, а локальний (область В) — взаємодії аніона з катіоном на продовженні зв'язку $\text{W}-\text{O}_{(1)}$ (рис. 3). Знайдені мінімуми енергії розділені невеликим потенціальним бар'єром ($\delta = 0.168 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль}$),

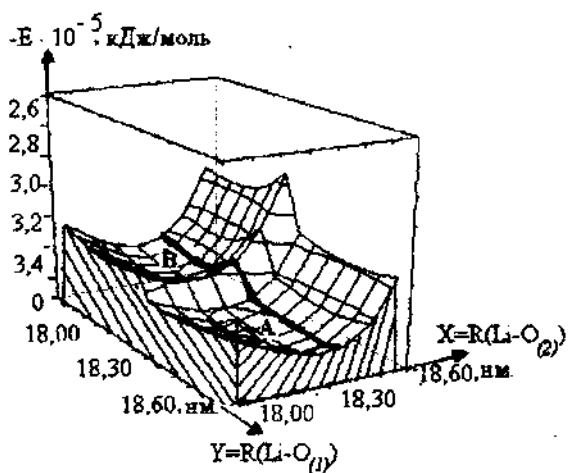


Рис. 2. Потенціальна поверхня взаємодії $\text{Li}^+ \dots \text{WO}_4^{2-}$. Виділена лінія відповідає руху катіона Li^+ вздовж координати реакції між абсолютним (А) та локальним (В) мінімумами енергії.

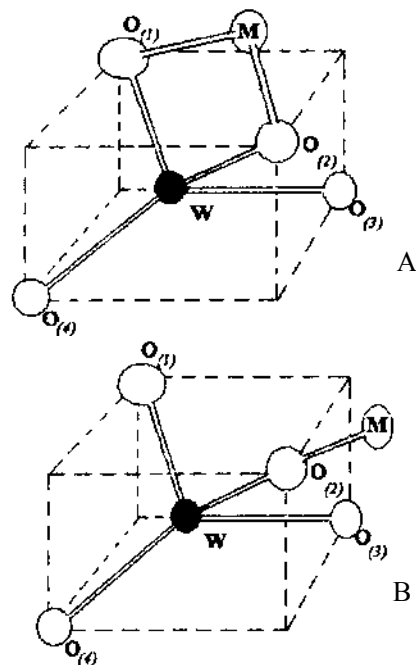


Рис. 3. Оптимізована будова катіонізованого аніона $\{\text{M}^{m+}[\text{WO}_4]^{2-m}\}^{(m-2)+}$ в стані А: $R(\text{W}-\text{O}_{(1,2)}) = 0.1825 \text{ (I), } 0.1851 \text{ (II), } 0.1882 \text{ (III) нм}$; $R(\text{W}-\text{O}_{(3,4)}) = 0.1752 \text{ (I), } 0.1732 \text{ (II), } 0.1719 \text{ (III) нм}$; $\angle \text{O}-\text{W}-\text{O} = 92.641^\circ \text{ (I), } 87.139^\circ \text{ (II), } 85.984^\circ \text{ (III)}$; і в стані В: $R(\text{W}-\text{O}_{(1,2)}) = 0.1848 \text{ (I), } 0.1880 \text{ (II), } 0.1926 \text{ (III) нм}$; $R(\text{W}-\text{O}_{(3,4)}) = 0.1760 \text{ (I), } 0.1750 \text{ (II), } 0.1742 \text{ (III) нм}$; $\angle \text{O}-\text{W}-\text{O} = 108.846^\circ \text{ (I), } 106.515^\circ \text{ (II), } 105.570^\circ \text{ (III)}$. $\text{M}^{m+} = \text{Li}^+ \text{ (I), } \text{Ca}^{2+} \text{ (II), } \text{Mg}^{2+} \text{ (III)}$.

що вказує на можливість аніона взаємодіяти з катіоном як по бісектрисі будь-якого з кутів $\text{O}-\text{W}-\text{O}$, так і на продовженні будь-якого із зв'язків $\text{W}-\text{O}$. Оптимальні ядерні конфігурації катіонізованих аніонів $\{\text{Li}_n^+[\text{WO}_4]^{2-n}\}^{(n-2)+}$ для $n=2-5$ представлені на рис. 4, а-г. Якісно аналогічні структури для відповідних координаційних чисел мають і катіонізовані аніони, що утворились в процесі взаємодії аніона WO_4^{2-} з двозарядними катіонами.

Як показали отримані в процесі розрахунків значення порядків внутрішньоаніонних зв'язків B_{ij} (табл. 1), при наближенні катіону Li^+ по бісектрисі кута $\text{O}_{(1)}-\text{W}-\text{O}_{(2)}$ вздовж координати реакції до точки абсолютного мінімуму енергії відбувається зменшення величин B_{ij} атома вольфраму з прилеглими до катіона атомами кисню ($\text{W}-\text{O}_{(1,2)}$) приблизно в 2 рази і одночасно — збільшення B_{ij} атома W з віддаленими від катіона атомами кисню ($\text{W}-\text{O}_{(3,4)}$) на 0.097, порівняно з такими в "ізолюваному" аніоні.

При подальшому "нарощуванні" катіонів у координаційній сфері аніона (табл. 1) від-

бувається зменшення одночасно всіх порядків зв'язків $B_{ij}(W-O_{(1-4)})$, що вказує на можливість дисоціації вольфрамат-йона під впливом надлишку катіонів. Слід відмітити, що процес послаблення внутрішньо-аніонних зв'язків $W-O$ відбувається більш ефективно при наближенні катіонів магнію, ніж катіонів літію, для всього спектру координаційних чисел n (табл. 1), а при наближенні п'яти катіонів магнію відбувається дестабілізація зв'язку $W-O_{(4)}$ ($B_{ij}(W-O_{(4)}) = -0.239$) і різке (приблизно в 7 разів) послаблення зв'язків $W-O_{(1-3)}$ у порівнянні з такими в "ізолюваному" аніоні.

Для більш чіткого розуміння характеру взаємодій вольфрамат-йона з одно- і двозарядними катіонами розплаву, був проведений порівняльний аналіз зарядових характеристик атомів за Льовдіним в "ізолюваному" WO_4^{2-} і катіонізованих аніонах (табл. 1), який показав, що катіон-аніонна взаємодія приводить до переносу заряду з аніона на катіони Li^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} . При цьому для взаємодії аніона WO_4^{2-} з катіонами Li^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} ефект переносу заряду на катіони збільшується як з ростом координаційного числа n , так і зі збільшенням пи-

того заряду катіона, що приводить, наприклад, при взаємодії аніона з п'ятьма катіонами магнію до значного переносу електронного заряду з аніона (табл. 1), в результаті чого відбувається дисоціація WO_4^{2-} . Порівняльний аналіз величин зарядів на атомах в "ізолюваному" аніоні WO_4^{2-} і катіонізованих аніонах $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(m-2)+}$ дозволив виявити пріоритет донорних властивостей атома вольфраму у порівнянні з такими на атомах $O_{(1)}-O_{(4)}$ (табл. 1), незважаючи на те, що атом W заряджений позитивно. Так, внаслідок взаємодії Li^+ з WO_4^{2-} величина електронного заряду на центральному атомі W зменшилася на 0.293 е, на атомах $O_{(1)}$, $O_{(2)}$ — на 0.184 е, на $O_{(3)}$ — на 0.090 е, а на $O_{(4)}$ — аналогічно $O_{(3)}$ (табл. 1). У випадку взаємодії $WO_4^{2-} \dots Mg^{2+}$ на атомі W заряд зменшився на 0.376 е, на $O_{(1)}$, $O_{(2)}$ — на 0.161 е, на $O_{(3)}$ аналогічно $O_{(4)}$ — на 0.178 е (табл. 1).

Виявлені вище особливості переносу зарядів у процесі катіон-аніонної взаємодії супроводжуються перерозподілом електронної густини на атомних орбіталях досліджуваних об'єктів. Порівняльний аналіз заселеностей атомних орбіталей за Льовдіним (табл. 2) пока-

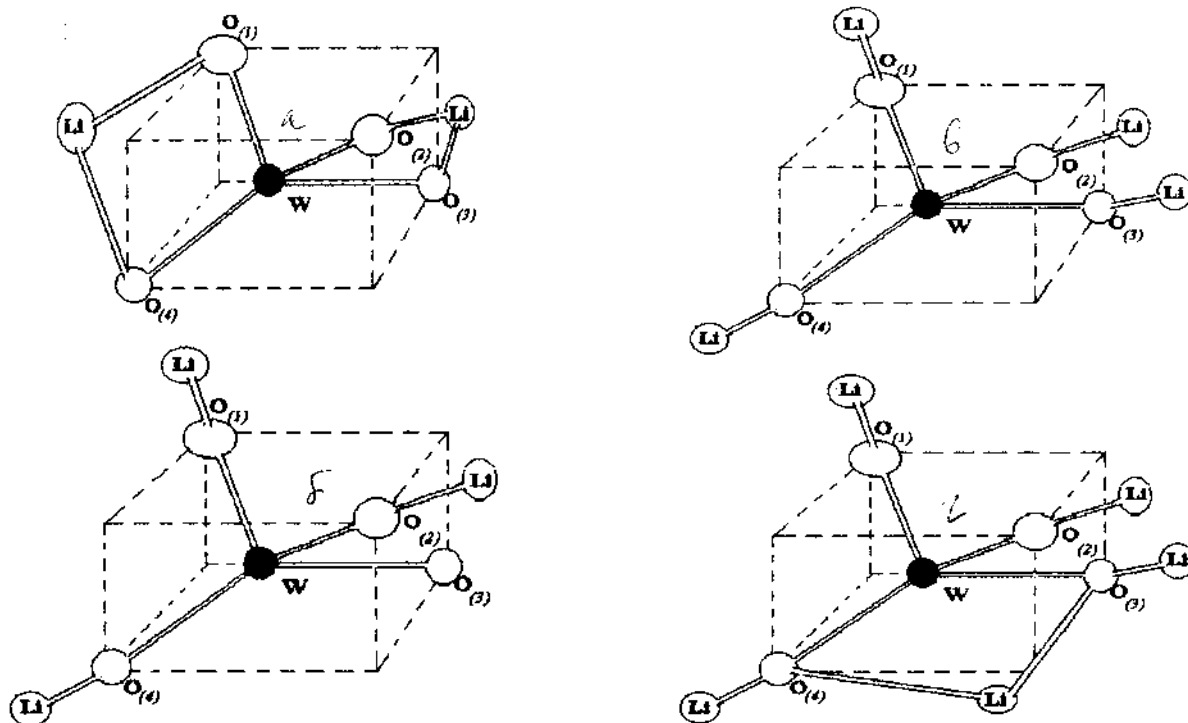


Рис. 4. Геометрична будова катіонізованого аніона $\{Li_n^+WO_4\}^{(n-2)+}$: $n=2$, $R(W-O_{(1-4)}) = 0.1766$, $R(Li-O_{(1)}) = 0.1889$, $\angle O_{(1)}-W-O_{(2)} = 96.8^\circ$ (а); $n=3$, $R(W-O_{(1-3)}) = 0.1789$, $R(W-O_{(4)}) = 0.1716$, $R(Li-O_{(1)}) = 0.1723$ нм, $\angle O_{(1)}-W-O_{(2)} = 101.5^\circ$ (б); $n=4$, $R(W-O_{(1-4)}) = 0.1768$, $R(Li-O_{(1)}) = 0.1782$ нм, $\angle O_{(1)}-W-O_{(2)} = 109.5^\circ$ (в); $n=5$, $R(W-O_{(1,2)}) = 0.1754$, $R(W-O_{(3,4)}) = 0.1848$, $R(Li-O_{(1)}) = 0.1874$ нм, $\angle O-W-O = 107.5^\circ$ (г).

Т а б л и ц я 1

Основні оптимізовані характеристики досліджуваних взаємодій (вибіркові дані)

Об'єкт	n	B _{ij}			Заряд на атомі			
		W–O ₍₁₎	W–O ₍₄₎	M–O ₍₁₎	W	O ₍₁₎	O ₍₄₎	M _n
WO ₄ ²⁻	0	1.146	1.146	—	1.562	–0.890	–0.890	—
nLi ⁺ ...[WO ₄] ²⁻	1	0.574	1.243	0.596	1.855	–0.706	–0.800	0.159
	2	0.625	0.625	0.533	2.116	–0.654	–0.654	0.249
	3	0.480	1.416	0.810	2.102	–0.640	–0.706	0.510
	4	0.623	0.623	0.684	2.227	–0.622	–0.622	0.566
	5	0.092	0.725	0.518	2.239	–0.597	–0.610	0.633
nMg ²⁺ ...[WO ₄] ²⁻	1	0.366	1.365	0.777	1.938	–0.729	–0.712	0.944
	2	0.549	0.549	0.564	2.213	–0.647	–0.647	1.187
	3	0.479	1.616	0.748	2.163	–0.695	–0.546	1.490
	4	0.730	0.730	0.472	2.253	–0.680	–0.680	1.617
	5	–0.239	0.178	1.134	2.806	–0.262	–0.156	1.242

Т а б л и ц я 2

Заселеності атомних орбіталей зовнішніх оболонок для досліджуваних взаємодій (вибіркові дані)

Атом	Орбі- таль	nLi ⁺ ...[WO ₄] ²⁻			nMg ²⁺ ...[WO ₄] ²⁻		Атом	Орбі- таль	nLi ⁺ ...[WO ₄] ²⁻			nMg ²⁺ ...[WO ₄] ²⁻	
		n=0	n=1	n=5	n=1	n=5			n=0	n=1	n=5	n=1	n=5
W	5s	0.967	0.964	0.964	0.961	0.956	O ₍₁₎	2s	0.596	0.578	0.564	0.577	0.553
	5p _x	1.000	0.992	1.009	0.993	0.966		2p _x	1.109	1.072	1.108	1.053	1.159
	5p _y	1.000	0.992	0.994	0.986	0.988		2p _y	1.109	1.121	1.117	1.137	1.174
	5p _z	1.000	1.016	0.990	1.029	0.991		2p _z	1.109	1.140	1.145	1.165	1.191
	5d _{xx}	0.344	0.344	0.416	0.347	0.598	O ₍₄₎	2s	0.596	0.601	0.577	0.605	0.561
	5d _{yy}	0.344	0.448	0.417	0.461	0.381		2p _x	1.109	1.132	1.105	1.150	0.999
	5d _{zz}	0.344	0.380	0.426	0.336	0.447		2p _y	1.109	1.130	1.130	1.131	1.221
	5d _{xy}	0.490	0.520	0.373	0.559	0.419		2p _z	1.109	1.054	1.119	1.018	1.260
	5d _{xz}	0.490	0.481	0.361	0.452	0.308	M	s*	—	0.122	0.144	0.135	0.173
	5d _{yz}	0.490	0.325	0.451	0.320	0.433							
	6s	0.568	0.565	0.565	0.562	0.569							

* Орбіталі зовнішніх оболонок для катіонів Li⁺ (L-оболонка) і Mg²⁺ (M-оболонка).

зав, що для взаємодії WO₄²⁻...nM^{m+} (n=1) відбувається заповнення орбіталей валентних оболонок катіонів M^{m+}. Прояв акцепторних властивостей катіона у процесі катіон-аніонної взаємодії не тільки супроводжується зменшенням електронної густини переважно на 2s- і 2p_x-ор-

біталах атомів кисню O_(1,2) та на 2p_z-орбіталах атомів кисню O₍₃₎ і O₍₄₎, а й ініціює виникнення донорних властивостей аніона, що викликає відтік електронної густини переважно з 5d_{yz}-орбіталей атома вольфраму (табл. 2). Так, внаслідок взаємодії WO₄²⁻ з катіоном Li⁺ елек-

тронна густина на $5d_{yz}$ -орбіталі атома вольфраму зменшилася на 0.165 е, на $2s$ - і $2p_x$ -орбіталах атомів кисню $O_{(1,2)}$ вона зменшилася відповідно на 0.018 е і 0.037 е, а на $2p_z$ -орбіталах атомів кисню $O_{(3)}$ і $O_{(4)}$ — на 0.055 е.

Приведені вище результати вказують на те, що основний донорний вклад аніона в процес катіон-аніонної взаємодії належить d -орбітям центрального атома W (табл. 2). Слід відмітити незначний ефект превалювання переносу електронної густини з аніона (з домінантою на центральному атомі) на катіони з більшою поляризуючою силою (наприклад, Mg^{2+}) порівняно з катіоном Li^+ у досліджуваних взаємодіях (табл. 2), який посилюється зі зростанням координаційного числа. Це викликає різке послаблення внутрішньоаніонних зв'язків W–O. А при взаємодії аніона з п'ятьма катіонами магнію відбувається навіть дестабілізація зв'язку W– $O_{(4)}$, викликана як проявом акцепторних властивостей катіонів, так і електронодонорним ефектом центрального атома аніона, що ілюструється інтенсивним зменшенням електронної густини переважно $5d_{xy}$ -, $5d_{xz}$ -, $5d_{yz}$ -орбіталей атома вольфраму — відповідно на 0.071 е, 0.182 е, 0.057 е; $2s$ - і $2p_x$ -орбіталей атома $O_{(4)}$ — відповідно на 0.035 е і 0.110 е та $2s$ -орбіталей атомів $O_{(1-3)}$ — на 0.043 е (табл. 2) внаслідок катіон-аніонних взаємодій.

Таким чином, результати неемпіричних розрахунків енергетичних і електронних характеристик взаємодій $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$ показали, що присутність катіонів у сольватній оболонці аніона, а також виявлений значний електронодонорний ефект атома вольфраму, що виникає в процесі катіон-аніонної взаємодії, — два головних фактори, що ініціюють не тільки послаб-

лення внутрішньоаніонних зв'язків, а й дисоціацію вольфрамат-йона в результаті впливу надмірної кількості катіонів сильної поляризуючої дії, залишаючи незмінним головний результат — утворення катіонізованих аніонів виду $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ в об'ємі розплаву.

РЕЗЮМЕ. На основі результатів неемпіричних расчётов проведен анализ энергетических и электронных характеристик взаимодействий $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$, реализующихся на фоне разбавленных хлоридных расплавов. Установлено, что возможность образования катионизированных анионов $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ обусловлена как наличием катионного окружения, так и электронодонорными свойствами атома вольфрама, которые проявляются под влиянием катионного состава расплава.

SUMMARY. On the basis of the results of the not empirical calculations the analysis of the power and the electronic characteristics of the interactions $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$, sold on the background of the diluted chloride melts is carried spent. It is established, that formation of the cations anions $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ is caused as the presence of the cations environments, and by the electrons-donors properties of the tungsten, arising under the influence cations structure in melts.

1. Соловійов В.В., Черненко Л.О. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 12. -С. 84—87.
2. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // Comput. Chem. -1993. -14, № 11. -Р. 1347—1363.
3. Frisch M.J., Head-Gordon M., Pople J.A. // Chem. Phys. -1990. -166, № 4. -Р. 275—280.
4. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. -К.: Наук. думка, 1977.
5. Clark G.M., Doyle W.P. // Spectrochim. Acta. -1966. -22. -Р. 1441—1447.

Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка

Надійшла 16.02.2004

УДК 547.924

Ю.Б. Трач, М.О. Черній

ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗКЛАДУ ГІДРОПЕРОКСИДУ ТРЕТБУТИЛУ В ПРИСУТНОСТІ БОРИДУ МОЛІБДЕНУ

Досліджено закономірності розкладу гідропероксиду третбутилу в присутності бориду молібдену MoB. Вивчено вплив початкових концентрацій гідропероксиду, каталізатора, води, 1,2-епоксиоктану, третбутанолу і його ізомерів на перебіг реакції. Запропоновано кінетичну схему та розраховано кінетичні параметри процесу.

© Ю.Б. Трач, М.О. Черній, 2005

Епоксидування ненасичених сполук органічними гідропероксидами у присутності молібденвмісних каталізаторів є важливим процесом органічного синтезу для одержання епоксидів, які знаходять використання для одержання багатьох цінних кисневмісних похідних [1—3]. У залежності від складу каталізатора і умов проведення процесу паралельно з основним процесом каталітичного епоксидування в тій чи іншій мірі можливий паралельний перебіг реакції непродуктивного розкладу гідропероксиду, що приводить до зменшення селективності одержання основного продукту — епоксиду. З метою оптимізації процесу епоксидування важливим є вивчення закономірностей і механізму процесу розкладу гідропероксиду, що дасть можливість зменшити внесок цієї реакції в процес епоксидування. Крім цього, порівняння закономірностей перебігу процесів розкладу гідропероксиду і гідропероксидного епоксидування, можливо, дозволить встановити механізми цих складних реакцій.

У роботі досліджено закономірності розкладу гідропероксиду третбутилу (ГПТБ) у присутності каталізатора — бориду молібдену MoV , а також вплив на цей процес води, продукту розкладу ГПТБ — третбутилового спирту (ТБС), ізомерів ТБС — бутанолу-1 (БС) і 2-метил-пропанолу-1 (ІБС) та продукту епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу в присутності MoV — 1,2-епоксиоктану (ЕП).

Процес проводили в термостатованому скляному реакторі в атмосфері аргону. Момент вводу каталізатора в реакційну суміш вважався початком реакції. Через певні проміжки часу відбирали проби для аналізу на вміст гідропероксиду, який визначали йодометрично. Як розчинник використовували толуол — реактивний препарат марки ч., який додатково сушили і переганяли. ГПТБ використовували свіжоперегнаним з вмістом основної речовини не менше 99.5 %, визначеним йодометричним методом аналізу. MoV одержували шляхом сплавлення шихти з чистих компонентів в електродуговій печі в атмосфері аргону. Структуру одержаного бориду підтверджували дифрактометрично. Питова поверхня подрібненого MoV , визначена методом десорбції азоту, складала $0.3 \text{ м}^2/\text{г}$.

На кривих витрати ГПТБ в часі спостерігався початковий період, протягом якого швидкість процесу збільшувалась (рис. 1). Відділення твердої фази каталізатора після цього

періоду приводить практично до припинення витрати ГПТБ. Це може свідчити, що наявність індукційного періоду не пов'язана з нагромадженням активної розчиненої форми цього каталізатора, а зумовлена, мабуть, активацією поверхні каталізатора, в результаті якої утворюються каталітично активні центри. Після закінчення індукційного періоду криві витрати ГПТБ спрямляються в координатах $\ln[\text{ГПТБ}] - t$ (час реакції), що свідчить про перший біжучий порядок реакції за гідропероксидом після початкового періоду, а також про те, що після цього періоду процес відбувається, мабуть, на повністю активованому каталізаторі.

Виходячи з цього, кінетичну криву після закінчення індукційного періоду екстраполювали до початкової концентрації ГПТБ (рис. 1) і знаходили початкову швидкість процесу W_0 в умовах, що відповідають проведенню процесу на повністю активованому каталізаторі.

Залежність початкової швидкості витрати ГПТБ від початкової концентрації ГПТБ наведена на рис. 1. Видно, що при збільшенні початкової концентрації ГПТБ швидкість процесу лінійно зростає, що свідчить про перший порядок реакції за цим реагентом. Збільшення початкової концентрації гідропероксиду приводить також до зменшення індукційного періоду, що вказує на участь ГПТБ у процесі активації каталізатора. Залежність W_0 від вмісту каталізатора, як і у випадку ГПТБ, є лінійною (рис. 1). Збільшення вмісту каталізатора в реакцій-

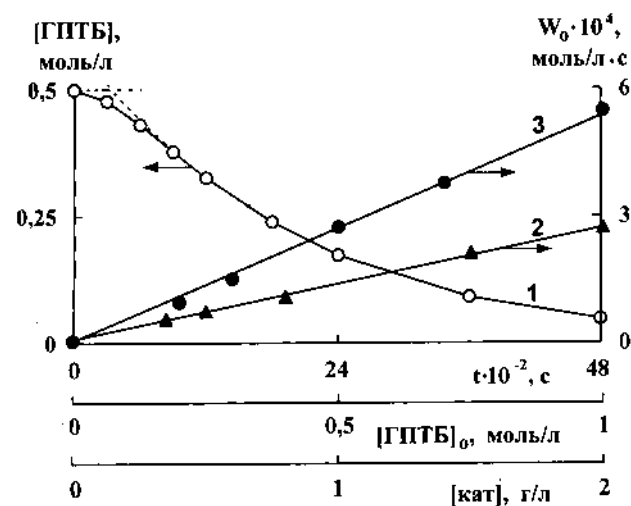


Рис. 1. Кінетична крива витрати ГПТБ (1) і залежність початкової швидкості розкладу гідропероксиду від початкових концентрацій каталізатора (2) ($[\text{ГПТБ}]_0 = 0.5 \text{ моль/л}$) і ГПТБ (3) ($[\text{кат}]_0 = 2 \text{ г/л}$) при 375 К .

ній суміші приводить до зменшення індукційного періоду реакції.

Введення в реакційну суміш перед початком реакції 1,2-епоксиоктану приводить до зменшення початкової швидкості процесу (рис. 2).

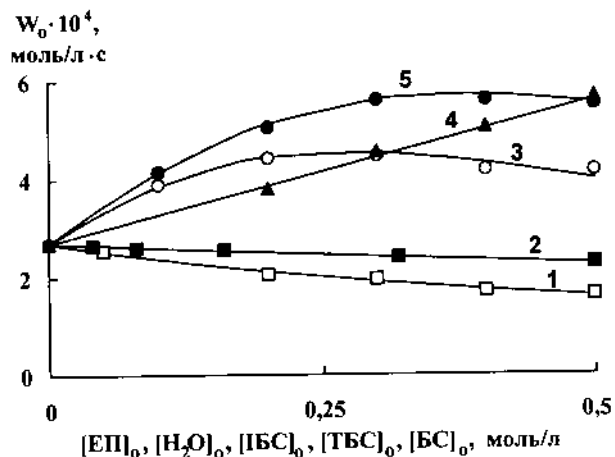


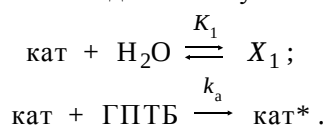
Рис. 2. Залежність початкової швидкості розкладу гідропероксиду від початкових концентрацій 1,2-епоксиоктану (1), води (2), ІБС (3), ТБС (4) і БС (5). $T=375\text{ K}$, $[\text{ГПТБ}]_0=0.5\text{ моль/л}$, $[\text{кат}]_0=2\text{ г/л}$.

Індукційний період при цьому практично не змінюється. Вода в дослідженій області концентрацій збільшує початковий період процесу і зменшує швидкість витрати гідропероксиду після цього періоду (рис. 2). Збільшення тривалості індукційного періоду пропорційне кількості введенної води перед початком реакції.

Вплив продукту реакції третбутанолу і його ізомерів — бутанолу та ізобутанолу, введених у реакційну суміш перед початком реакції, наведений на рис. 2. З рисунку видно, що вплив досліджених спиртів на процес є різним. Введення третбутанолу приводить до збільшення початкової швидкості процесу. При введенні в реакційну суміш БС та ІБС швидкість реакції спочатку зростає і після досягнення максимуму починає зменшуватись. Криві витрати ГПТБ при всіх досліджених початкових концентраціях спиртів після індукційного періоду спрямляються в координатах $\ln[\text{ГПТБ}]-t$. Індукційний період при цьому практично не змінюється.

Наведені дані свідчать, що розклад ГПТБ у присутності МоВ складається з двох послідовних процесів — активування каталізатора і реакції каталітичного розкладу гідропероксиду. Під час першого процесу вихідний каталізатор $[\text{кат}]_0$ під дією гідропероксиду переходить в

активовану форму кат^* . Введення в реакційну систему перед початком реакції води приводить до її комплексоутворення з вихідним каталізатором і утворення неактивного комплексу $\text{кат} + \text{H}_2\text{O}$. Внаслідок цього сповільнюється процес активування, що проявляється у збільшенні індукційного періоду. Процес активування каталізатора можна подати наступною схемою:



Враховуючи, що процес активування проходить на початку реакції, зміною ГПТБ під час цього процесу можна знехтувати і прийняти її рівною $[\text{ГПТБ}]_0$. У цьому випадку швидкість утворення активної форми каталізатора кат^* буде дорівнювати:

$$\frac{d[\text{кат}^*]}{dt} = \frac{k_a[\text{ГПТБ}]_0([\text{кат}]_0 - [\text{кат}^*])}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}]_0}.$$

Інтегруючи це рівняння, знаходимо:

$$[\text{кат}^*] = [\text{кат}]_0 \left(1 - e^{-\frac{k_a[\text{ГПТБ}]_0 t}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}]_0}} \right). \quad (1)$$

Згідно з цим рівнянням, після індукційного періоду $[\text{кат}^*] = [\text{кат}]_0$. Із залежності тривалості індукційного періоду від концентрацій $[\text{ГПТБ}]_0$ і $[\text{H}_2\text{O}]_0$ розраховано значення величин:

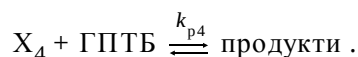
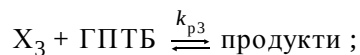
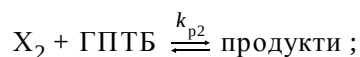
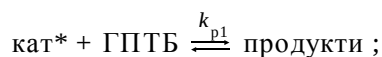
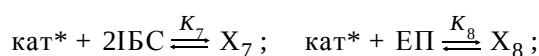
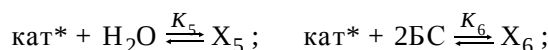
$$k_a = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \quad K_1 = 3.7 \text{ л/моль}.$$

Збільшення швидкості процесу при введенні спиртів може бути зумовлене утворенням активного комплексу кат^* —спирт після індукційного періоду або переходом частини кат^* під час початкового періоду в більш активну форму. Якщо активуючий вплив спирту пов'язаний з утворенням активного комплексу кат^* —спирт, то у випадку ТБС, який є продуктом розкладу ГПТБ і концентрація якого під час перебігу реакції збільшується, залежність витрати ГПТБ після індукційного періоду в координатах $\ln[\text{ГПТБ}]-t$ не повинна бути лінійною. Однак експериментальні дані свідчать, що дана залежність як у присутності введеного перед початком реакції ТБС, так і без наявності в реакційній суміші початково введеного третбутанолу, є лінійною. Це вказує на те, що активуючий вплив спиртів зумовлений, мабуть, переходом на початку процесу під дією спиртів частини кат^* в більш активні форми (X_2 (ТБС), X_3 (БС) і X_4 (ІБС)), кількість яких пропорційна

початковій концентрації спирту, що можна виразити добутками $k_2[\text{ТБС}]_0[\text{кат}^*]$, $k_3[\text{БС}]_0[\text{кат}^*]$, $k_4[\text{ІБС}]_0[\text{кат}^*]$, де k_2 , k_3 , k_4 — константи, які характеризують здатність кат^* під дією відповідно ТБС, БС і ІБС переходити в X_2 , X_3 і X_4 .

Зменшення швидкості реакції процесу каталітичного розкладу ГПТБ при великих концентраціях БС і ІБС зумовлене, мабуть, утворенням неактивних комплексів цих спиртів з активною формою каталізатора, до складу яких входять дві молекули спирту.

Процес каталітичного розкладу ГПТБ можна подати схемою:



Згідно з наведеною схемою, швидкість витрати ГПТБ розраховується за рівнянням (2) (див. нижче), де $[\text{ТБС}]_0$, $[\text{БС}]_0$, $[\text{ІБС}]_0$, $[\text{H}_2\text{O}]_0$ і $[\text{ЕП}]_0$ — концентрації ТБС, БС, ІБС, води і епоксиду, введені в реакційну суміш перед початком реакції.

З графічного розв'язку залежностей

$$W_0 = k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_0,$$

$$W_0 = k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_0 + k_{p2}k_2[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_0[\text{ТБС}]_0,$$

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_0} + \frac{K_5}{k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_0}[\text{H}_2\text{O}]_0,$$

$$W = \frac{(k_{p1} + k_{p2}k_2[\text{ТБС}]_0 + k_{p3}k_3[\text{БС}]_0 + k_{p4}k_4[\text{ІБС}]_0)[\text{ГПТБ}][\text{кат}]_0}{1 + K_5[\text{H}_2\text{O}]_0 + K_6[\text{БС}]_0^2 + K_7[\text{ІБС}]_0^2 + K_8[\text{ЕП}]_0}, \quad (2)$$

$$W = \frac{(k_{p1} + k_{p2}k_2[\text{ТБС}]_0 + k_{p3}k_3[\text{БС}]_0 + k_{p4}k_4[\text{ІБС}]_0)[\text{ГПТБ}][\text{кат}]_0}{1 + K_5[\text{H}_2\text{O}]_0 + K_6[\text{БС}]_0^2 + K_7[\text{ІБС}]_0^2 + K_8[\text{ЕП}]_0} \cdot \left(1 - e^{\frac{k_a[\text{ГПТБ}]_0 t}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}]_0}}\right), \quad (3)$$

$$[\text{ГПТБ}] = [\text{ГПТБ}]_0 \cdot \exp \left(\frac{k_{p1} + k_{p2}k_2[\text{ТБС}]_0 + k_{p3}k_3[\text{БС}]_0 + k_{p4}k_4[\text{ІБС}]_0}{1 + K_5[\text{H}_2\text{O}]_0 + K_6[\text{БС}]_0^2 + K_7[\text{ІБС}]_0^2 + K_8[\text{ЕП}]_0} [\text{кат}]_0 \times \right. \\ \left. \times \left(t - \frac{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}]_0}{k_a[\text{ГПТБ}]_0} \left(1 - e^{\frac{k_a[\text{ГПТБ}]_0 t}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}]_0}} \right) \right) \right). \quad (4)$$

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_0} + \frac{K_8}{k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_0}[\text{ЕП}]_0,$$

отриманих на основі рівняння (2), знайдено значення ефективних констант:

$$k_{p1} = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \quad k_{p2}k_2 = 5.8 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad K_5 = 0.4 \text{ л/моль};$$

$$K_8 = 1.4 \text{ л/моль}.$$

Для залежності початкової швидкості процесу від початкових концентрацій БС і ІБС рівняння (2) повинно спрямлятися у координатах:

$$\frac{W_0 - k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_0}{[\text{СП}]_0} \quad \text{від} \quad W_0 \cdot [\text{СП}]_0,$$

де СП — БС або ІБС, що підтвердилось експериментально. З цієї залежності знайдено значення констант:

$$k_{p3}k_3 = 15.8 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad k_{p4}k_4 = 13.7 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad K_6 = 3.7 \text{ л}^2/\text{моль}^2; \\ K_7 = 5.6 \text{ л}^2/\text{моль}^2.$$

З урахуванням рівнянь (1) і (2) загальне рівняння швидкості розкладу ГПТБ запишеться у вигляді (3). Інтегральна форма цього рівняння має вигляд (4) (див. нижче).

Для перевірки правильності зроблених припущень щодо окремих стадій процесу за рівнянням (4), з використанням одержаних значень констант, розраховано теоретичні кінетичні криві витрати ГПТБ у часі при різних початкових концентраціях вихідних речовин. З рис. 3 видно, що розраховані теоретичні криві практично співпадають з експериментальними до глибини перетворення гідропероксиду більше 80 %.

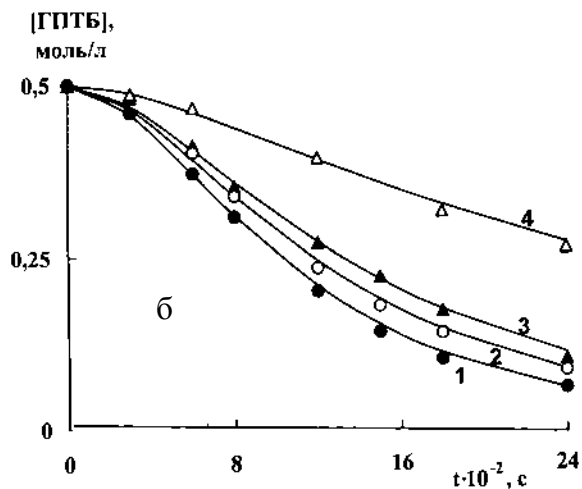
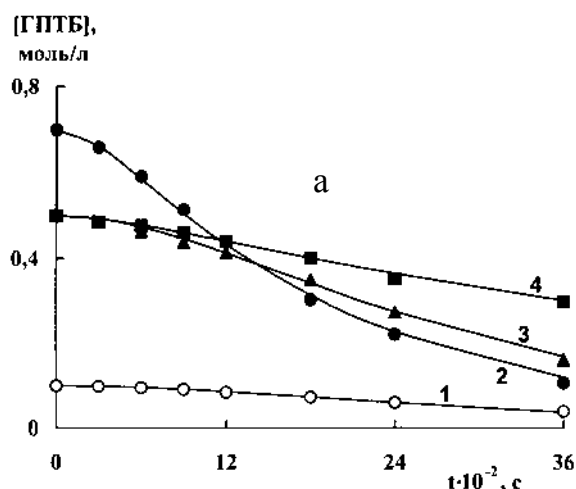


Рис. 3. Теоретично розраховані кінетичні криві та експериментальні точки витрати ГПТБ у часі: *а* — при $[ГПТБ]_0 = 0.1$ моль/л, $[кат]_0 = 2$ г/л (1); $[ГПТБ]_0 = 0.7$ моль/л, $[кат]_0 = 2$ г/л (2); $[ГПТБ]_0 = 0.5$ моль/л, $[кат]_0 = 2$ г/л, $[H_2O]_0 = 0.5$ моль/л (3); $[ГПТБ]_0 = 0.5$ моль/л, $[кат]_0 = 0.6$ г/л (4); $T = 375$ К; *б* — при $[БС]_0 = 0.5$ моль/л (1); $[БС]_0 = 0.3$ моль/л (2); $[ТБС]_0 = 0.2$ моль/л (3); $[ЕП]_0 = 0.5$ моль/л (4); $[ГПТБ]_0 = 0.5$ моль/л, $[кат]_0 = 2$ г/л, $T = 375$ К.

Таким чином, на основі одержаних даних можна зробити висновок, що реакція розкладу ГПТБ у присутності бориду молибдену складу МоВ складається з двох послідовних процесів: активування каталізатора (перехід вихідного каталізатора в його активну форму) та каталітичного розкладу гідропероксиду. Введені в реакційну суміш перед початком реакції третбутанол, бутанол-1, ізобутанол, 1,2-епоксиоктан або вода по-різному впливають на ці процеси. Вода сповільнює обидва процеси, а епоксид октену-1 впливає головним чином на процес каталітичного розкладу гідропероксиду, сповільнюючи його. ТБС, БС і ІБС у дослідженій області концентрацій сприяють додатковій активації каталізатора, а БС і ІБС, крім цього, при вищих концентраціях інгібують процес каталітичного розкладу ГПТБ. З'ясування причин різного впливу спиртів на процеси актива-

ції та інгібування буде предметом подальших досліджень.

РЕЗЮМЕ. Исследованы закономерности разложения гидропероксида третбутила в присутствии бориды молибдена МоВ. Предложена кинетическая схема и рассчитаны кинетические параметры процесса.

SUMMARY. The regularity of tert-butyl hydroperoxide decomposition in the presence of molybdenum boride MoB. The kinetic model was proposed and kinetic constants of this process were calculated.

1. Diez D., Beneitez M.T., Marcos I.S. et al. // Tetrahedron: Asymmetry. -2002. -13, № 6. -P. 639—646.
2. Marson C.M. // Tetrahedron. -2000. -56, № 45. -P. 8779—8794.
3. Oyama T., Yamashita T., Suzuki T. et al. // Reactive and functional polymers. -2000. -49, № 2. -P. 99—116.

УДК 547.789–547.789.4

А.В. Рудниченко, В.М. Тимошенко, Ю.Г. Шермолевич

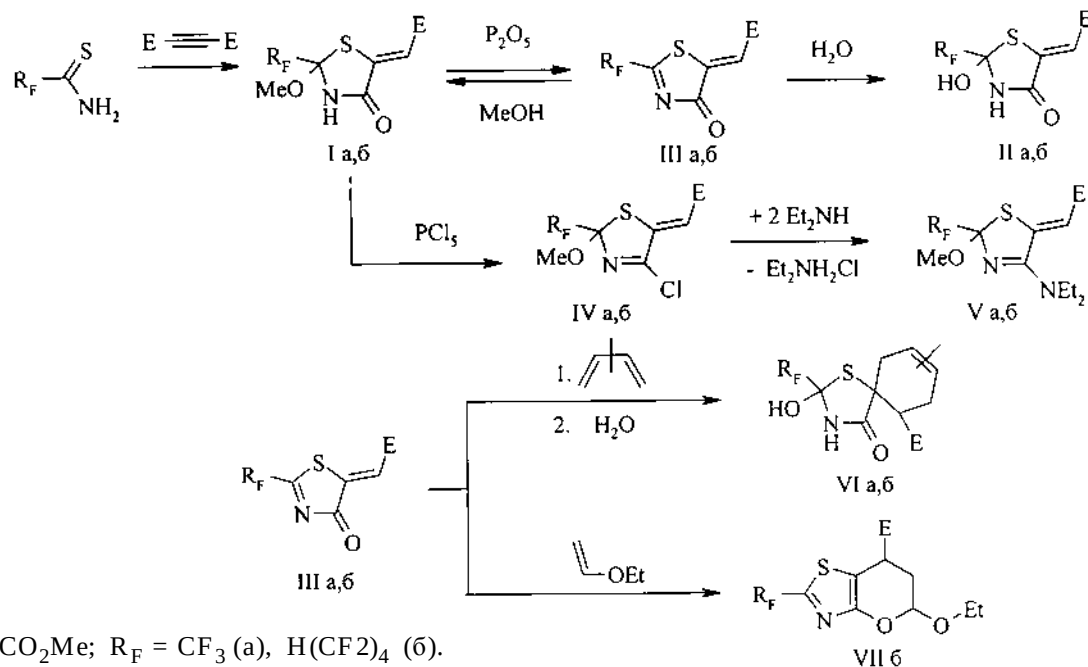
ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1,3-ТИАЗОЛИДИН-4-ОНОВ

Установлено, что щелочной гидролиз 2-метокси-2-полифторалкил-5-метоксикарбонилметил-1,3-тиазолидин-4-онов приводит к образованию 2-метокси-2-полифторалкил-4-оксо-1,3-тиазолидин-5-илиден-уксусных кислот. Реакции 2-гидрокси-2-полифторалкил-5-метоксикарбонилметил-1,3-тиазолидин-4-онов и 2-гидрокси-8,9-диметил-2-полифторалкил-6-метоксикарбонил-4-оксо-1-тиа-3-аза-спиро[4,5]деценов с первичными алифатическими аминами и аммиаком протекают с раскрытием тиазолидинового цикла с образованием амидов полифторированных карбоновых кислот и производных β -меркапто-карбоновых кислот.

Ранее [1] мы сообщали о синтезе фторсодержащих производных тиазолидин-4-онов (I, II) и тиазолин-4-онов (III) из первичных амидов полифторалкантеноксикарбоновых кислот и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты. Соединения I, III оказались удобными исходными для получения ряда фторсодержащих гетероциклов: 4-хлортиазолинов (IV), 4-диалкиламинотиазолинов (V) [1], 1-тиа-3-аза-спиро[4,5]-деценов (VI) и дигидропиранотиазола (VII) [2] (схема).

Цель настоящей работы — изучение новых

синтетических возможностей тиазолидин-4-онов (I, II), основанных на использовании превращений экзоциклической сложноэфирной функции и гидроксильной группы в положении 2 тиазолидинового цикла. Такие превращения особенно интересны с точки зрения возможного использования этих гетероциклов как базовых соединений в синтезах структурно гомогенных библиотек, основанных на использовании карбоксильных и гидроксильных групп [3]. Для этого, в первую очередь, нам предстояло выяснить устойчивость фторсодержащих гетероцикличес-



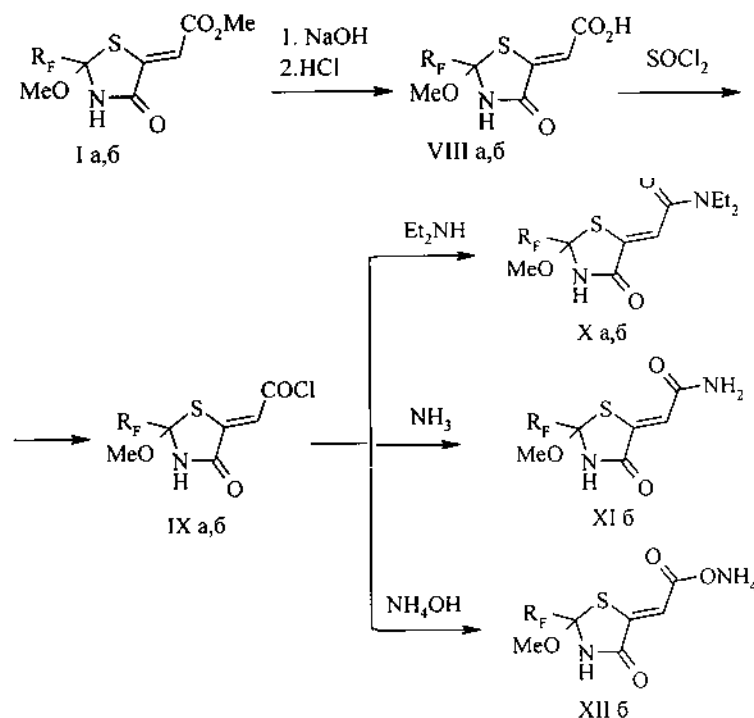
E = CO₂Me; R_F = CF₃ (a), H(CF₂)₄ (b).

* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, проект 03.07/00008.

© А.В. Рудниченко, В.М. Тимошенко, Ю.Г. Шермолевич, 2005

ких систем (I, II) в условиях превращений сложноэфирной и гидроксильной групп.

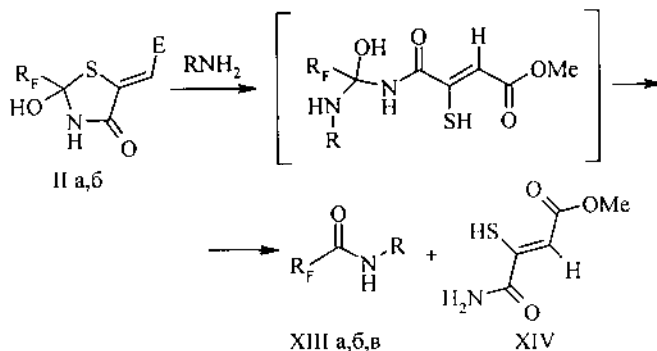
Тиазолидин-4-оны (I) легко превращаются в соответствующие кислоты VIII в условиях щелочного гидролиза. Соединения VIII — кристаллические высокоплавкие вещества, растворимые только в полярных растворителях. При действии на них хлористого тионила образуются хлорангидриды (IX). Последние легко образуют амиды (X, XI) при реакции с аммиаком и диэтиламином или соль (XII) при реакции с водным аммиаком:



Попытки получить амиды при действии на эфиры I непосредственно аммиака или диэтиламина не привели к желаемому результату. Соединения I не изменяются при длительном действии указанных реагентов при 85—90 °С.

Не реагируют с диэтиламином и 2-гидрокситиазолидин-4-оны (II). Однако при реакции этих соединений с аммиаком или первичным алкиламином происходит разрушение гетероцикла с образованием амидов фторированных кислот (XIII) и эфира β-карбамоилакриловой кислоты (XIV), содержащей сульфгидрильную группу. Учитывая полученные ранее [2] данные, согласно которым в молекуле I а сложноэфирная и карбонильная группы в положении 4 гетероцикла находятся в транс-положении, вероятно, что соединение XIV является произ-

водным фумаровой кислоты:

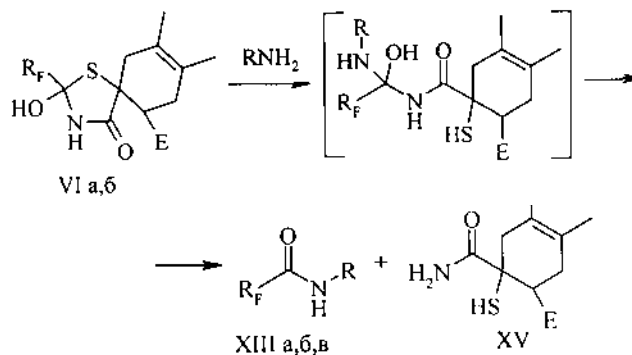


E = CO₂Me; R_F = CF₃ (а), H(CF₂)₄ (б, в);
R = H (XIII б), *i*-Bu (XIII а, в).

Следует отметить, что в литературе имеются сведения о раскрытии тиазолидин-4-оновых циклов других типов при действии первичных аминов [4, 5], но при этом разложения продуктов раскрытия цикла не происходит. По-видимому, в нашем случае это связано с неустойчивостью промежуточно образующихся производных полифторалканкарбоновых ортокислот.

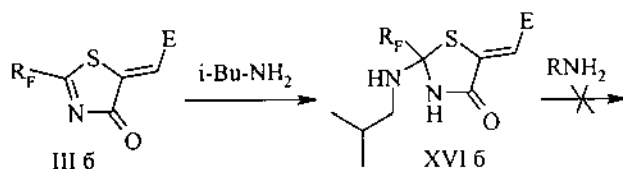
Изученная нами реакция чувствительна к природе первичного амина. Менее основные первичные ароматические амины не реагируют с соединениями II даже при длительном нагревании до 90 °С в присутствии триэтиламина.

Аналогичным образом, при действии аммиака или изобутиламина на производные 1-тиа-3-аза-спиро[4,5]децена (VI), происходит расщепление тиазолидинового цикла с образованием амидов (XIII) и амида циклогексендикарбоновой кислоты (XV), содержащего сульфгидрильную группу:



E = CO₂Me; R_F = CF₃ (а), H(CF₂)₄ (б, в);
R = H (XIII б), *i*-Bu (XIII а, в).

Замена гидроксильной группы в молекуле II б на алкиламиногруппу повышает устойчивость тиазолидинонового цикла к действию первичных аминов. Соединение XVI, полученное нами при реакции тиазолин-4-она (III б) с изобутиламином, не реагирует с аммиаком и первичными алкиламинами:



E = CO₂Me; R_F = H(CF₂)₄; R = H, i-Bu.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁹F измерены на приборе Varian VXR-300 с рабочими частотами 299.9, 75.4 и 282.2 МГц соответственно. Растворитель — CDCl₃, внутренние стандарты — ТМС и гексафторбензол (δ_F = -162.9 м.д.); химические сдвиги приведены в шкале δ. Масс-спектры записаны на приборе MX-1321. Соединения I а,б синтезированы в соответствии с методикой, описанной в работе [1], соединения II а,б; III а,б; VI а,б; VII б — с методикой, описанной в работе [2].

Кислоты VIII. К 4.85 ммоль тиазолидина I б прибавляли 3.8 г 10 %-го водного раствора NaOH и смесь выдерживали 4 ч при перемешивании в вакууме 10 мм рт. ст; прибавляли 50 мл воды и подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 3—4. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 100 мл воды, 100 мл хлороформа и перекристаллизовывали. Из 1.85 г соединения I б получено 1.70 г (95.5 %) 2-метокси-4-оксо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-тиазолидин-5-илиден-уксусной кислоты VIII б в виде коричневатого порошка (т.пл. 219—220 °С, из смеси вода : метанол = 10:3). Спектр ПМР (DMSO-d₆): 3.36 с (3H, OCH₃), 6.65 с (1H, CH=), 7.04 т.т (1H, HCF₂, ²J_{HF}=51 Гц, ³J_{HF}=5 Гц), 10.87 с (1H, NH), 13.37 уш.с (1H, OH). Спектр ¹⁹F ЯМР (DMSO-d₆): δ_A -115.6 и δ_B -118.3 АВ (2F, CF₂-C-S; J_{AB}=272 Гц), δ_A -119.6 и δ_B -121.6 АВ (2F, CF₂-CF₂-C-S; J_{AB}=300 Гц), -129.9 м (2F, HCF₂CF₂), -138.5 т.м (2F, HCF₂, ²J_{FH}=51 Гц). Масс-спектр (M/z, I ≥ 20 %): 260, 188, 102, 85, 58.

Найдено, %: C 30.89; H 1.78; N 3.64; S 8.27. C₁₀H₇F₈NO₄S. Вычислено, %: C 30.86; H 1.81; N 3.60; S 8.24.

Аналогично из 0.5 г соединения I а получа-

ли 0.4 г (84.5%) 2-метокси-4-оксо-2-трифторметил-тиазолидин-5-илиден-уксусной кислоты VIII а в виде серо-коричневатого порошка (т.пл. 233—234 °С, из смеси вода : метанол = 10:3). Спектр ПМР (DMSO-d₆): 3.36 с (3H, OCH₃), 6.68 с (1H, CH=), 11.03 с (1H, OH), 13.37 уш.с (1H, NH). Спектр ¹⁹F ЯМР (DMSO-d₆): -81.12 с (3F, CF₃). Масс-спектр (M/z, I ≥ 20 %): 188, 128, 102, 85, 69, 58.

Найдено, %: C 32.64; H 2.39; N 5.49; S 12.41. C₇H₆F₃NO₄S. Вычислено, %: C 32.69; H 2.35; N 5.45; S 12.47.

Хлорангидриды IX. К суспензии 0.64 ммоль кислоты VII б в 30 мл бензола прибавляли эквимолярное количество хлористого тионил, одну каплю ДМФА и кипятили с обратным холодильником 8.5 ч. Растворитель упаривали, и в остатке получали соединение IX в виде темного масла. Из 0.25 г кислоты VII б получено 0.26 г 2-метокси-4-оксо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-тиазолидин-5-илиден-ацетил хлорида IX б с количественным выходом. Спектр ПМР (C₆D₆): 2.73 с (3H, OCH₃), 5.14 т.т (1H, HCF₂, ²J_{HF}=51 Гц, ³J_{HF}=5 Гц), 6.95 с (1H, CH=), 8.08 уш.с (1H, OH). Спектр ¹⁹F ЯМР (C₆D₆): δ_A -115.6 и δ_B -118.8 АВ (2F, CF₂-C-S, J_{AB}=272 Гц), δ_A -120.6 и δ_B -122.0 АВ (2F, CF₂-CF₂-C-S, J_{AB}=307 Гц), -130 м (2F, HCF₂CF₂), -137 дм (2F, HCF₂, ²J_{HF}=51 Гц).

Найдено, %: Cl 8.65; N 3.49; S 7.82. C₁₀H₆ClF₈NO₃S. Вычислено, %: Cl 8.70; N 3.44; S 7.87.

Аналогично из 0.35 г соединения VIII а получено 0.38 г 2-метокси-4-оксо-2-трифторметил-тиазолидин-5-илиден-ацетил хлорида IX а в виде коричневого масла с количественным выходом. Спектр ПМР (C₆D₆): 2.66 с (3H, OCH₃), 6.91 с (1H, CH=), 7.92 уш.с (1H, NH). Спектр ¹⁹F ЯМР (C₆D₆): -81.51 с (3F, CF₃).

Найдено, %: Cl 12.28; N 5.09; S 11.65. C₁₀H₆ClF₈NO₃S. Вычислено, %: Cl 12.86; N 5.08; S 11.63.

Диэтиламиды X. К 0.6 ммоль хлорангидрида IX б в 25 мл бензола прибавляли 1.2 ммоль диэтиламина и при перемешивании выдерживали 20 ч при комнатной температуре. Отфильтровывали осадок хлоргидрата диэтиламина и фильтрат упаривали. Остаток перекристаллизовывали из смеси гексан : эфир = 3:2. Из 0.26 г соединения IX б получали 0.175 г (62 %) N,N-диэтил-2-метокси-4-оксо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-тиазолидин-5-илиден-ацетамида

Х б в виде белых иголок (т.пл. 101—102 °С). Спектр ПМР (CDCl₃): 1.18 тр (3Н, СН₃), 1.25 тр (3Н, СН₃), 3.46 с (3Н, ОСН₃), 3.48 кв (4Н, 2СН₂), 6.04 т.т (1Н, НСF₂, ²J_{HF}=52 Гц, ³J_{HF}=5 Гц), 7.24 с (1Н, СН=), 7.4 уш.с (1Н, NH). Спектр ¹⁹F ЯМР (CDCl₃): δ_A -116.8 и δ_B -119.8 АВ (2F, CF₂-C-S, J_{AB}=279 Гц), δ_A -121.4 и δ_B -123.1 АВ (2F, CF₂-CF₂-C-S, J_{AB}=301 Гц), -131.3 м (2F, НСF₂CF₂), -138.32 д.м (2F, НСF₂, ²J_{HF}=52 Гц). Масс-спектр (M/z, I ≥ 20 %): 85, 72, 58.

Найдено, %: С 37.9; Н 3.61; N 6.39; S 7.26. C₁₄H₁₆F₈N₂O₃S. Вычислено, %: С 37.84; Н 3.63; N 6.30; S 7.22.

Аналогично из 0.36 г соединения IX а получали 0.29 г (71.6 %) N,N-диэтил-2-метокси-4-оксо-2-трифторметил-тиазолидин-5-илиден-ацетамиды X а в виде светло-коричневых иголок (т.пл. 150—152 °С, из смеси гексан : эфир = 3:2). Спектр ПМР (CDCl₃): 1.18 тр (3Н, СН₃), 1.25 тр (3Н, СН₃), 3.46 с (3Н, ОСН₃), 3.48 кв (4Н, 2СН₂), 7.24 с (1Н, СН=), 7.8 уш.с (1Н, NH). Спектр ¹⁹F ЯМР (CDCl₃): -83.0 с (3F, CF₃). Масс-спектр (M/z, I ≥ 20 %): 185, 85, 72, 58.

Найдено, %: С 42.36; Н 4.79; N 9.01; S 10.31. C₁₁H₁₅F₃N₂O₃S. Вычислено, %: С 42.30; Н 4.84; N 8.97; S 10.27.

Амид XI. В раствор 2.18 ммоль соединения IX б в 10 мл эфира пропускали ток сухого аммиака в течение 4 ч. Отфильтровывали выпавший осадок хлористого аммония, фильтрат упаривали и остаток перекристаллизовывали из смеси бензол : этанол = 1:1. Из 0.89 г хлорангидрида IX б получено 0.63 г (75 %) 2-метокси-4-оксо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-тиазолидин-5-илиден-ацетамиды XI (т.пл. 185—187 °С). Спектр ПМР (DMCO-d₆): 3.34 с (3Н, ОСН₃), 6.88 с (1Н, СН=), 7.04 т.т (1Н, НСF₂, ²J_{HF}=42.3 Гц, ³J_{HF}=4.6 Гц), 7.64 с (1Н, NH), 8.0 с (1Н, NH), 10.62 с (1Н, NH). Спектр ¹⁹F ЯМР (DMCO-d₆): δ_A -115.5 и δ_B -118.1 АВ (2F, CF₂-C-S, J_{AB}=274 Гц), δ_A -119.6 и δ_B -121.6 АВ (2F, CF₂-CF₂-C-S, J_{AB}=300 Гц), -129.9 м (2F, НСF₂CF₂), -138.3 д.м (2F, НСF₂, ²J_{HF}=42.3 Гц). Масс-спектр (M/z, I ≥ 20 %): 260, 187, 129, 101, 85, 58.

Найдено, %: С 30.98; Н 2.00; N 7.29; S 8.31. C₁₀H₈F₈N₂O₃S. Вычислено, %: С 30.94; Н 2.08; N 7.22; S 8.26.

Аммонийная соль XII. К 1.0 ммоль хлорангидрида IX б прибавляли 0.18 мл 25 %-го водного раствора аммиака и выдерживали при перемешивании 15 ч. Воду упаривали и остаток перекристаллизовывали из хлористого метилена. Из 0.42 г хлорангидрида IX б получали

0.38 г (89 %) аммонийной соли 2-метокси-4-оксо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-тиазолидин-5-илиден-уксусной кислоты XII в виде белого порошка (т.пл. 208—209 °С). Спектр ПМР (DMCO-d₆): 3.2 с (3Н, ОСН₃), 6.8 с (1Н, СН=), 7.01 т.т (1Н, НСF₂, ²J_{HF}=47.7 Гц, ³J_{HF}=4.7 Гц), 7.8 уш.д (4Н, NH₄). Спектр ¹⁹F ЯМР (DMCO-d₆): δ_A -115.8 и δ_B -118.3 АВ (2F, CF₂-CS, J_{AB}=285 Гц), δ_A -119.7 и δ_B -121.6 АВ (2F, CF₂-CF₂-CS, J_{AB}=299 Гц), -130.0 м (2F, НСF₂CF₂), -138.67 д.м (2F, НСF₂, ²J_{HF}=47.7 Гц). Масс-спектр (M/z, I ≥ 20 %): 260, 187, 129, 101, 85, 58.

Найдено, %: С 30.78; Н 2.60; N 7.19; S 8.21. C₁₀H₁₀F₈N₂O₃S. Вычислено, %: С 30.78; Н 2.58; N 7.18; S 8.22.

Амиды XIII и XIV. В раствор 1.72 ммоль гидрата II б или II а в 25 мл ацетонитрила пропускали эквимольное количество аммиака при -10 °С или прибавляли 1.72 ммоль изобутиламина. Выдерживали при перемешивании 10 ч и упаривали растворитель. Остаток выдерживали в вакууме 0.06 мм рт. ст. при 45 °С в течение 40 ч, при этом амиды XIII конденсировались в ловушку. Остаток растворяли в хлороформе и фильтровали через силикагель, после упаривания хлороформа получали соединение XIV в виде коричневого масла. Из 0.68 г соединения II б получали 0.48 г (91 %) N-изобутил-1,1,2,2,3,3,4,4-октафторвалерамиды XIII в (т.кип. 98—100 °С/ 14 мм рт. ст.). Спектр ПМР (CDCl₃): 5.39 д (6Н, 2СН₃, ³J_{HH}=6.9 Гц), 1.87 м (1Н, СН), 3.2 тр (2Н, ³J_{HH}=6.9 Гц), 6.19 т.т (1Н, НСF₂, ²J_{HF}=52.5 Гц, ³J_{HF}=5.6 Гц), 6.69 уш.с (1Н, NH). Спектр ¹⁹F ЯМР (CDCl₃): -121.49 м (2F, CF₂-C-S), -126.46 м (2F, CF₂-CF₂-C-S), -131.11 м (2F, НСF₂CF₂), -138.68 д.м (2F, НСF₂, ²J_{HF}=52.5 Гц).

Найдено, %: С 35.91; Н 3.72; N 4.66. C₉H₁₁F₈NO. Вычислено, %: С 35.89; Н 3.68; N 4.65.

Из 0.68 г соединения II б получено 0.21 г (71 %) метилового эфира 3-карбамоил-3-меркапто-акриловой кислоты XIV. Спектр ПМР (CDCl₃): 3.13 тр (1Н, SH, ⁴J_{HH}=6 Гц), 3.67 с (3Н, ОСН₃), 5.9 уш.с (1Н, NH), 6.0 уш.с (1Н, NH), 6.6 с (1Н, СН=).

Найдено, %: С 37.21; Н 4.42; N 8.66; S 19.83. C₅H₇NO₃S. Вычислено, %: С 37.26; Н 4.38; N 8.69; S 19.89.

Аналогично из 0.51 г соединения II б получали 0.27 г (84 %) 1,1,2,2,3,3,4,4-октафторвалерамиды XIII б. Вещество XIII б аналогично описанному в работе [6] по своим физико-химическим свойствам. Из 0.51 г соединения II б

получали 0.15 г (71.7 %) метилового эфира 3-карбамоил-3-меркапто-акриловой кислоты XIV.

Аналогично из 0.87 г соединения II а получали 0.37 г (67.3 %) *N*-изобутил-трифторацетамида XIII а. Вещество XIII а аналогично описанному в работе [7] по своим физико-химическим свойствам. Из 0.87 г соединения II а получали 0.432 г (79.4 %) метилового эфира 3-карбамоил-3-меркапто-акриловой кислоты XIV.

Аналогично из 0.87 г соединения VI а или из 0.51 г соединения VI б получали 0.37 г (67.3 %) *N*-изобутил-1,1,2,2,3,3,4,4-октафторвалер-амида XIII в или 0.16 г (62.7 %) *N*-изобутил-трифторацетамида XIII а.

Из 0.87 г соединения XI или из 0.51 г соединения XII получали 0.34 г (76 %) или 0.26 г (71 %) метилового эфира 6-карбамоил-6-меркапто-3,4-диметил-циклогекс-3-енкарбоновой кислоты XV в виде белых кристаллов (т.пл. 90—92 °С, из смеси петролейный эфир : CH_2Cl_2 = 10:3). Спектр ПМР (CDCl_3): 1.62 с (3H, CH_3), 1.68 с (3H, CH_3), 2.03 H_A часть ABX, (1H, C²H_A, J_{AB}=18 Гц), 2.37 д, A₂ часть A₂X (2H, C⁵H_A H_A, ³J_{AX}=8 Гц), 2.70 H_B часть ABX (1H, C²H_B, J_{AB}=18 Гц, ⁴J_{BX}=2 Гц), 2.85 H_X часть ABX (1H, SH_X, ⁴J_{XB}=2 Гц), 3.41 т, H_X часть A₂X (1H, C⁶H_X, ³J_{XA}=8 Гц), 3.69 с (3H, OCH₃), 5.56 уш.с (1H, NH), 7.31 уш.с (1H, NH). Спектр ¹³C ЯМР (ацетон-*d*₆): 18.5 с (CH₃), 18.8 с (CH₃), 33.2 с (CH₂), 45.1 с (CH₂), 45.8 с (CH), 51.7 с (OCH₃), 52.5 с (C—SH), 122.9 с (C—CH₃), 124.8 с (C—CH₃), 174.7 с (CO), 177.3 с (CO). Масс-спектр (*M/z*, I ≥ 20 %): 210, 165, 150, 107.

Найдено, %: C 54.27; H 7.08; N 5.79; S 13.21. C₁₁H₁₇NO₃S. Вычислено, %: C 54.3; H 7.04; N 5.76; S 13.18.

Тиазолидин XVI. К раствору 1.08 ммоль тиазолина III б в 35 мл бензола прибавляли эквивалентное количество изобутиламина и выдерживали 18 ч при перемешивании в токе аргона. Растворитель упаривали и остаток перекристаллизовывали из смеси гексан : эфир = 3:1. Из 0.40 г тиазолина III а получали 0.39 г (83 %) метилового эфира 2-изобутиламино-4-оксо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил-тиазолидин-5-илиден-уксусной кислоты XVI в виде желтоватых иголок (т.пл. 146—147 °С). Спектр ПМР (CDCl_3): 0.91 с (3H, (CH₃)₂CH, ³J_{HH}=6.5 Гц), 0.93 с (3H, (CH₃)₂CH, ³J_{HH}=6.5 Гц), 1.72 м (1H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH}=6.5 Гц), 2.02 м (1H, NH—CH₂), δ_A 2.42 и δ_B 2.69 АВ мультиплетов (2H, CH₂,

J_{AB}=18.6 Гц), 3.83 с (3H, OCH₃), 6.03 т.т (1H, HCF₂, ²J_{HF}=52.2 Гц, ³J_{HF}=5.4 Гц), 6.84 с (1H, CH=), 6.99 уш.с (1H, NH). Спектр ¹⁹F ЯМР (CDCl_3): δ_A—114.2 и δ_B—117.1 АВ (2F, CF₂—CS, J_{AB}=284 Гц), δ_A—118.8 и δ_B—121.7 АВ (2F, CF₂—CF₂—CS, J_{AB}=295 Гц), —129.9 м (2F, HCF₂—CF₂), —138.05 АВ (2F, CHF₂, J_{AB}=312 Гц, ²J_{FH}=52.2 Гц). Масс-спектр (*M/z*, I ≥ 20 %): 444, 327, 299, 144, 116.

Найдено, %: C 37.87; H 3.69; N 6.28; S 7.29. C₁₄H₁₆F₈N₂O₃S. Вычислено, %: C 37.84; H 3.63; N 6.30; S 7.22.

РЕЗЮМЕ. Встановлено, що лужний гідроліз 2-метокси-2-поліфторалкіл-5-метоксикарбонілметилєн-1,3-тіазолідин-4-онів призводить до утворення 2-метокси-2-поліфторалкіл-4-оксо-1,3-тіазолідин-5-ілідєноцтових кислот. Реакції 2-гідрокси-2-поліфторалкіл-5-метоксикарбонілметилєн-1,3-тіазолідин-4-онів та 2-гідрокси-8,9-диметил-2-поліфторалкіл-6-метоксикарбоніл-4-оксо-1-тіа-3-аза-спіро[4,5]дєценів із первинними аліфатичними амінами та аміаком проходять з розкриттям тіазолідинового циклу з утворенням амідів поліфторованих карбонових кислот та похідних β-меркапто-карбонових кислот.

SUMMARY. Alkali hydrolysis of the 2-methoxy-2-polyfluoroalkyl-5-metoxycarbonylmethylene-1,3-thiazolidin-4-ones leads to 2-methoxy-2-polyfluoroalkyl-4-oxo-1,3-thiazolidin-5-ylidene-acetic acids formation. Treatment of the 2-hydroxy-2-polyfluoroalkyl-5-metoxycarbonylmethylene-1,3-thiazolidin-4-ones and 2-hydroxy-8,9-dimethyl-2-polyfluoroalkyl-6-metoxycarbonyl-4-oxo-1-thia-3-aza-spiro[4,5]decenes with a primary aliphatic amines and with an ammonia affords thiazolidine ring cleavage and leads to the polyfluoroalkancarboxylic amides and β-mercapto-carboxylic acid derivatives.

1. Rudnichenko A.V., Timoshenko V.M., Shermolovich Yu.G. // J. Fluorine Chem. -2004. -125. -P. 439—444.
2. Rudnichenko A.V., Timoshenko V.M., Chernega A.N. et al. // J. Fluorine Chem. -2004. -125, № 10. -P. 1351—1356.
3. Lam K.S., Lebl M., Krchnak V. // Chem. Rev. -1997. -97, № 2. -P. 411—448.
4. Мандругин А. А., Федосеев В. М., Родюнин А. А., Семененко М.Н. // Химия гетероцикл. соединений. -2001. -№ 3. -С. 390—393.
5. Ali M.L., Abou-State A., Ibrahim A.F. // J. Prakt. Chem. -1974. -316. -P. 147—162.
6. Carnahan J.E., Sampson H.G. // Chem. Abstr. -1953. -48, 7048f, 1953—07—21.
7. Кнунянц И.Л. и др. // Изв. Акад. наук РСФСР. Сер. хим. -1966. -С. 1377—1382.

Ю.П. Бандера, С.В. Емец, В.М. Тимошенко, Ю.Г. Шермолович

РЕАКЦИИ 1-*n*-ТОЛИЛСУЛЬФОНИЛ-1-ТИОКСО-ПОЛИФТОРАЛКАН-2-ОНОВ С ОЛЕФИНАМИ

Исследованы реакции 1-*n*-толилсульфонил-1-тиоксо-полифторалкан-2-онов с олефинами различной природы. Показано что со стиrolами и алкилвиниловыми эфирами образуются продукты 2+4 циклоприсоединения, а с олефинами, имеющими α -протоны у двойной связи, реакции протекают по ен-механизму. Синтезированы новые фторсодержащие гетероциклы дигидрооксатиинового ряда и исследованы их химические свойства.

Ранее [1, 2] мы сообщали о синтезе первых представителей фторсодержащих тиокарбонильных соединений нового типа — 1-арил(алкил)-сульфонил-1-тиоксо-полифторалкан-2-онов (1). Эти соединения, которые можно рассматривать как продукты окисления эфиров α -кето-полифторалкандитиокарбоновых кислот (2) [3], получают при термическом разложении 1-алкил-(арил)сульфонил-1-имидотиополифторалкан-2-онов (3). Они отличаются высокой активностью в реакциях с олефинами и диенами, что позволило нам использовать их для синтеза фторсодержащих гетероциклических соединений новых типов (схема 1).

В реакциях с 1,3-диенами соединения 1 проявляют свойства диенофилов и образуют продукты 2+4 циклоприсоединения с участием тиокарбонильной группы. В то же время соединения 1 являются активными 1,3-гетеродиенами, легко образуя продукты циклоприсоединения со стиrolом и винилбутиловым эфиром. Это позволило нам получить ряд новых фторсодержащих гетероциклических соединений — произ-

водных тииннов (4) [1, 2] и 1,4-оксатииннов (5) [1].

Вместе с тем для тиокарбонильных соединений известна и ен-реакция с олефинами, приводящая к образованию ациклических соединений с новой C–S связью — производных аллилсульфидов [4, 5].

Цель настоящей работы — исследование реакций 1-*n*-толилсульфонил-1-тиоксо-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-она (6) с олефинами различной природы (стиролом, винилэтиловым эфиром, гептеном-1 и циклогексеном) для выяснения возможных направлений их протекания и изучения свойств образующихся продуктов.

При кипячении раствора сульфенамида (7) [2] в хлороформе в присутствии стиrolа или винилэтилового эфира образуются 1,4-оксатиины (8, 9), выделенные в индивидуальном состоянии. Следует отметить, что интерес к химии 1,4-оксатииннов существенно вырос в последнее время, что, по-видимому, вызвано данными о высокой биологической активности соединений этого класса (схема 2) [6].

Оксатиины 8, 9 — кристаллические вещества, устойчивые при хранении на

воздухе длительное время. При действии на оксатиин 8 *m*-хлорнадбензойной кислоты происходит, в зависимости от соотношения реагентов, образование сульфоксида (10) или сульфона (11) (схема 3). Обращает на себя внимание высокая диастереоселективность процесса окисления оксатиина 8 до сульфоксида 10. Молекула сульфоксида 10 содержит два асимметричных атома и, следовательно, можно было ожидать образования двух диастереомеров. Однако наличие только одного набора сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{19}F соединения 10 (см. экспериментальную часть) свиде-

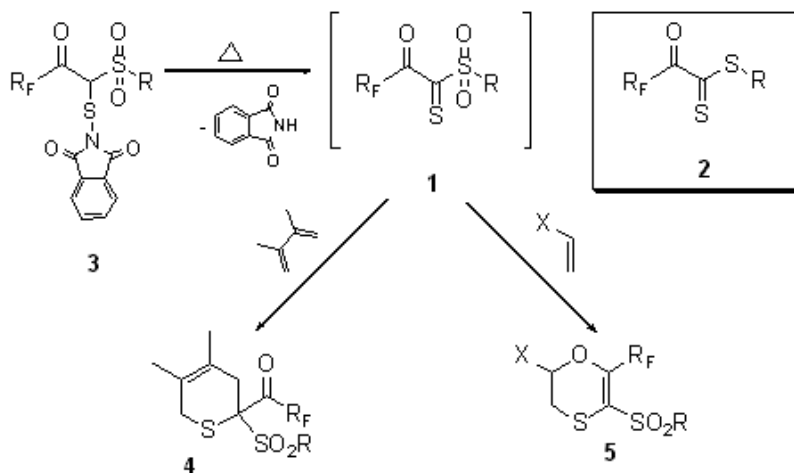


Схема 1.

$\text{R}_\text{F} = \text{HCF}_2, \text{H}(\text{CF}_2)_3$; $\text{R} = -\text{CH}_2\text{Ph}$ [1, 2]; $\text{X} = -\text{OBu}, -\text{Ph}$.

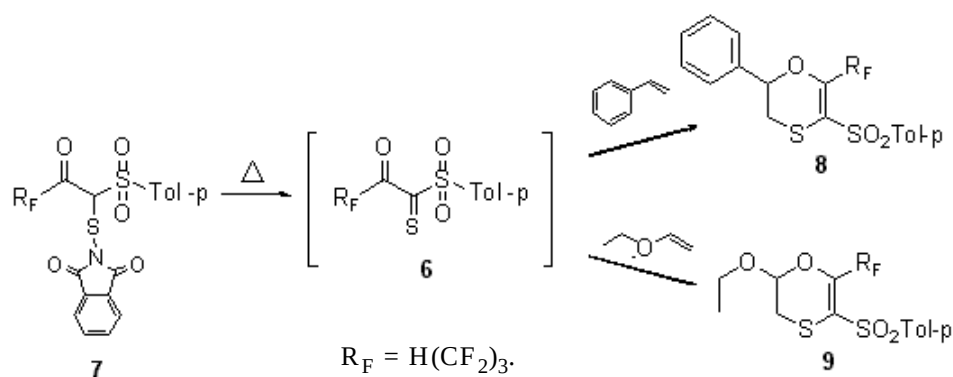


Схема 2.

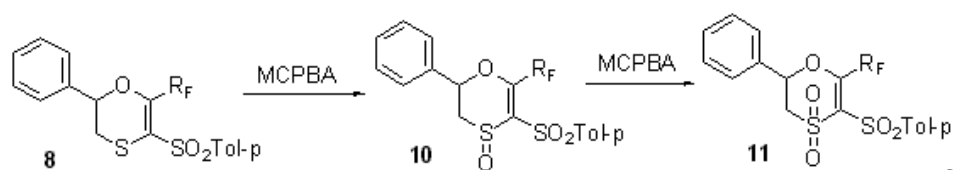


Схема 3.

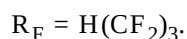
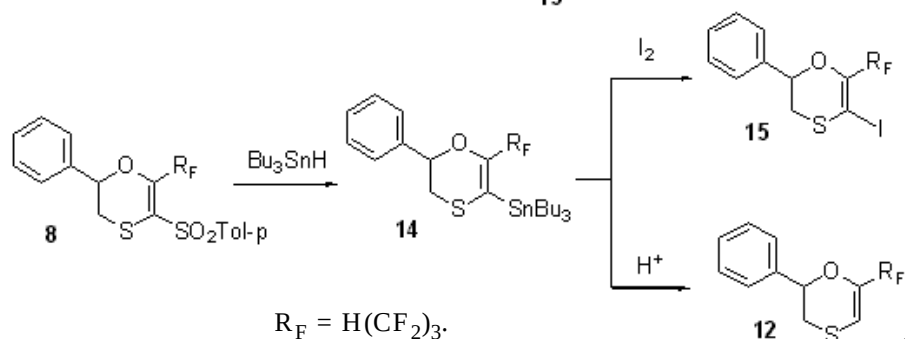
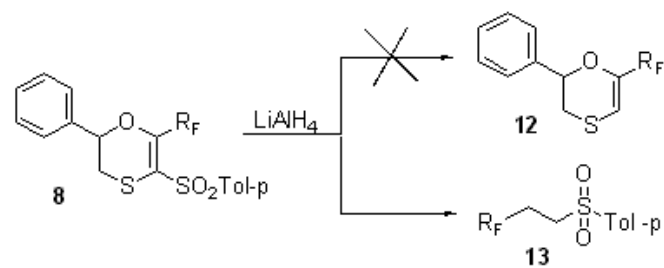


Схема 4.

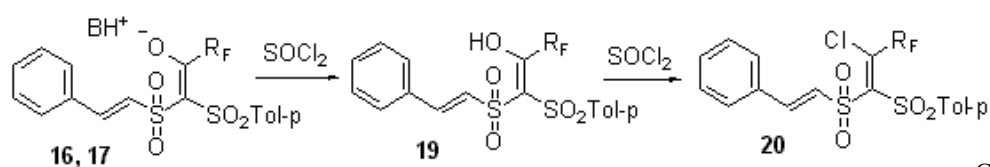
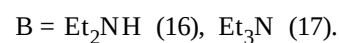
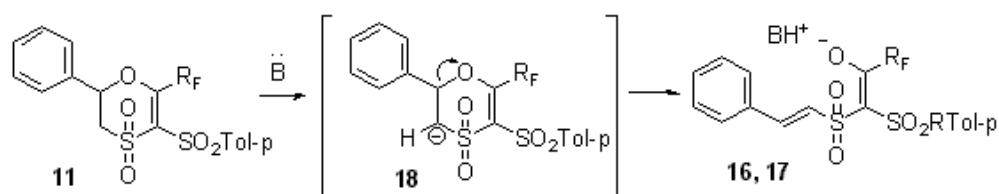
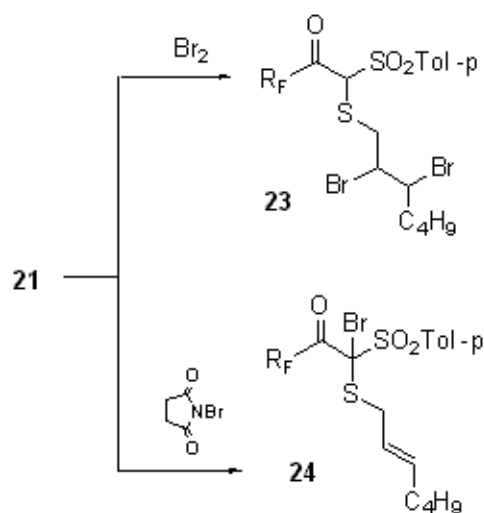
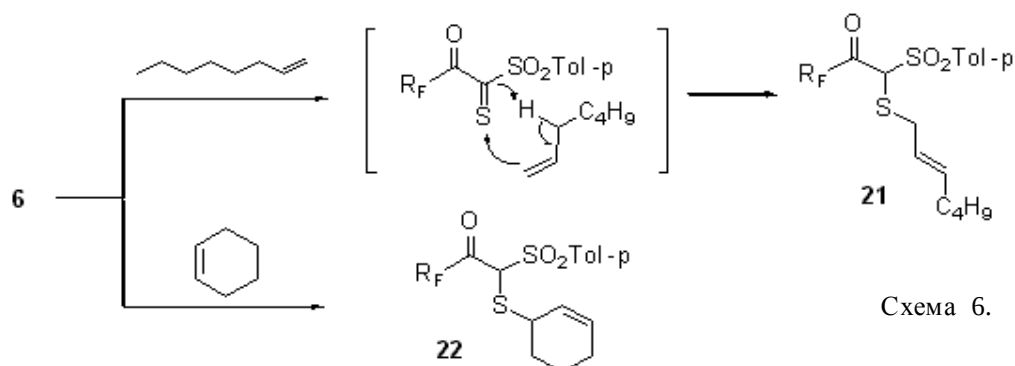


Схема 5.



тельствует об образовании только одного диастереомера. Попытки окисления оксатиина 9 в аналогичных условиях приводят к образованию смеси неидентифицированных продуктов.

Мы исследовали возможность удаления *n*-толуолсульфонильной группы из молекулы 1,4-оксатиина 8 для получения фторсодержащих оксатиinov с другими заместителями в положении 3 цикла. При действии на оксатиин 8 диэтиламина замещение *n*-толуолсульфонильной группы на аминогруппу не происходит даже при длительном нагревании реагентов в бензоле. Попытка восстановления соединения 8 до 1,4-оксатиина (12) действием алюмогидрида лития привела к разрушению цикла 8. Из реакционной смеси с выходом 36 % был выделен сульфон (13). Получить фторсодержащие оксатиины с различными заместителями в положении 3 нам удалось только при радикальной реакции соединения 8 с гидридом трибутиллолова, протекающей в присутствии азо-*bis*(изобутиронитрила). Образующийся в результате реакции 3-трибутилстаннил-1,4-оксатиин (14) превращается в производные 15 или 12 при действии иода или

при гидролизе соляной кислотой соответственно (схема 4).

В отличие от соединения 8 1,4-оксатиин 11 с окисленным эндоциклическим атомом серы легко реагирует с диэтиламином. При этом происходит раскрытие цикла и образование соли енола (16). Аналогичным образом происходит образование соли (17) при действии на оксатиин 11 триэтиламина. Такое протекание реакции, вероятно, связано с превращением карбаниона (18), образующегося в результате отщепления протона от метиленовой группы, активированной соседней SO₂ группой. При действии на соли 16, 17 эквимолярного количества хлористого тионила мы получили енол (19), а при действии избытка хлористого тионила — замещенный хлорэтилен (20) (схема 5).

Соединение 19, насколько можно судить по данным ЯМР- и ИК-спектроскопии, существует в растворе дейтерохлороформа, а в твердом виде — только в енольной форме, что характерно для кетонов с сильными электроакцепторными заместителями [7]. Обращает на себя внимание высокая стереоселективность раскрытия цикла в соединении 11, приводящая к образованию только *транс*-изомеров соединений 16–20, что следует из значений констант спин-спинового взаимодействия протонов группы CH=CH (см. экспериментальную часть).

В отличие от приведенных выше реакций соединение 6 реагирует с 1-гептеном или циклогексеном по схеме ен-реакции, давая 1-(гептен-2-илсульфенил)-1-(*n*-толилсульфенил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-он (21 или 22 соответственно (схема 6)).

Соединение 22 образуется в виде смеси диастереомеров в мольном соотношении 0.82:1, о чем свидетельствует удвоенный набор сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹⁹F (см. экспериментальную часть).

В отличие от енола 19 соединения 21, 22 су-

ществуют в растворе в дейтерохлороформе и в твердом виде только в кетонной форме, что следует из данных ПМР- и ИК-спектроскопии. Например, в спектре ПМР соединения 19 сигнал протона ОН-группы проявляется при 6.04 м.д., а в спектре ПМР соединения 21 сигнал метинового протона наблюдается при 5.16 м.д.

При действии на соединение 21 эквимольного количества брома образуется продукт бромирования двойной С=С связи (23), а при действии N-бромсукцинимиды происходит замещение на бром метинового протона (схема 7).

Образующееся соединение (24) обладает позитивированным атомом брома, что вызвано влиянием электроноакцепторных заместителей (ср. [8]) и обуславливает его окислительные свойства. Так, реакция соединения 24 с иодистоводородной кислотой приводит к выделению иода.

Таким образом, в зависимости от природы олефина 1-арилсульфонил-1-тиоксо-полифторалкан-2-оны 1 могут быть использованы для синтеза как новых фторсодержащих гетероциклических, так и ациклических соединений.

Спектры ЯМР измерены на приборе Varian VXR-300 (299.9 МГц для ^1H ЯМР и 282.2 МГц для ^{19}F ЯМР), растворители указаны в таблице. Внутренний стандарт ТМС для ^1H ЯМР и C_6F_6 ($\delta = -162.9$) для ^{19}F ЯМР; химические сдвиги приведены в шкале δ . Масс-спектры измерены на приборе AMD-604 при 70 эВ, ИК-спектры — на приборе UR-20. Для колоночной хроматографии использовался силикагель 70-230, 60А. Выходы, точки плавления, данные элементного анализа приведены в таблице. Все растворители предварительно были осушены и перегнаны согласно стандартным методикам.

*5-(*n*-Толилсульфонил)-2-фенил-6-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2,3-дигидро-[1,4]-оксатиин (8)*. К раствору 1 г (1.9 ммоль) соединения 7 в 15 мл CHCl_3 прибавляли 0.21 г (2 ммоль) стирола. Смесь кипятили 3 ч. После охлаждения отфильтровывали выпавший фталимид. Маточник упарили и экстрагировали продукт 10 мл эфира. Нерастворимый фталимид отфильтровывали, эфирный раствор упаривали и закристаллизовывали перемешиванием в гексане. Получили 0.59 г бесцветного кристаллического продукта.

*5-(*n*-Толилсульфонил)-6-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2-этокси-2,3-дигидро-[1,4]-оксатиин (9)*. К раствору 0.7 г (1.3 ммоль) соединения 7 в 10 мл CHCl_3 прибавляли 0.25 г (3.4 ммоль) этилвинилового эфира. Смесь кипятили 3 ч. После охлаждения отфильтровывали выпав-

ший фталимид. Маточник упаривали и экстрагировали продукт 9 мл эфира. Нерастворимый фталимид отфильтровывали, эфирный раствор упаривали и экстрагировали кипящим гексаном 320 мл. После охлаждения отфильтровывали выпавший продукт и перекристаллизовывали из смеси эфир : гексан = 1:5. Получили 0.25 г продукта в виде оранжевого кристаллического вещества.

*5-(*n*-Толилсульфонил)-2-фенил-6-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2,3-дигидро-[1,4]-оксатиин-4-оксид (10)*. К раствору 1.5 г (3.1 ммоль) соединения 8 в 18 мл CHCl_3 при интенсивном перемешивании прибавляли порциями 0.66 г 80 %-й *m*-хлорнадбензойной кислоты. При этом наблюдалась небольшая экзотермия. Смесь перемешивали 4 ч. Отфильтровывали выпавшую кислоту, маточник упаривали. Остаток перекристаллизовывали из CCl_4 . Получили продукт в виде бесцветного кристаллического вещества. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 348, 197, 155, 139.

*5-(*n*-Толилсульфонил)-2-фенил-6-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2,3-дигидро-[1,4]-оксатиин-4,4-диоксид (11)*. К раствору 0.5 г (1.03 ммоль) соединения 8 в 7 мл CHCl_3 при интенсивном перемешивании прибавляли порциями 0.97 г 80 %-й *m*-хлорнадбензойной кислоты. При этом наблюдалась небольшая экзотермия. Смесь перемешивали 4 ч. Отфильтровывали выпавшую кислоту, маточник упаривали. Остаток перекристаллизовывали из эфира. Получили продукт в виде бесцветного кристаллического вещества. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 450, 359, 295, 167.

2-Фенил-6-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2,3-дигидро-[1,4]-оксатиин (12). К раствору 2 г (3.24 ммоль) соединения 14 в 30 мл C_6H_6 добавили 10 мл концентрированной HCl . Смесь перемешивали 2 ч при нагреве до 70 °С. Бензольный слой промывали водой 2×50, сушили Na_2SO_4 . К высушенному раствору добавляли 0.5 г KF и смесь перемешивали 24 ч. Отфильтровывали KF и упаривали растворитель. Остаток очищали хроматографированием на колонке с силикагелем, элюент — эфир : гексан = 1:9. Собирали фракцию с $R_f = 0.6$. Получили 0.53 г продукта в виде масла.

*1-(*n*-Толилсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан (13)*. К суспензии 0.32 г (8.42 ммоль) LiAlH_4 в 10 мл ТГФ при перемешивании, по каплям прибавляли 0.8 г (1.66 ммоль) соединения 8 в 3 мл ТГФ. Смесь перемешивали 24 ч. Добавляли 1 мл H_2O и фильтровали, осадок промывали эфиром. Маточник промывали раствором HCl и H_2O , сушили MgSO_4 . Растворитель упаривали.

Константы, данные анализа и ЯМР-спектров полученных соединений

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Элемент	Вычислено	Найдено	Данные ЯМР
				%		
8	91—93	65	C	49.79	49.71	ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.47 с (3H, CH_3Ar), δ_A 3.02, δ_B 3.20 часть ABX (1H, CH_AHB , $J_{AB}=13.6$ Гц), δ_A 3.05, δ_B 3.20 часть ABX (1H, $-\text{CH}_A\text{HB}-$, $J_{AB}=13.6$ Гц), 5.18, 5.19 д.д (1H, CH_x , $^3J_{\text{HАНХ}}=8.7$ Гц) 6.15 т.т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}}=52.1$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=5.7$ Гц), 7.29 д (2H, C_6H_5), 7.36 д (2H, Tol), 7.40 м (3H, C_6H_5), 7.89 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl_3): δ_A -108.85, δ_B -111.01 AB (2F, CF_2 , $J_{AB}=284.3$ Гц), δ_A -129.43, δ_B -130.85 AB (2F, CF_2 , $J_{AB}=277.2$ Гц), δ_A -138.04, δ_B -139.23 AB (1F, HCF_2 , $J_{AB}=304.0$ Гц), δ_A -138.34, δ_B -138.94 AB (1F, HCF_2 , $J_{AB}=304.0$ Гц, $J_{\text{FH}}=52.1$ Гц)
			H	3.34	3.32	
			S	13.29	13.20	
9	92–94	42	C	42.67	42.60	ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.25 т (3H, 0-Et), 2.45 с (3H, CH_3Ar), 2.93 д (2H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$) 3.65–3.75 д.кв (1H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.87–3.97 д.кв (1H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 5.45 д.д (1H, EtO- CH_2- , $^3J_{\text{HH}}=3.3$ Гц), 6.23 т.т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}}=52.2$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=5.8$ Гц), 7.33 д (2H, Tol), 7.86 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl_3): δ_A -109.78, δ_B -110.65 AB (2F, CF_2 , $J_{AB}=284.7$ Гц), δ_A -129.98, δ_B -130.83 AB (2F, CF_2 , $J_{AB}=274.0$ Гц), -138.90 д.м (2F, CF_2 , $J_{\text{FH}}=52.2$ Гц)
			H	3.58	3.61	
			S	14.24	14.27	
10	115–117	60	C	48.19	48.25	ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.46 с (3H, CH_3Ar), δ_A 2.97, δ_B 3.48 ABX (2H, CH_AHB , $J_{AB}=14.7$ Гц, $^3J_{\text{AX}}=1.6$ Гц, $^3J_{\text{BX}}=8.9$ Гц), 5.61, 5.62 д.д (1H, CH_x , $^3J_{\text{HАНХ}}=1.6$ Гц) 6.15 т.т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}}=52.0$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=5.7$ Гц), 7.38 м (4H, Ar), 7.45 д (3H, Ar), 7.89 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl_3): δ_A -110.93, δ_B -111.71 AB (2F, CF_2 , $J_{AB}=285.0$ Гц), δ_A -129.37, δ_B -130.01 AB (2F, CF_2 , $J_{AB}=282.0$ Гц), δ_A -137.47, δ_B -139.39 AB (1F, HCF_2 , $J_{AB}=312.3$ Гц), δ_A -137.66, δ_B -139.16 AB (1F, HCF_2 , $J_{AB}=312.3$ Гц, $J_{\text{FH}}=52.0$ Гц)
			H	3.24	3.26	
			S	12.87	12.82	
11	164–165	57	C	46.69	46.66	ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.47 с (3H, CH_3Ar), δ_A 3.62, δ_B 3.72 ABX (1H, CH_AHB , $J_{AB}=14.3$ Гц, $^3J_{\text{AX}}=11.8$ Гц, $^3J_{\text{BX}}=1.6$ Гц), δ_A 5.95, δ_B 6.0 (1H, CH_x , $^3J_{\text{HВНХ}}=1.6$ Гц) 6.19 т.т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}}=51.9$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=5.7$ Гц), 7.36 м (4H, Ar), 7.47 д (3H, Ar), 8.0 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl_3): δ_A -109.4, δ_B -110.78 AB (2F, CF_2 , $J_{AB}=284.6$ Гц), δ_A -126.82, δ_B -129.88 AB (2F, CF_2 , $J_{AB}=281.3$ Гц), δ_A -138.09, δ_B -139.50 AB (1F, CF_2 , $J_{AB}=309.0$ Гц), δ_A -138.34, δ_B -139.25 AB (1F, HCF_2 , $J_{AB}=312.3$ Гц, $J_{\text{FH}}=51.9$ Гц)
			H	3.13	3.15	
			S	12.46	12.50	
12	—	50	C	47.56	47.50	ЯМР ^1H (CDCl_3): δ_A 3.06, δ_B 3.15 ABX (2H, CH_AHB , $J_{AB}=13.5$ Гц), 5.04, 5.06 д.д (1H, CH_x , $^3J_{\text{HАНХ}}=2.2$ Гц) 6.0 т.т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}}=52.4$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=5.6$ Гц), 6.1 д (1H, C_6H_5), 7.32 д (1H, C_6H_5), 7.40 м (3H, C_6H_5). ЯМР ^{19}F (CHCl_3): δ_A -118.69, δ_B -119.36 AB (2F, CF_2 , $J_{AB}=277.0$ Гц), -132.08 с (2F, CF_2) -138.10 д.м (2F, HCF_2 , $J_{\text{FH}}=52.4$ Гц)
			H	3.07	3.00	
			S	9.77	9.84	
13	77–78	36	S	9.59	9.63	ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.48 с (3H, CH_3Ar), 2.55 м (2H, CH_2CF_2), 3.30 м (2H, CH_2SO_2), 5.99 т.т (1H, HCF_2 , $^2J_{\text{HF}}=52.3$ Гц, $^3J_{\text{HF}}=5.2$ Гц), 7.41 д (2H, Tol), 7.82 д (2H, Tol).

Константы, данные анализа и ЯМР-спектров полученных соединений

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	Выход, %	Элемент	Вычислено	Найдено	Данные ЯМР
				%		
13						ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): -115.67 с (2F, CF ₂), -131.77 с (2F, CF ₂), -138.15 д.м (2F, HCF ₂ , J_{FH} =52.3 Гц)
14	—	44	C H	48.64 5.88	48.74 5.84	ЯМР 1H (CDCl ₃): 0.92 т (9H, CH ₃), 1.09 м (6H, CH ₂), 1.35 м (6H, CH ₂), 1.53 м (6H, CH ₂), δ_A 2.96, δ_B 3.15 ABX (2H, CH _A CH _B , J_{AB} =13.0 Гц), 4.89, 4.92 д.д (1H, CH _x , $^3J_{H_AH_X}$ =1.6 Гц) 5.98 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.7 Гц, $^3J_{HF}$ =5.9 Гц), 7.30 м (2H, C ₆ H ₅), 7.38 м (3H, C ₆ H ₅). ЯМР ^{19}F (CHCl ₃): δ_A -112.57, δ_B -113.36 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =275.3 Гц), δ_A -131.19, δ_B -131.88 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =281.0 Гц), -137.70 д.м (2F, HCF ₂ , J_{FH} =52.7 Гц)
15	—	59	I S	27.94 7.06	27.87 7.12	ЯМР 1H (CDCl ₃): δ_A 2.96, δ_B 3.40 ABX (2H, CH _A CH _B , J_{AB} =13.1 Гц), 5.10, 5.14 д.д (1H, CH _x , $^3J_{H_AH_X}$ =1.9 Гц) 5.97 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.4 Гц, $^3J_{HF}$ =5.7 Гц), 7.29 д (1H, C ₆ H ₅), 7.32 д (1H, C ₆ H ₅), 7.40 м (3H, C ₆ H ₅). ЯМР ^{19}F (CHCl ₃): δ_A -109.51, δ_B -112.27 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =277.5 Гц), δ_A -130.74, δ_B -131.67 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =281.0 Гц), -138.0 д.м (2F, HCF ₂ , J_{FH} =52.4 Гц)
16	—	99	C H N S	49.06 4.63 2.38 10.91	49.10 2.67 2.41 10.88	ЯМР 1H (CDCl ₃): 1.24 т (6H, CH ₃), 2.32 с (3H, CH ₃ Ar), 3.0 кв (4H, CH ₂ CH ₃), 6.34 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =53.2 Гц, $^3J_{HF}$ =6.2 Гц), 6.46 с (2H, $^+NH_2$), 7.15 д (1H, CH=CH, $^3J_{HH}$ =15.3 Гц) 7.18 д (2H, Tol), 7.28 д (1H, CH=CH, $^3J_{HH}$ =15.3 Гц) 7.37–7.42 м (5H, Ph), 7.79 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): -113.37 с (2F, CF ₂), -131.90 с (2F, CF ₂), -138.20 д.м (2F, HCF ₂ , J_{FH} =53.2 Гц)
17	—	100	C H N S	50.73 5.04 10.40 2.28	50.80 5.11 10.34 2.33	ЯМР 1H (Ацетон- <i>d</i> ₆): 1.34 т (9H, CH ₂ CH ₃), 2.36 с (3H, CH ₃ Ar), 3.36 кв (6H, CH ₂ CH ₃), 6.68 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =53.4 Гц, $^3J_{HF}$ =6.4 Гц), 7.25 д (2H, Tol), 7.33 с (2H, CH=CH), 7.39–7.47 м (3H, Ph), 7.59, 7.62 д.д (2H, Ph), 7.98 (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CHCl ₃): -113.37 с (2F, CF ₂), -131.92 с (2F, CF ₂), -138.20 д.м (2F, HCF ₂ , J_{FH} =53.4 Гц)
19	95–96	58	C H F S	46.51 3.51 22.07 12.42	46.58 3.60 22.12 12.50	ЯМР 1H (CDCl ₃): 2.46 с (3H, CH ₃ Ar), 6.04 с (1H, OH), 6.10 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.2 Гц, $^3J_{HF}$ =5.6 Гц), 7.14 д (1H, CH=CH, $^3J_{HH}$ =15.6 Гц), 7.42 д (2H,Tol), 7.49 м (3H, Ph), 7.59 д (2H,Ph), 7.60 д (1H, CH=CH, $^3J_{HH}$ =15.6 Гц), 7.89 д (2H,Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): δ_A -119.79, δ_B -120.31 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =300.0 Гц), -130.93 с (2F, CF ₂), -137.98 д.м (2F, CF ₂ , J_{FH} =52.2 Гц)
20	73–74	61	C H S Cl	45.08 2.84 12.03 6.65	45.14 2.89 12.10 6.71	ЯМР 1H (CDCl ₃): 2.48 с (3H, CH ₃ Ar), 6.12 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.2 Гц, $^3J_{HF}$ =5.6 Гц), 7.20 д (1H, CH=CH, $^3J_{HH}$ =15.6 Гц), 7.42 д (2H,Tol), 7.40 д (2H,Tol), 7.50 м (3H, Ph), 7.62 д (2H, Ph), 7.70 д (1H, CH=CH, $^3J_{HH}$ =15.6 Гц), 7.86 д (2H,Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): δ_A -114.0, δ_B -114.24 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =321.5 Гц), -130.55 с (2F, CF ₂), -137.56 д.м (2F, CF ₂ , J_{FH} =52.2 Гц)

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	Выход, %	Элемент	Вычислено	Найдено	Данные ЯМР
				%		
21	—	88	C	47.89	47.90	ЯМР 1H (CDCl ₃): 0.92 т (3H, CH ₃), 1.36 м (4H, CH ₂ –CH ₂), 2.09 кв (2H, CH ₂ CH ₃), 2.48 с (3H, CH ₃ Ar), δ_A 3.27, δ_B 3.60 ABX (2H, CH _A CH _B , J_{AB} =13.0 Гц, $^3J_{AX}$ =9.1 Гц, $^3J_{BX}$ =6.0 Гц), 5.16 с (1H, S-CH), 5.29 м (1H, CH=CH), 5.74 м (1H, CH=CH), 6.06 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.2 Гц, $^3J_{HF}$ =5.5 Гц), 7.39 д (2H,Tol), 7.82 д (2H,Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): δ_A –118.81, δ_B –121.01 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =321.5 Гц), –131.40 с (2F, CF ₂), –137.90 д.м (2F, CF ₂ , J_{FH} =52.2 Гц)
			H	4.65	4.69	
			S	13.46	13.45	
22	73–74	80	C	46.95	47.0	ЯМР 1H (CDCl ₃): смесь диастереомеров 0.82:1; 1.67 м (1H, CH ₂), 1.78 м (2H, CH ₂), 1.93 м (1H, CH ₂), 2.04 м (2H, CH ₂), 2.48 с (3H, CH ₃ Ar), 3.88 м (0.45H, S–CH), 4.0 м (0.55H, S–CH), 5.09 с (0.45H, S–CH), 5.18 с (0.55H, S–CH), 5.64 д.м (0.55H, CH=CH, $^3J_{HH}$ =10 Гц), 5.69 д.м (0.45H, CH=CH, $^3J_{HH}$ =10 Гц), 5.92 д.м (1H, CH=CH, перекрыв. С сигналами HCF ₂ -группы), 6.08 т.т (0.55H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.2 Гц, $^3J_{HF}$ =5.3 Гц), 6.09 т.т (0.45H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.2 Гц, $^3J_{HF}$ =5.3 Гц) 7.38 д (2H, Tol), 7.83 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): смесь диастереомеров δ_A –118.09, δ_B –121.19 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =293.5 Гц), δ_A –118.2, δ_B –120.65 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =293.5 Гц), –131.39 с (2F, CF ₂), –137.97 д.м (2F, CF ₂ , J_{FH} =52.2 Гц)
			H	3.94	4.02	
			S	13.93	13.95	
23	79–80	48	Br	25.11	25.00	ЯМР 1H (CDCl ₃): смесь диастереомеров 1:1; 0.94 д.т (3H, CH ₃), 1.38 м (3H, CH ₂ CH ₂), 1.61 м (1H, CH ₂), 1.82 м (1H, CH ₂), 2.49 с (3H, CH ₃ Ar), 3.77–4.01 м, смесь ABX систем (3H, HC–Br, S–CH ₂ –CHBr), 4.5 м (1H, HC–Br), 5.30 с (0.5H), 5.42 с (0.5H), 6.056 т.т (0.5H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.2 Гц, $^3J_{HF}$ =5.5 Гц), 6.062 т.т (0.5H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.2 Гц, $^3J_{HF}$ =5.5 Гц), 7.40 д (2H, Tol), 7.80 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (CDCl ₃): δ_A –118.97, δ_B –120.09 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =288.7 Гц), –130.96 с (2F, CF ₂), –137.84 д.м (2F, CF ₂ , J_{FH} =52.2 Гц)
			I	10.08	10.01	
24	—	73.5	C	41.09	41.08	ЯМР 1H (CDCl ₃): 0.90 т (3H, CH ₃), 1.33 м (4H, CH ₂ –CH ₂), 2.05 кв (2H, CH ₂ CH ₃), 2.48 с (3H, CH ₃ Ar), δ_A 3.62, δ_B 3.77 дублет AB систем (2H, CH ₂ –CH=CH, J_{AB} =11.5 Гц, $^3J_{HH}$ =7.5 Гц), 5.43 м (1H, CH=CH), 5.79 м (1H, CH=CH), 6.18 т.т (1H, HCF ₂ , $^2J_{HF}$ =52.3 Гц, $^3J_{HF}$ =5.6 Гц), 7.38 д (2H, Tol), 7.95 д (2H, Tol). ЯМР ^{19}F (C ₆ H ₆): δ_A –108.87, δ_B –109.40 AB (2F, CF ₂ , J_{AB} =298.0 Гц), –128.87 с (2F, CF ₂), –136.27 д.м (2F, CF ₂ , J_{FH} =52.3 Гц)
			H	3.81	3.88	
			S	11.55	11.50	
			Br	14.39	14.43	

ривали и остаток перекристаллизовывали из гексана. Получили продукт в виде бесцветного кристаллического вещества. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20$ %): 334, 155, 91.

5-(три-*n*-Бутилстанил)-6-(1,1,2,2,3,3-гекса-

фторпропил)-2-фенил-2,3-дигидро-[1,4]-оксатиин (14). Раствор 0.715 г (1.48 ммоль) соединения 8 и 0.06 г AIBN (азо-бис(изобутиронитрил)) в 9 мл толуола нагрели до 100 °С и в токе сухого аргона при перемешивании добавляли, по

каплям 0.52 г (1.78 ммоль) три-*n*-бутилового гидроксида. Смесь кипятили еще 6 ч. Упарили досуха растворитель и остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент — CHCl_3 . Собирали фракцию с $R_f=0.9$. Получили 0.4 г продукта в виде масла.

5-Иод-2-фенил-6-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2,3-дигидро-[1,4]-оксатиин (15). К раствору 0.28 г (0.45 ммоль) соединения 14 в 3 мл CHCl_3 добавили 0.115 г I_2 (0.45 ммоль). Смесь перемешивали 10 ч, разбавили 10 мл CHCl_3 , промыли водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, сушили Na_2SO_4 . Хлороформ упарили, остаток растворили в 8 мл C_6H_6 и добавили 0.3 г KF. Смесь перемешивали 24 ч, отфильтровали и упарили. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент — эфир : гексан = 1:9. Собирали фракцию с $R_f=0.8$. Получили 0.12 г продукта в виде масла.

*Диэтиламинная соль 1-(*n*-толилсульфонил)-1-(2-фенил-етенсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-ола (16)*. К раствору 0.1 г (0.19 ммоль) соединения 11 в 15 мл CHCl_3 прибавили 0.014 г (0.19 ммоль) диэтиламина. Смесь перемешивали 1 ч. Упаривали растворитель и получали 0.1 г соли в виде прозрачной стекловидной массы. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 449, 295, 167.

Аналогично была получена триэтиламинная соль (17). Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 450, 315, 295, 167.

*1-(*n*-Толілсульфонил)-1-(2-фенил-етенсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-ол (19)*. К раствору 0.57 г (0.97 ммоль) соединения 16 в 6 мл CHCl_3 добавили 0.115 г (0.97 ммоль) хлористого тионила. Раствор перемешивали 15 ч и выпаривали растворитель. Остаток растворяли в C_6H_6 и отфильтровывали гидрохлорид триэтиламина. Маточник упаривали и продукт закристаллизовывали перемешиванием в гексане. Получили 0.29 г продукта в виде бесцветного кристаллического вещества.

*1-(*n*-Толілсульфонил)-1-(2-фенил-етенсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафтор-2-хлорпентан (20)*. К раствору 0.475 г (0.92 ммоль) соединения 17 в 6 мл CHCl_3 добавили 0.22 г (1.85 ммоль) хлористого тионила. Раствор кипятили 2 ч. Растворитель упаривали и остаток экстрагировали C_6H_6 , фильтровали и затем упаривали досуха. Продукт экстрагировали кипящим гексаном 320 мл. После охлаждения отфильтровывали выпавший продукт. Получили 0.3 г в виде бесцветного кристаллического вещества. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 167, 155, 103.

*1-(Гептен-2-илсульфенил)-1-(*n*-толилсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-он (21)*. К раствору 5 г (9.52 ммоль) соединения 7 в 50 мл CHCl_3 добавили 1.9 г (19.35 ммоль) гептена-1. Смесь кипятили при перемешивании 3.5 ч. После охлаждения отфильтровывали фталимид и упаривали досуха. Остаток экстрагировали 20 мл эфира и отфильтровывали нерастворимый фталимид. Маточник упаривали и экстрагировали продукт 50 мл кипящего гексана. Гексан упаривали и получали 4 г продукта в виде прозрачного масла. ИК-спектр (ν , cm^{-1} , KBr): 1730 ($\text{C}=\text{O}$).

*1-(*n*-Толілсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафтор-1-(2-циклогексенілсульфенил)-пентан-2-он (22)*. К раствору 3 г (5.71 ммоль) соединения 7 в 40 мл HCl_3 добавили 0.763 г (8.57 ммоль) циклогексена. Смесь кипятили при перемешивании 3 ч. После охлаждения отфильтровывали фталимид и упаривали досуха. Остаток экстрагировали 15 мл эфира и отфильтровывали нерастворимый фталимид. Маточник упаривали и экстрагировали продукт кипящим гексаном 4×15 мл. После охлаждения экстрактов отфильтровывали выпавший продукт в виде бесцветного кристаллического вещества. Получили 2.1 г. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 460, 335, 278. ИК-спектр (ν , cm^{-1} , KBr): 1740 ($\text{C}=\text{O}$).

*1-(2,3-Дибромгептилсульфенил)-1-(*n*-толилсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-он (23)*. К раствору 0.315 г (0.66 ммоль) соединения 21 в 3 мл C_6H_6 прибавили 0.11 г (0.66 ммоль) брома в 2 мл C_6H_6 . Смесь перемешивали 4 ч. Упарили растворитель и продукт перекристаллизовывали из гексана. Получили 0.2 г продукта в виде бесцветного кристаллического вещества. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 155, 139, 97, 91.

*1-Бром-1-(2-гептенілсульфенил)-1-(*n*-толилсульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпентан-2-он (24)*. К раствору 1.75 г (3.6 ммоль) соединения 21 в 15 мл сухого CCl_4 при интенсивном перемешивании добавили 1.11 г (6.23 ммоль) N-бромсукцинимид. Смесь перемешивали 20 ч. Отфильтровывали выпавший сукцинимид, маточник упарили. Продукт экстрагировали 15 мл горячего гексана. Гексан упаривали и получили 1.5 г продукта в виде прозрачного масла. Масс-спектр (M/z , $I \geq 20\%$): 155, 97, 91.

РЕЗЮМЕ. Досліджено реакції 1-*n*-толїлсульфоніл-1-тіоксо-полїфторалкан-2-онів з олефінами різної природи. Показано, що зі стиrolами і алкілвініловими ефірами утворюються продукти 2+4 циклопрїєднання,

а з олефінами, які містять α -протони біля подвійного зв'язку, реакції протікають по ϵ -механізму. Синтезовано нові фторовмісні гетероцикли дигідрооксатіінового ряду і досліджено їхні хімічні властивості.

SUMMARY. Reactions of 1-*p*-tolylsulphonyl-1-thio-oxo-polyfluoroalkane-2-ones with olefins of various nature were studied. The reactions with styrenes and alkyl-vinylethers give 2+4 cycloaddition products; with olefins having α -protons at C=C double bond, the *en*-reactions are realized. New fluorocontaining dihydrooxathiin heterocycles were obtained and their chemical properties were investigated.

1. Yemets S.V., Bandera Yu.P., Timoshenko V.M., Shermolovich Yu.G. // J. Fluor. Chem. -2002. -**115**. -P. 175—181.
2. Bandera Yu.P., Yemets S.V., Timoshenko V.M., Nesterenko A.M. et al. // Ibid. -2003. -**123**. -P. 197—205.

3. Shermolovich Yu.G., Timoshenko V.M., Listvan V.V., Markovsky L.N. // Mendeleev Commun. -1998. -**6**. -P. 245—246.
4. Metzner P. // Synthesis. -1992. -**12**. -P. 1185—1199.
5. Metzner P., Thuillier A. // Sulfur Reagents in Organic Synthesis. -London: Acad. press, 1994.
6. Hassal K.A. // The Biochemistry and Uses of Pesticides: structure, metabolism, mode of action, and uses in crop protection, 2ed. -Weinheim; New York; Bazel; Cambridge: VCH, 1990.
7. Беккер Р.А., Меликян Г.Г., Дяткин Б.Л., Кнунянц И.Л. // Журн. орган. химии. -1975. -**11**. -С. 2370—2372.
8. Bekker R.A., Knunyants I.L. // Chem. Rev., Soviet Scientific Rev., Section B. / Ed. M.E. Volpin. -Amsterdam: Harwood Acad. Publ. GmbH., 1984. -**5**. -P. 347—397.
9. Зефиров Н.С. // Механизмы гетеролитических реакций. -М.: Наука, 1976. -С. 113—120.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 11.09.2004

УДК 547.771+547.867

М.К. Братенко, В.О. Черноус, М.В. Вовк

СИНТЕЗ 2-АРИЛ-7-ФЕНИЛПІРАЗОЛО[3,4-*d*][1,2]ОКСАЗИН-4(2H)-ОНІВ

Взаємодією 1-арил-3-бензоїлпіразол-4-карбонових кислот з гідроксиламіном отримані оксими відповідних феніл-[3-(4-карбокси)-піразоліл]кетонів, внутрішньомолекулярна циклізація яких під дією тіонілхлориду приводить до утворення 2-арил-7-фенілпіразоло[3,4-*d*] [1,2]оксазин-4(2H)-онів.

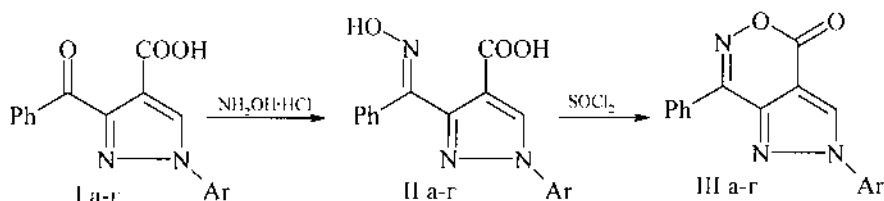
Похідні піразолу з орто-розміщеними карбонільною та алкоксикарбонільною функціями є структурними аналогами 1,4-дикарбонільних сполук і знаходять застосування в хімії гетероциклів. На їх взаємодії з гідразинами побудований метод отримання таких біологічно важливих конденсованих систем як піразоло[3,4-*d*]піридазини [1—4]. Описано застосування з цією метою етилових естерів 3(5)-формілпіразол-4-карбонових кислот [5] та 3(5)-ацилпіразол-4-карбонових кислот [6—9]. В той же час самі 3-ацилпіразол-4-карбонові кислоти були синтезовані порівняно недавно [10] і також видаються перспективними синтез-блоками для розроблення підходів до мало-вивчених або невідомих раніше конденсованих піразоловмісних сполук. Один із таких запропонованих нами підходів базується на первинній модифікації кетонної групи в оксимну з подальшою її циклоконденсацією з карбоксильною групою. З цією метою була вивчена реакція 1-арил-3-бензоїл-4-піразолкарбоно-

вих кислот (I а–г) з гідроксиламіном.

Оскільки описаний раніше [10] метод синтезу сполук типу I окисненням відповідних 1-арил-3-бензоїл-4-формілпіразолів перманганатом калію у водно-піридиновому середовищі приводив до цільових продуктів з виходами 34—54 %, а також був непридатний для альдегідів, які містять метильні групи в арильному заміснику, ми опрацювали нову методику селективного окиснення формільної групи у водному ацетоні, яка дозволила підвищити вихід кислот I а–г до 66—76 %.

Знайдено, що нагрівання сполук I а–г з гідрохлоридом гідроксиламіну в 50 %-му водному етанолі в присутності Na_2CO_3 протягом 1 год з високими виходами дає оксими (II а–г), будова яких узгоджується з результатами вимірів спектрів ЯМР¹H. Останні відзначаються наявністю подвоєних сигналів практично однакової інтенсивності, що свідчить про їх існування в умовах запису спектрів (розчин ДМСО-*d*₆) у вигляді суміші Z і E-ізомерів.

© М.К. Братенко, В.О. Черноус, М.В. Вовк, 2005



I—III: Ar = C₆H₅ (а), 4-BrC₆H₄ (б), 4-CH₃C₆H₄ (в), 4-CH₃OC₆H₄ (г).

рів у співвідношенні 1:1.

При нагріванні оксимів кетонів II а-г з тіонілхлоридом у толуолі в присутності каталітичних кількостей ДМФА має місце внутрішньомолекулярна конденсація оксимної та карбоксильної груп, результатом якої є утворення з виходами 67—77 % похідних нової гетероциклічної системи — 2-арил-7-фенілпіразоло[3,4-*d*][1,2]оксазин-4(2H)-онів (III а-г) (схема).

ІЧ-спектри синтезованих сполук в діапазоні 1745—1760 см⁻¹ містять інтенсивні смуги поглинання групи C=O. В спектрах ЯМР¹H поряд із сигналами ароматичних протонів замісників у положеннях 2 і 7 проявляються синглети протонів піразольного кільця в положенні 3 в області слабого поля (9.62—9.76 м.ч.), що є свідченням сильного акцепторного впливу оксазинового циклу.

ІЧ-спектри записані на приладі UR-20 в таблетках КВг. Спектри ЯМР¹H виміряні на спектрометрі Varian-Gemini (300.0 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутрішній стандарт — ТМС. Мас-спектри зареєстровані на мас-спектрометрі МХ-1321 з використанням прямого введення зразка в джерело йонів при прискореній напрузі йонізуючих електронів 70 В, температура камери йонізації 150 °С.

1-Арил-3-бензоїл-4-піразолкарбонові кислоти (I а-г). До суспензії 0.005 моль відповідного 1-арил-3-бензоїл-4-формілпіразолу [10] в 200 мл ацетону і 10 мл води додавали невеликими порціями при 10 °С і перемішували протягом 1 год 10.3 г (0.065 моль) перманганату калію. Реакційну суміш перемішували до повного зникнення фіолетового забарвлення, підтримуючи температуру в межах 10—15 °С, а потім виливали в 0.5 л 1 %-го розчину Na₂CO₃. Неорганічний шар відфільтровували, фільтрат підкислювали 6 н. HCl до pH 4. Осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою, сушили і кристалізували з крижаної оцтової кислоти.

3-Бензоїл-1-фенілпіразол-4-карбонова кислота (I а). Вихід 76 %, т.топл. 190—191 °С [10].

3-Бензоїл-1-(4-бромфеніл)піразол-4-карбоно-

ва кислота (I б). Вихід 73 %, т.топл. 227—228 °С. ІЧ-спектр, см⁻¹: 1725 (C=O), 2650 (ОН). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 7.53—7.92 м (9H, H_{аром}), 9.17 с (1H, C⁵-H), 12.65 шс (1H, COOH).

Знайдено, %: C 54.91; H 2.82; N 7.31. C₁₇H₁₁BrN₂O₃.

Розраховано, %: C 54.99; H 2.96; N 7.55.

3-Бензоїл-1-(4-метилфеніл)піразол-4-карбонова кислота (I в). Вихід 66 %, т.топл. 144—145 °С. ІЧ-спектр, см⁻¹: 1730 (C=O), 2640 (ОН). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 2.37 с (3H, CH₃), 7.30 д (2H, H_{аром}, J=7.8 Гц), 7.51—7.54 м (3H, H_{аром}), 7.84 д (2H, H_{аром}, J=7.8 Гц), 8.11—8.14 м (2H, H_{аром}), 9.15 с (1H, C⁵-H), 12.58 шс (1H, OH).

Знайдено, %: C 70.34; H 4.37; N 9.23. C₁₈H₁₄N₂O₃. Розраховано, %: C 70.59; H 4.57; N 9.15.

3-Бензоїл-1-(4-метоксифеніл)піразол-4-карбонова кислота (I г). Вихід 68 %, т.топл. 150—151 °С [10].

Оксими феніл-3-(4-карбокси)піразолікетонів (II а-г). До суспензії 0.01 моль кислоти (I а-г) в 30 мл 50 %-го водного етанолу додавали 1.4 г (0.02 моль) гідрохлориду гідроксиламіну, 3.2 г (0.03 моль) Na₂CO₃ і нагрівали протягом 1 год. Реакційну суміш охолоджували, витримували при кімнатній температурі 3 год, виливали в 100 мл води і підкислювали концентрованою HCl до pH 5. Осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою і кристалізували з 50 %-ї оцтової кислоти.

Оксим феніл-[3-(4-карбокси-1-феніл)піразолі]кетону (II а). Вихід 77 %, т.топл. 203—204 °С. ІЧ-спектр, см⁻¹: 1680 (C=O), 2650—3220 (ОН). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 7.32—7.53 м (8H, H_{аром}), 7.85 д (1H, H_{аром}, J=6.2 Гц), 7.91 д (1H, H_{аром}, J=6.2 Гц), 9.02 с, 9.04 с (1H, C⁵-H), 11.37 с, 11.85 с (1H, OH), 12.73 шс (1H, COOH).

Знайдено, %: C 66.49; H 4.06; N 13.50. C₁₇H₁₃N₃O₃. Розраховано, %: C 66.67; H 4.23; N 13.68.

Оксим феніл-[3-[4-карбокси-1-(4-бромфеніл)]піразолі]кетону (II б). Вихід 86 %, т.топл. 186—187 °С. ІЧ-спектр, см⁻¹: 1685 (C=O), 2630—3300 (ОН). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 7.37—7.91 м (9H, H_{аром}), 9.03 с, 9.05 с (1H, C⁵-H), 11.38 с, 11.84 с (1H, OH), 12.76 шс (1H, COOH).

Знайдено, %: C 52.67; H 2.96; N 10.65. C₁₇H₁₂BrN₃O₃. Розраховано, %: C 52.85; H 3.11; N 10.88.

Оксим феніл-[3-[4-карбокси-1-(4-метилфеніл)]піразолі]кетону (II в). Вихід 87 %, т.топл. 206—207 °С. ІЧ-спектр, см⁻¹: 1675 (C=O), 2650—

3250 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.37 с, 2.39 с (3H, CH_3), 7.28–7.57 м (7H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.71 д (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$ $J=6.3$ Гц), 7.78 д (d, $\text{H}_{\text{аром}}$ $J=6.3$ Гц), 8.93 с, 8.95 с (1H, $\text{C}^5\text{-H}$), 11.36 с, 11.84 с (1H, ОН), 12.68 (шс, 1H, COOH).

Знайдено, %: С 67.04; Н 4.45; N 12.90. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$. Розраховано, %: С 67.29; Н 4.67; N 13.08.

Оксим фенол- $\{[4\text{-карбокси-1-(4\text{-метоксифеніл})-піразоліл}]кетону$ (II з). Вихід 83 %, т.топл. 157—158 °С. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 2620—3270 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.83 с, 3.85с (3H, CH_3O), 7.04–7.73 м (7H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.82 д (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$ $J=6.2$ Гц), 7.91 д (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$ $J=6.2$ Гц), 8.91 с, 8.97 с (1H, $\text{C}^5\text{-H}$), 11.33 с, 11.86 с (1H, ОН), 12.61 шс (1H, COOH).

Знайдено, %: С 63.81; Н 4.27; N 12.23. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$. Розраховано, %: С 64.09; Н 4.45; N 12.46.

2-Арил-7-фенілпіразоло[3,4-*d*][1,2]оксазин-4-(2H)-они (III а-г). До суспензії 0.005 моль оксиму (II а-г) в 10 мл толуолу додавали 1.2 г (0.001 моль) тіонілхлориду, 2 краплі ДМФА і нагрівали при кип'ятінні 2 год. Реакційну суміш випарювали до половини об'єму і охолоджували до 0—5 °С. Осад, який утворився, відфільтрували і кристалізували з етанолу.

2,7-Дифенілпіразоло[3,4-*d*][1,2]оксазин-4-(2H)-он (III а). Вихід 67 %, т.топл. 198—199 °С. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1750 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.48–7.62 м (6H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.91–8.23 м (4H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 9.76 с (1H, $\text{C}^3\text{-H}$); мас-спектр, m/z (I, %): 290 (M^++1 , 20), 289 (M^+ , 100), 272 (9), 259 (18), 231 (6), 130 (7), 105 (17), 91 (10), 77 (63), 51 (18).

Знайдено, %: С 70.33; Н 3.63; N 14.34. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Розраховано, %: С 70.59; Н 3.81; N 14.53.

2-(4-Бромфеніл)-7-фенілпіразоло[3,4-*d*][1,2]-оксазин-4-(2H)-он (III б). Вихід 77 %, т.топл. 215—216 °С. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1745 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.33–7.94 м (9H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 9.69 с (1H, $\text{C}^3\text{-H}$).

Знайдено, %: С 55.27; Н 2.51; N 11.13. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{O}_2$. Розраховано, %: С 55.43; Н 2.72; N 11.41.

2-(4-Метилфеніл)-7-фенілпіразоло[3,4-*d*][1,2]-оксазин-4-(2H)-он (III в). Вихід 71 %, т.топл. 204—205 °С. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1750 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.43 с (3H, CH_3), 7.36 д (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$ $J=7.6$ Гц), 7.57–7.62 м (3H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.96 д

(2H, $\text{H}_{\text{аром}}$ $J=7.6$ Гц), 8.21 д (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$ $J=7.8$ Гц), 9.70 с (1H, $\text{C}^3\text{-H}$). Мас-спектр, m/z (I, %): 304 (M^++1 , 23), 303 (M^+ , 100), 286 (13), 273 (20), 244 (12), 195 (7), 143 (11), 129 (9), 91 (31), 77 (24), 65 (16), 51 (10).

Знайдено, %: С 71.03; Н 4.17; N 13.60. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$. Розраховано, %: С 71.28; Н 4.39; N 13.86.

2-(4-Метоксифеніл)-7-фенілпіразоло[3,4-*d*][1,2]оксазин-4-(2H)-он (III г). Вихід 73 %, т.топл. 158—159 °С. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 1755 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.88 с (3H, CH_3), 7.05 д (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$ $J=7.7$ Гц), 7.50–7.59 м (3H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.96 д (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$ $J=7.7$ Гц), 8.16–8.20 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 9.62 с (1H, $\text{C}^3\text{-H}$).

Знайдено, %: С 67.52; Н 3.85; N 12.96. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$. Розраховано, %: С 67.71; Н 4.07; N 13.17.

РЕЗЮМЕ. Взаимодействием 1-арил-3-бензоилпиразол-4-карбоновых кислот с гидроксиламином получены оксимы соответствующих фенол[3-(4-карбокси)пиразолил]кетон, внутримолекулярная циклизация которых под действием тионилхлорида приводит к образованию 2-арил-7-фенилпиразоло- $[3,4\text{-}d][1,2]$ оксазин-4(2H)-онов.

SUMMARY. A reaction of 1-aryl-3-benzoylpyrazole-4-carboxylic acids with hydroxylamine yields the corresponding phenyl(4-carboxy-3-pyrazolyl)ketone oximes which cyclize intramolecularly under the action of thionyl chloride to produce 2-aryl-7-phenyl-4(2H)-pyrazolo $[3,4\text{-}d][1,2]$ oxazinones.

1. Lespagnol A., Lespagnol C., Willecome B. // Eur. J. Med. Chem. -Chem. Ther. -1974. -**91**. -P. 51—57.
2. Sauber K., Mueller R., Keller E., Eberpeacher J.Z. // Z. Naturforsch. C. Biosci. -1977. -**32C**. -P. 557—562.
3. Hans H., Krogsaard P. // Acta Chem. Scand. Ser. B. -1974. -**33**, № 2. -P. 294—297.
4. Lednicer D. The Organic Chemistry of Drug Synthesis. - New York: J. Wiley, 1995. - P. 248—255.
5. Marquet J.P., Bourzat J.D., Louisfer L.A., Bisagni E. // Tetrahedron. -1973. -**29**. -P. 435—439.
6. Gelin S., Gelin R. // Ibid. -1977. -**14**, № 2. -P. 75—79.
7. Chantegrel B., Gelin S. // J. Heterocycl. Chem. -1978. -**15**, № 1. -P. 155—158.
8. Gelin S., Hartmann D. // Ibid. -**15**, № 5. -P. 813—816.
9. Attanasi O.A., Filippone P., Fiorucci C., Montellini F. // Tetrahedron Lett. -1999. -**40**, № 20. -P. 3891—3394.
10. Братенко М.К., Чорноус В.А., Вовк М.В. // Химия гетероцикл. соединений. -2001. -№ 4. -С. 515—517.

УДК 54-126:547.495.6:544.722.2

Н.В. Протасова, А.В. Шевчук, Н.С. Клименко, М.Я. Вортман, В.В. Шевченко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНИОНОАКТИВНЫХ ОЛИГОУРЕТАНОВЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С КОНЦЕВЫМИ СУЛЬФАТНЫМИ ГРУППАМИ

Синтезированы анионоактивные олигоуретанмочевины с концевыми сульфатными группами. Исследованы коллоидно-химические свойства синтезированных олигомеров и установлена зависимость их поверхностно-активных свойств от особенностей строения.

Широкое применение ПАВ в различных отраслях промышленности вызвано необходимостью оптимизации условий проведения и повышения производительности технологических процессов. Разнообразие задач, решаемых введением ПАВ в конкретные системы, определяет актуальность направления по созданию новых эффективных ПАВ. В этой связи заслуживает внимания класс бианкерных олигомерных ПАВ уретанового типа. Наличие не менее двух полярных или ионных групп на противоположных концах гидрофобной гибкой цепи в такого типа соединениях определяет специфику их расположения на межфазной границе, что обеспечивает их более высокую поверхностную активность по сравнению с классическими ПАВ [1–3].

Ранее были синтезированы бианкерные олигоуретановые ПАВ, содержащие в качестве ионных центров группы N^+ , COO^- , SO_3^- , SO_3^- [4–6]. Цель настоящей работы — синтез и исследование особенностей коллоидно-химических свойств анионоактивных олигоуретанмочевин с концевыми сульфатными группами OSO_3^- (ОУСМ).

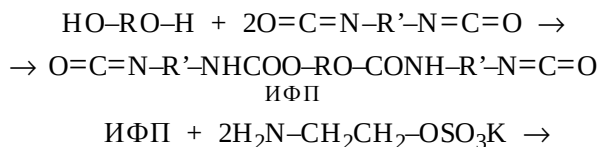
Исходными реагентами служили олигооксипропилендиолы молекулярных масс (ММ) 500, 1000, 2000 г/моль и олигооксипропилентриолы ММ 500 и 3000 г/моль, а также сополимер окиси этилена и окиси пропилена ММ 4000 г/моль. Все полиолы предварительно обезвоживали нагреванием в вакууме при 90 °С в течение 4 ч. В качестве изоцианатной компоненты использовали толуилендиизоцианат (смесь изомеров 2,4-, 2,6- в соотношении 65:35), который очищали перегонкой в вакууме непосредственно перед применением. Введение сульфатных групп осуществляли с помощью 2-аминоэтилсерной ки-

слоты, которую получали по методике [7].

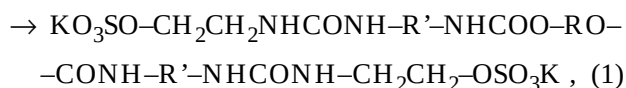
ИК-спектры синтезированных олигомеров снимали на спектрометре UR-20 в диапазоне колебаний 400—3800 cm^{-1} на пластинках КВг. Термостабильность образцов определяли методом дифференциального термического анализа на дериватографе Q-1500 D Паулик–Паулик–Эрдеи при скорости нагрева 6 град/мин на воздухе.

Концентрационную зависимость поверхностного натяжения водных растворов измеряли по видоизмененному методу Вильгельми [8] при 20 °С, используя тонкую платиновую пластинку и стаканчик из тефлона. Растворы готовили в бидистилляте с обязательной оценкой ее поверхностного натяжения, которое было близко к литературным данным. При этом необходимую концентрацию исследуемых соединений получали методом последовательного разбавления. Поверхностное натяжение растворов вычисляли усреднением 4–5 отдельных измерений. Погрешность измерения не превышала 0.1 мН/м для уровня доверительной вероятности 0.95.

Нами разработаны методы синтеза сегментированных олигоуретанов линейного (1) и разветвленного строения (2). Они основывались на синтезе соответствующих изоцианатных фторполимеров (ИФП) с последующим введением сульфатных групп за счет их реакции с 2-аминоэтилсерной кислотой. Схему синтеза линейных ОУМС можно представить в следующем виде:



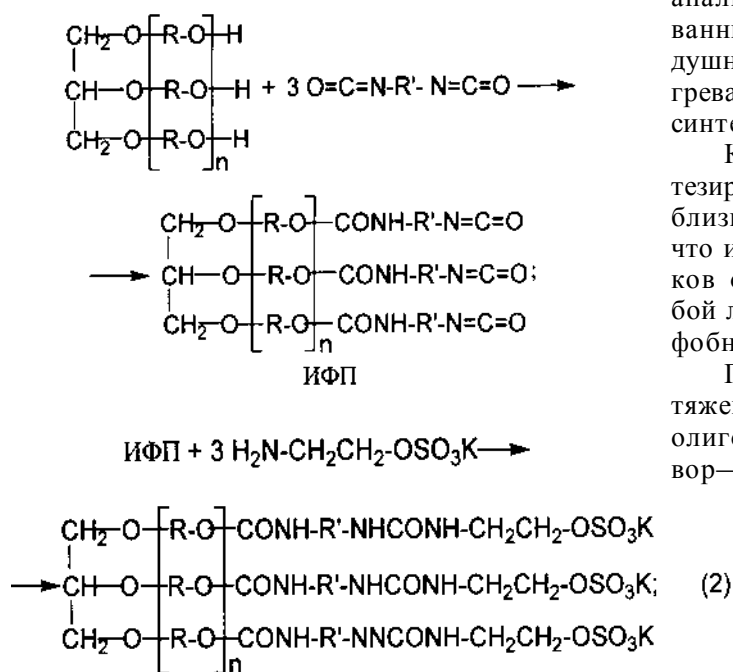
© Н.В. Протасова, А.В. Шевчук, Н.С. Клименко, М.Я. Вортман, В.В. Шевченко, 2005



$\text{RO}=[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$; $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_m-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_p$;
 $\text{R}'=2,4-, 2,6-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$; $n=9$ (№ 1,2), 18 (№ 3,4), 40 (№ 5); $m+p=37$ (№ 8).

На первой стадии реакцией олигооксипропилендиолов с двукратным мольным избытком ТДИ в расплаве при 80 °С синтезировали ИФП с содержанием изоцианатных групп, близким к рассчитанному. К ацетоновому раствору ИФП при быстром перемешивании приливали раствор калиевой соли 2-аминоэтилсерной кислоты в минимальном количестве воды. Реакция экзотермична и проходит с большой скоростью. Полученные ОУМС выделяли из реакционной смеси удалением растворителей при комнатной температуре. Кислотные формы соответствующих ОУМС получали, пропуская водные растворы олигомеров в солевой форме через колонку с ионообменной смолой КУ-2. Из водных растворов ОУМС выделяли удалением воды при комнатной температуре и последующим досушиванием в вакууме над пятиокисью фосфора.

ОУМС разветвленного строения синтезировали и выделяли аналогичным образом, используя на первой стадии олигооксипропилентриолы, по следующей схеме:



$\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$; $\text{R}'=2,4-, 2,6-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$; $n=7$ (№ 6); 52 (№ 7).

В конденсированном состоянии полученные олигосульфаты в солевой и кислотной формах представляют собой смолообразные вещества, хорошо растворимые в растворителях амидного типа, а также в воде и не растворимые в кетонах и углеводородах.

Содержание концевых сульфатных групп в синтезированных олигомерах определяли посредством титрования водных растворов соответствующих кислотных форм 0.1 н. раствором КОН в воде. Результаты титрования, а также рассчитанные исходя из этих данных ММ кислотных и солевых форм ОУМС близки к таковым, заданным при синтезе (табл. 1). Кроме того, как видно из таблицы, найденное содержание S в этих соединениях близко к рассчитанному.

В ИК-спектрах полученных соединений имеются полосы поглощения 1660—1680, 1710—1730 cm^{-1} , связанные с валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ мочевиной и уретановой групп соответственно. Полосу поглощения 1540 cm^{-1} следует отнести к деформационным колебаниям NH -группы, а широкую полосу с максимумом 3360 cm^{-1} — к ее валентным колебаниям. В области 1100 cm^{-1} наблюдается уширение полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$, вследствие наложения валентных колебаний $\text{S}-\text{O}$ группировки $-\text{SO}_4$.

Данные дифференциального термического анализа свидетельствуют о том, что синтезированные ОУМС стабильны при нагревании в воздушной среде до 180—200 °С, а дальнейшее нагревание приводит к интенсивному разложению синтезированных олигомеров.

Как видно из представленной формулы, синтезированные ОУМС по химическому строению близки к классическим ПАВ, с тем отличием, что ионные группы входят в состав жестких блоков олигоуретана, которые связаны между собой линейной или разветвленной гибкой гидрофобной цепью различной длины.

По данным измерения поверхностного натяжения водных растворов синтезированных олигомеров на границе раздела водный раствор—воздух были построены изотермы поверхностного натяжения. Исходя из полученных изотерм, вычисляли значения величины предельной поверхностной активности (K), критической концентрации мицеллообразования (ККМ), минимального поверхностного натяжения ($\sigma_{\min}$), соответствующего ККМ, максимальной адсорбции по Гиббсу (Γ_m),

Т а б л и ц а 1

Некоторые характеристики олигоуретанмочевин общих формул (1) и (2)

Номер*	n	X	Содержание, %				ММ, г/моль	
			S		–OSO ₃ -групп			
			Вычис- лено	Найде- но	Вычис- лено	Найде- но	Вычис- лено	Найде- но
1	9	H	4.98	5.15	18.42	17.14	1053	1132
2	9	K	6.80	6.68	—	—	1129	—
3	18	K	6.14	5.88	—	—	1730	—
4	18	H	5.00	3.72	11.06	10.78	1754	1800
5	40	K	2.40	2.19	—	—	2796	—
6	7	K	—	—	—	—	1072	—
7	52	K	3.98	3.60	—	—	4059	—
8	37**	K	—	—	—	—	3900	—

* RO = [CH₂CH(CH₃)O]_n (№ 1–7), [CH₂CH(CH₃)O]_n–[CH₂CH₂O]_m (№ 8); ** n+m.

объемной концентрации, соответствующей Γ_m и площади молекулы в адсорбционном слое (S_o), соответствующей Γ_m [2]. В качестве критерия оценки поверхностной активности синтезированных олигомеров использовали величину K [1]:

$$K = -\lim(d\sigma/dc), \quad c \rightarrow \infty,$$

где σ — поверхностное натяжение раствора; c — концентрация раствора.

Коллоидно-химические характеристики синтезированных ОУМС в кислотной и солевой формах представлены в табл. 2. Там же для сравнения представлены некоторые характеристики известных классических ПАВ — алкилсульфатов общей формулы C_nH_{2n+1}OSO₃Na (№ 9–12).

Как ранее установлено, ПАВ бианкерного типа по величине K на несколько порядков превосходят традиционные ПАВ [1]. Аналогичная картина наблюдается и для синтезированных нами систем. Данный факт объясняется принудительным горизонтальным расположением неполярного олигоэфирного радикала синтезированных ОУМС в той или иной конформации на межфазной границе за счет наличия двух или трех якорно закрепленных в воде концевых сульфатных групп в более широком интервале концентраций раствора [3].

В ряду синтезированных ОУМС прослеживается определенная зависимость их поверх-

ностной активности от длины гидрофобного олигоэфирного фрагмента, его химической природы и строения, а также типа противоиона. Чем больше ММ используемого олигоэфиргликоля, то есть длина гидрофобного фрагмента молекулы, тем больше величина K (№ 1,3,5), причем увеличивается она на несколько порядков. Также к значительному росту величины K приводит замена олигооксипропиленгликолевой составляющей на сополимер олигооксипропиленгликоля и олигооксиэтиленгликоля (№ 8). Данный факт повышения величины K связан с высокой поверхностной активностью самого исходного соолигомера, который используется в качестве ПАВ. Так, определенная нами предельная поверхностная активность упомянутого соолигомера составляет

$$8.64 \cdot 10^6 \text{ Нм}^2/\text{кмоль}.$$

Некоторые из синтезированных ОУМС получены как в солевой, так и в кислотной форме. Как видно из табл. 2, перевод ОУМС из солевой формы в кислотную приводит к повышению K в несколько раз. Переход от ОУМС линейного строения (№ 1–5,8) к разветвленному (№ 6,7) также приводит к повышению величины K . Очевидно, наличие трех концевых ионных центров вместо двух усиливает способность молекул горизонтально закрепляться на межфазной границе, что и проявляется в увеличении значений K на несколько порядков.

Из табл. 2 видно, что величины $\sigma_{\min}$ как синтезированных ОУМС, так и известных алкилсульфатов близки по значениям и лежат в интервале от 30 до 37 мН/м. Та же картина прослеживается и с величинами ККМ и S_o . Отличительной чертой синтезированных ОУМС является то, что насыщение граничного поверхностного слоя их растворов происходит при более низкой концентрации, чем в растворах традиционных ПАВ. Это прослеживается при сравнении величин Γ_m синтезированных ОУМС и указанных алкилсульфатов.

Синтезированные олигоуретаны с концевыми сульфатными группами благодаря высоким поверхностно-активным свойствам нашли широкое практическое применение. В частности, в производстве кинофотоматериалов в качестве диспергаторов и смачивателей, как модификато-

Т а б л и ц а 2

Коллоидно-химические характеристики олигоуретанмочевиносульфатов общей формулы (1), (2) и алкилсульфатов общей формулы $R-OSO_3X$

Номер*	n	X	K , НМ ² /кмоль	ККМ, моль/л	$\sigma_{\min}$, мН/м	$\Gamma_M \cdot 10^{10}$, моль/см ²	C_M , моль/л	$S_o \cdot 10^{15}$, см ²
1	9	K	$9.3 \cdot 10^2$	$3.16 \cdot 10^{-3}$	39.37	4.43	$2.07 \cdot 10^{-5}$	3.74
2	9	H	$3.41 \cdot 10^3$	$1.99 \cdot 10^{-3}$	38.61	3.30	$6.53 \cdot 10^{-6}$	5.03
3	18	K	$1.56 \cdot 10^4$	$1.62 \cdot 10^{-3}$	36.58	3.57	$1.51 \cdot 10^{-6}$	4.65
4	18	H	$3.90 \cdot 10^4$	$1.78 \cdot 10^{-3}$	35.90	4.53	$7.83 \cdot 10^{-7}$	3.66
5	40	K	$3.32 \cdot 10^4$	$1.59 \cdot 10^{-3}$	35.81	5.11	$1.02 \cdot 10^{-6}$	3.25
6	7	K	$4.40 \cdot 10^3$	$1.78 \cdot 10^{-2}$	37.33	1.32	$3.41 \cdot 10^{-5}$	12.60
7	52	K	$6.94 \cdot 10^4$	$2.03 \cdot 10^{-3}$	36.32	3.92	$3.80 \cdot 10^{-7}$	4.23
8	37**	K	$6.2 \cdot 10^{11}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$	34.80	0.73	$1.25 \cdot 10^{-11}$	22.80
9	—	Na	0.018	$5.62 \cdot 10^{-3}$	38.80	1.47	$5.00 \cdot 10^{-3}$	11.20
10	—	Na	0.10	$1.58 \cdot 10^{-3}$	36.40	1.96	$0.50 \cdot 10^{-3}$	8.47
11	—	Na	0.17	$4.46 \cdot 10^{-4}$	38.00	1.82	$0.05 \cdot 10^{-3}$	9.12
12	—	Na	0.17	$2.50 \cdot 10^{-3}$	29.60	1.73	$0.05 \cdot 10^{-3}$	9.61

* $RO = CH_2CH(CH_3)O$ (№ 1–8), $[CH_2CH(CH_3)O]_n-[CH_2CH_2O]_m$ (№ 8); $R = C_{12}H_{25}$ (№ 9), $C_{15}H_{31}$ (№ 10), $C_{16}H_{33}$ (№ 11,12); ** $n+m$.

ров смазочно-охлаждающих жидкостей на водной основе для абразивной обработки поверхности металлов [9], для модификации поверхностей мембран [10].

Таким образом, проведенное исследование позволило дополнить класс бианкерных ПАВ олигомерного типа анионоактивными сегментированными олигоуретанами с концевыми сульфатными группами, отличающимися различной природой и длиной составляющих их сегментов. Установленная зависимость коллоидно-химических характеристик синтезированных ОУМС от особенностей строения открывает возможность направленного регулирования их свойств, и, как следствие, для практического использования в различных областях техники.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано аніоноактивні олигоуретансечовини з кінцевими сульфатними групами. Досліджено колоїдно-хімічні властивості синтезованих олигомерів та встановлено залежність їх поверхнево-активних властивостей від особливостей будови.

SUMMARY. Anionoactive oligouretane-ureas with sulphate end-groups were synthesized. Colloid-chemical

properties and their dependence on chemical structure of oligomers were investigated.

1. Липатов Ю.С., Файнерман А.Е., Шрубович В.А., Шевченко В.В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1984. -№ 10. -С. 41—44.
2. Липатов Ю.С., Файнерман А.Е., Шевченко В.В., Шрубович В.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1987. -**29**, № 3. -С. 561—566.
3. Файнерман А.Е., Липатов Ю.С. Поверхностные явления в полимерах. -Киев: Наук. думка, 1970.
4. Шевченко В.В., Шрубович В.А., Протасова Н.В. // Композиц. полимер. материалы. -1991. -Вып. 50. -С. 15—19.
5. Липатов Ю.С., Шевченко В.В., Васильевская Г.А., Файнерман А.Е. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1991. -**33**, № 4. -С. 743—747.
6. Рябов С.В., Шевченко В.В., Шрубович В.А. // Укр. хим. журн. -1995. -**61**, № 6. -С. 122—126.
7. Eigten, Perkins. // J. Amer. Chem. Soc. -1947. -**69**. -Р. 1950.
8. Файнерман А.Е., Липатов Ю.С., Кулик В.В., Вологина Л.Н. // Коллоид. журн. -1970. -**32**, № 4. -С. 620—623.
9. Шевченко В.В., Логвиненко П.Н., Брюзгина Н.Д. и др. // Проблемы трения и изнашивания. -1990. -№ 37. -С. 71—78.
10. Вакулюк П.В., Бурбан А.Ф., Брык М.Т. та інші. // Доп. НАН України. -2002. -№ 5. -С. 133—137.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 21.06.2004

ПОВЕДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛУБКОВ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОПОЛИМЕРОВ С АКРИЛОНИТРИЛОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Исследовано влияние концентрации полиакриловой кислоты, сополимеров акриловой кислоты с акрилонитрилом и полиэтиленimina на рН раствора и объем клубка макромолекулы в растворе. Показано, что нейтрализация поликислот гидроксидом натрия приводит к увеличению объема клубка макромолекулы, а избыток гидроксида натрия — к незначительному уменьшению объема глобулы. Введение в раствор поликислоты индифферентной соли ведет к уменьшению рН раствора и объема клубка макромолекулы. Концентрация мономерных звеньев в клубке макромолекулы линейно зависит от концентрации ионов водорода в растворе до рН, близкого к 7, и от концентрации гидроксильных ионов при более высоких рН раствора. Приведены уравнения для расчета констант диссоциации полиэлектролитов в растворе и найдены некоторые из них.

Использование полиэлектролитов в промышленности находит все более широкое применение, в частности для стабилизации коллоидных систем, в источниках электрического тока и т.д. Это обуславливает интенсивные исследования поведения макромолекул, содержащих функциональные группы, способные ионизироваться в водных растворах. В ряде теоретических работ [1—3] рассмотрено влияние степени ионизации функциональных групп на состояние макромолекулы в растворе, ионной силы раствора — на константу диссоциации полиэлектролита [4]. Среднеквадратичное расстояние между концами цепи полимера падает с ростом концентрации полимера в растворе и добавленной в раствор индифферентной соли [5, 6], при этом форма макромолекулы приближается к сферической [5, 7]. Наблюдаемые изменения связывают с усилением гидрофобного взаимодействия [6], а не с конденсацией противоионов [7]. Однако предложенные модели в ряде случаев позволяют лишь качественно объяснить имеющиеся экспериментальные данные, а приведенные расчеты требуют большого числа констант, которые точно не определены. Поэтому представляет интерес дальнейшее исследование поведения макромолекулы полиэлектролита в растворе.

Для исследований использовали полиэтиленimin (ПЭИ) с молекулярной массой $60 \cdot 10^3$ фирмы Aldrich. Полиакриловую кислоту (ПАК) и ее сополимеры с акрилонитрилом с различной степенью гидрофобности (ПААН-1 и ПААН-2) получали по методике, описанной в работе [8]. Полиакриловую кислоту переосаждали ацетоном из водного раствора и высушивали. Молекулярная масса полученной ПАК, измеренная вискозиметрически в диоксане, ока-

залась равной $1.6 \cdot 10^6$. Сополимеры акриловой кислоты с акрилонитрилом получали в виде дисперсий, стабилизированных аммиаком. Конверсия мономера, определенная бромид-броматным методом, превышала 99.5 %. Радиус частиц дисперсий, измеренный по светорассеянию [9], оказался равным $1.3 \cdot 10^{-8}$ см для ПААН-1 и $2.2 \cdot 10^{-8}$ см для ПААН-2. Характеристическая вязкость ПАК и ее сополимеров, измеренная в диметилформамиде при 26°C , равна 1.303 для ПАК, 1.436 для ПААН-1 и 1.359 для ПААН-2. Отношение звеньев акриловой кислоты к акрилонитрилу, найденное потенциометрическим титрованием растворов полимеров в диметилформамиде, для ПААН-1 равно 1.22, а для ПААН-2 составляет 0.49.

Вязкость водных растворов полиэлектролитов измеряли на вискозиметре Бишофа при 20°C . Вязкость растворов полимеров может быть описана уравнениями [10]:

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + K_x[\eta]^2 c; \quad (1)$$

$$\ln \eta_{\text{от}}/c = [\eta] - K_k[\eta]^2 c, \quad (2)$$

где $\eta_{\text{уд}}$ и $\eta_{\text{от}}$ — удельная и относительная вязкости раствора полимера, K_x и K_k — коэффициенты, c — концентрация полимера в растворе, $K_k = 0.5 - K_x$.

Из выражений (1) и (2) получено уравнение:

$$[\eta] = \{2[\eta_{\text{уд}}/c - \ln \eta_{\text{от}}/c]/c\}^{1/2}. \quad (3)$$

Объем макромолекулы в растворе рассчитывали по формуле [10]:

$$V_m = [\eta]M_p/N_A, \quad (4)$$

где M_p — молекулярная масса полимера, N_A — число Авогадро.

Концентрацию ионов водорода измеряли на

pH-метре pH-673 с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов при 20 °С. Точность измерения pH составляла 0.05.

Проведенные исследования показали, что снижение концентрации полиакриловой кислоты и полиэтиленimina приводит к увеличению объема макромолекулы. В то же время для дисперсий сополимеров акриловой кислоты с акрилонитрилом объем частиц практически не изменялся при изменении их концентрации в воде. pH дисперсий при этом практически не изменялось. Нейтрализация раствора ПАК 0.1 н. раствором гидроксида натрия приводила к росту размеров глобулы макромолекулы. Объем частиц дисперсии ПААН-1 увеличивался при увеличении pH до 4.7, а дальнейший рост pH приводил к полному растворению полимера и дальнейшему росту объема глобулы макромолекулы. В то же время дисперсия ПААН-2 не растворялась даже при pH больше 12. Однако увеличение pH до 7 приводило к значительному увеличению размера частиц. Изменение pH от 7 до 11 практически не влияло на размер частиц дисперсии ПААН-2, тогда как объем клубка макромолекулы ПАК и ПААН-1 уменьшался.

Очевидно, что pH раствора полиэлектролита и объем глобулы макромолекулы зависят от концентрации функциональных групп полимера в его глобуле.

Массу макромолекулы полимера рассчитывали по формуле:

$$m_p = M_p / N_A. \quad (5)$$

Концентрация функциональных групп в глобуле макромолекулы равна:

$$c_m = m_p / (M_z V_m), \quad (6)$$

где M_z — молекулярная масса звена полимера.

Для сополимеров ПААН-1 и ПААН-2 молекулярную массу звена рассчитывали на одну карбоксильную группу с учетом соотношения акриловая кислота : акрилонитрил в сополимере.

Масса воды в глобуле макромолекулы может быть рассчитана по формуле:

$$m_w = V_m \rho - m_p, \quad (7)$$

где ρ — плотность глобулы. В первом приближении $\rho = 1000 \text{ г/дм}^3$ (если считать, что плотность макромолекулы определяется, в основном, плотностью растворителя).

Концентрация воды в глобуле макромолекулы равна:

$$c_w = m_w / (M_{H_2O} V_m), \quad (8)$$

где $M_{H_2O} = 18 \text{ г/моль}$ — молекулярная масса воды.

Как показали расчеты, концентрация воды в глобуле макромолекулы мало отличается от ее концентрации в растворе. Даже для дисперсий ПААН-1 и ПААН-2 концентрация воды изменялась от 44 до 55 моль/л, что близко к концентрации воды в растворе (55.6 моль/л). Таким образом, частицы дисперсии ПААН-1 и ПААН-2 представляют собой рыхлые клубки, содержащие достаточно большое количество растворителя.

Зависимость концентрации мономерных звеньев поликислоты в клубке макромолекулы от степени нейтрализации (α) кислоты имеет нелинейный характер (рис. 1), причем концентрация мономерных звеньев снижается с увеличением степени нейтрализации ПАК, достигая минимума при $\alpha=1$. В то же время рост концентрации хлорида натрия в растворе ведет к увеличению концентрации мономерных звеньев в глобуле полимера, причем при низких концентрациях NaCl наблюдается практически линейная зависимость c_m от концентрации NaCl, которая достигает максимума при концентрации хлорида натрия более 0.3 моль/л (рис. 1, кривые 2—4). Следует отметить, что влияние увеличения концентрации NaCl на изменение концентрации мономерных звеньев в клубке макромолекулы снижается с увеличением степени ионизации полиакриловой кислоты.

Исследование влияния концентрации хлорида натрия в растворе на pH раствора полиак-

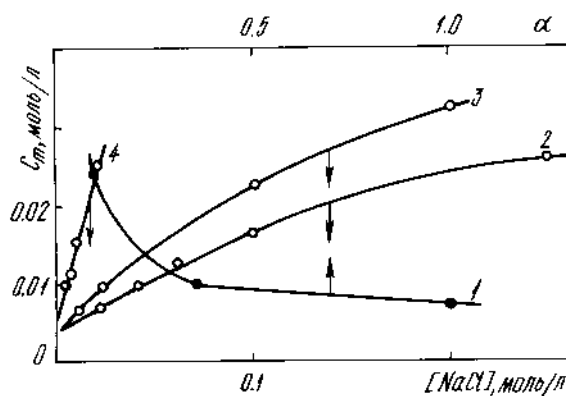


Рис. 1. Изменение концентрации мономерных звеньев полиакриловой кислоты в клубке макромолекулы при изменении степени нейтрализации ПАК (1) и концентрации хлорида натрия в растворе при степени нейтрализации 1 (2), 0.33 (3) и 0.1 (4). Экспериментальные данные взяты из работы [11].

риловой кислоты показало, что с увеличением концентрации NaCl pH раствора снижается. Следовало бы ожидать, что увеличение концентрации ионов натрия ведет к увеличению степени ионизации полиакриловой кислоты и, соответственно, к снижению концентрации мономерных звеньев в клубке макромолекулы и увеличению размеров клубка. Это противоречит приведенным ранее данным.

На основании полученных экспериментальных данных можно полагать, что на концентрацию мономерных звеньев в клубке макромолекулы, в основном, оказывает влияние концентрация ионов водорода в растворе вокруг глобулы. Действительно, наблюдается линейная зависимость между ними в диапазоне pH от 3.9 до 6.8 для полиакриловой кислоты (рис. 2, прямая 1), причем эта зависимость отвечает экспериментальным точкам, полученным как при разбавлении ПАК водой, так и при ее нейтрализации гидроксидом натрия и введении в раствор полиакриловой кислоты хлорида натрия. Аналогичные прямые (рис. 2, прямые 2, 3) получены для сополимеров акриловой кислоты с акрилонитрилом ПААН-1 и ПААН-2 при нейтрализации дисперсий гидроксидом натрия. Рассчитанные коэффициенты корреляции (R_1) и тангенсы угла наклона прямых (K_1) приведены в таблице. Следует отметить, что отрезок, отсекаемый на оси ординат для ПАК и ПААН-1, находится в пределах ошибки эксперимента, тог-

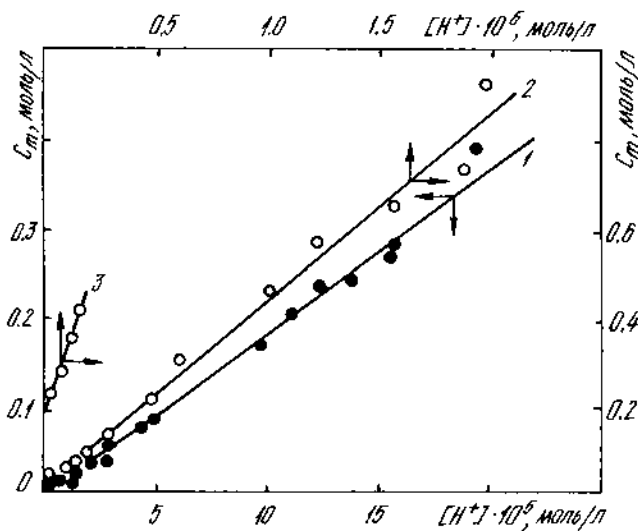


Рис. 2. Зависимость концентрации мономерных звеньев в клубке макромолекулы полиакриловой кислоты (1) и ее сополимеров с акрилонитрилом ПААН-1 (2) и ПААН-2 (3) от концентрации ионов водорода в растворе.

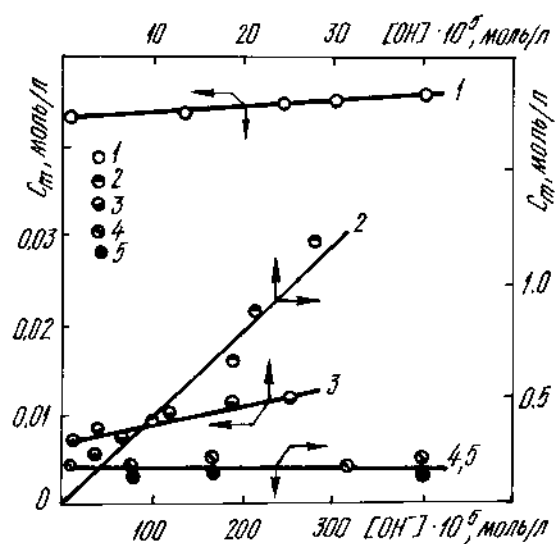


Рис. 3. Зависимость концентрации мономерных звеньев в клубке макромолекулы ПААН-1 (1), полиэтиленimina (2), полиакриловой кислоты (3) и ПААН-2 (4, 5), найденной по вязкости (1—4) и нефелометрически (5), от концентрации гидроксильных ионов в растворе.

да как для ПААН-2 он равен 0.184 ± 0.10 моль/л. Величина K_1 увеличивается со снижением содержания карбоксильных групп в глобуле макромолекулы полимера.

Концентрация мономерных звеньев в глобуле полиэтиленimina возрастает с увеличением концентрации гидроксильных ионов в растворе при увеличении концентрации полимера в растворе (рис. 3, прямая 2). Рассчитанный коэффициент корреляции и тангенс угла наклона прямой приведены в таблице. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, находится в пределах ошибки эксперимента.

Увеличение концентрации гидроксильных ионов в щелочной среде приводит к росту концентрации мономерных звеньев в глобуле макромолекулы полиакриловой кислоты и ПААН-1 (рис. 3, прямые 3 и 1). Однако оно заметно менее выражено, чем влияние ионов водорода, а в случае ПААН-2 концентрация гидроксильных ионов практически не влияет на концентрацию мономерных звеньев в глобуле макромолекулы (рис. 3, прямые 4, 5). Рассчитанные коэффициенты корреляции и тангенсы углов наклона прямых приведены в таблице. Отрезки, отсекаемые прямой на оси ординат, очевидно, соответствуют минимальной концентрации мономерных звеньев полимера (c_{mm}) в водном растворе (таблица).

Коэффициенты корреляции и некоторые константы, описывающие состояние макромолекулы в растворе

Полимер	pH	R_1	K_1	c_{mm} , моль/л	R_2	K_2	$\log K_p$
ПАК	3.6—6.8	0.995	$(1.79 \pm 0.01) \cdot 10^3$	—	0.979	6.4 ± 0.8	-7.24 ± 0.09
ПААН-1	4.7—6.8	0.937	$(4.36 \pm 0.18) \cdot 10^4$	—	0.980	275 ± 25	-6.3 ± 0.4
ПААН-2	5.8—6.8	0.999	$(1.45 \pm 0.12) \cdot 10^5$	0.184 ± 0.010	—	—	—
ПЭИ	9.2—10.5	0.961	$(3.7 \pm 0.8) \cdot 10^3$	—	0.990	0.1—1	-6.80 ± 0.14
ПАК	7.2—10.5	0.989	19 ± 4.0	$(7.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	—	—	—
ПААН-1	7.2—11.6	0.999	0.72 ± 0.04	$(4.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	—	—	—
ПААН-2	7.6—11.6	0.996	0	0.180 ± 0.014	—	—	—

Сравнительные исследования влияния концентрации низкомолекулярных кислот и аминов, а также полиакриловой кислоты и полиэтиленimina показали, что pH полиэлектролитов значительно меньше отличается от 7, чем у низкомолекулярных соединений, и рассчитанные константы диссоциации полиэлектролитов почти на порядок ниже, чем у низкомолекулярных аналогов. Это позволило предположить, что в высокомолекулярных соединениях происходит распределение ионов водорода или гидроксильных ионов между глобулой макромолекулы и окружающим ее раствором, причем концентрация ионов водорода или гидроксильных ионов в растворе вне глобулы, измеряемая потенциометрически, ниже их концентрации в глобуле макромолекулы.

Концентрацию ионизированных карбоксильных групп в глобуле поликислоты находили, полагая, что она равна сумме концентраций ионов водорода в окружающем глобулу макромолекулы растворителе, в пересчете на суммарный объем клубков макромолекул, и ионов водорода в глобуле.

Число макромолекул в единице объема раствора рассчитывали по формуле:

$$N_m = cN_A/M_p, \quad (9)$$

где c — концентрация полимера, г/л.

В таком случае кажущаяся концентрация ионов водорода в одной глобуле полимера, соответствующая концентрации ионов водорода вне глобулы макромолекулы, может быть рассчитана по формуле:

$$[H^+]_m = [H^+]/(N_m V_m), \quad (10)$$

где $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в рас-

творе вне глобулы макромолекулы, определяемая потенциометрически.

В первом приближении мы полагали, что концентрация ионов водорода в глобуле макромолекулы пропорциональна $[H^+]_m$:

$$[H^+]_{mm} = K_2[H^+]_m, \quad (11)$$

где K_2 — постоянная.

В таком случае концентрация ионизированных карбоксильных групп в глобуле макромолекулы равна:

$$[COO^-]_m = [H^+]_m + [H^+]_{mm}. \quad (12)$$

При частичной нейтрализации полиакриловой кислоты гидроксидом натрия дополнительное количество ионизированных карбоксильных групп образуется за счет образования солей. Следует отметить, что при небольших степенях нейтрализации практически все ионы натрия связаны в глобуле макромолекулы, что подтверждается измерениями электропроводности растворов [12]. Поэтому в общем случае концентрацию ионизированных карбоксильных групп в глобуле можно рассчитать по формуле:

$$[COO^-]_m = [H^+]_m + [H^+]_{mm} + [Na^+]/(N_m V_m), \quad (13)$$

где $[Na^+]$ — концентрация гидроксида натрия, введенного в раствор полиакриловой кислоты, моль/л.

Полагая, что в глобуле макромолекулы существует равновесие, можно записать:

$$K_p[H_2O]_m[COOH]_m = [H^+]_{mm}[COO^-]_m, \quad (14)$$

где $[H_2O]_m$ — концентрация воды в глобуле макромолекулы.

Из уравнения (14) следует:

$$Y = \log K_p + X, \quad (15)$$

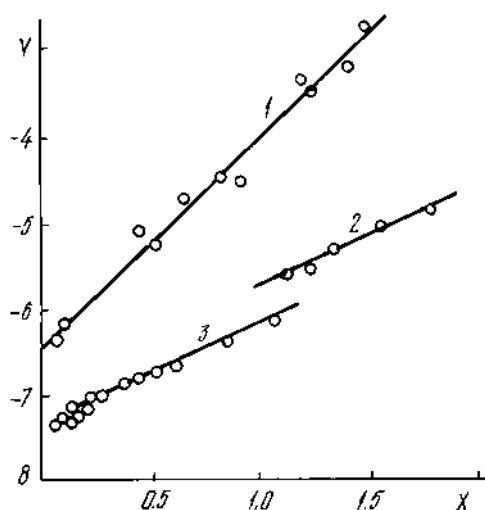
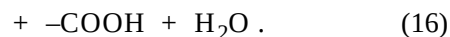
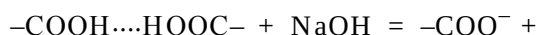


Рис. 4. Зависимость Y от X в координатах уравнения (15) для сополимера ПААН-1 (1); полиэтиленимина (2) и полиакриловой кислоты (3).

где $Y = \log([H^+]_{mm}[COO^-]_m)$, $X = \log\{[H_2O]_m(c_m - [COO^-]_m)\}$ для поликислот и $Y = \log([OH^-]_{mm}[NH_2^+]_m)$, $X = \log\{[H_2O]_m(c_m - [NH_2^+]_m)\}$ для полиоснований.

Величины K_p и K_2 могут быть рассчитаны по уравнению (15) с учетом выражений (9) — (11), (13) вариационным способом при изменении K_2 от 0.1 до 1000.

Как видно из рис. 4, экспериментальные данные хорошо ложатся на прямые в координатах уравнения (15) для полиакриловой кислоты при различных ее концентрациях в растворе и частичной нейтрализации гидроксидом натрия (прямая 3), сополимера акриловой кислоты с акрилонитрилом ПААН-1 при частичной его нейтрализации гидроксидом натрия (прямая 1) и полиэтиленимина при различных его концентрациях в растворе (прямая 2). Коэффициенты корреляции прямых (R_2) и константы приведены в таблице. Тангенсы углов наклона прямых для полиакриловой кислоты и полиэтиленимина соответственно равны 1.07 ± 0.11 и 1.12 ± 0.18 , что свидетельствует об адекватности уравнения (15) экспериментальным данным. Тангенс угла наклона прямой (1) для ПААН-1 равен 2.3 ± 0.4 . Это, очевидно, свидетельствует в пользу ассоциации карбоксильных групп с образованием димеров в клубке макромолекулы, которые под действием гидроксида натрия распадаются в соответствии с реакцией:



Введение раствора хлорида натрия в раствор полиакриловой кислоты ведет к снижению pH раствора и увеличению концентрации мономерных звеньев полимера в глобуле макромолекулы. Это может быть связано с перераспределением ионов водорода, натрия и хлора между раствором вне глобулы и в самой глобуле. Полагая, что снижение pH раствора полиакриловой кислоты в присутствии хлорида натрия связано с градиентом концентраций ионов натрия и хлора между глобулой макромолекулы и раствором вне ее, избыток концентрации ионов натрия в глобуле макромолекулы, в первом приближении, можно рассчитать по формуле:

$$\Delta[Na^+]_m = ([H^+] - [H^+]_a)/(2N_m V_m), \quad (17)$$

где $[H^+]$ и $[H^+]_a$ — концентрация ионов водорода в растворе полиакриловой кислоты в присутствии и в отсутствие хлорида натрия при постоянной концентрации ПАК в растворе.

Концентрацию ионов водорода в глобуле макромолекулы рассчитывали по формуле, полученной из уравнения (14):

$$[H^+]_m = -K_p[H_2O]_m/2 + ((K_p[H_2O]_m/2)^2 + K_p[H_2O]_m(c_m - [Na^+]_m))^{1/2}. \quad (18)$$

Градиент концентраций ионов между раствором вне глобулы макромолекулы и в ней, очевидно, обратно пропорционален концентрации ионов, что косвенно подтверждают данные рис. 1. В то же время в состоянии равновесия можно ожидать, что градиент концентраций ионов

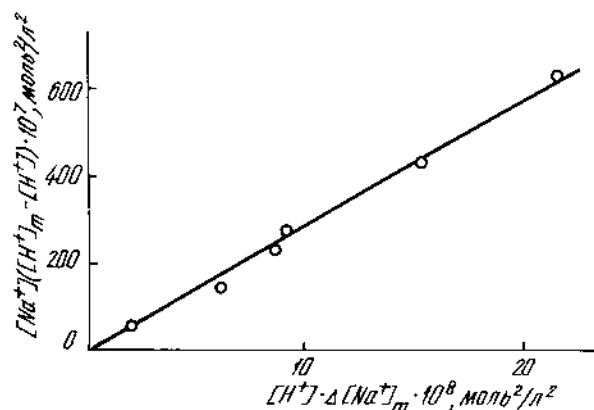


Рис. 5. Зависимость градиента концентраций ионов водорода и ионов натрия между раствором вне глобулы макромолекулы и в ней для раствора полиакриловой кислоты с различными концентрациями хлорида натрия в растворе.

водорода будет пропорционален градиенту концентраций ионов натрия. Таким образом, можно записать:

$$[\text{Na}^+](\text{[H}^+]_m - [\text{H}^+]) = K_3[\text{H}^+][\text{Na}^+]_m, \quad (19)$$

где K_3 — постоянная величина.

Как видно из рис. 5, экспериментальные данные для раствора полиакриловой кислоты при различных концентрациях хлорида натрия в ней хорошо ложатся на прямую в координатах уравнения (19). Коэффициент корреляции равен 0.991. Прямая проходит через начало координат, что подтверждает адекватность выражения (19) экспериментальным данным. Величина K_3 равна 300 ± 40 .

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив концентрації поліакрилової кислоти, кополімерів акрилової кислоти з акрилонітрилом та поліетиленіміну на рН розчину та об'єм клубка макромолекули у водному розчині. Показано, що нейтралізація полікислот гідроксидом натрію приводить до збільшення об'єму клубка макромолекули, а надлишок гідроксиду натрію — до незначного зменшення об'єму глобули. Введення в розчин полікислоти нейтральної солі приводить до зменшення рН розчину та об'єму клубка макромолекули. Концентрація мономерних ланок у клубку макромолекули лінійно залежить від концентрації йонів водню в розчині до рН, близького до 7, і від концентрації гідроксильних йонів при більших рН. Наведені рівняння для розрахунку констант дисоціації поліелектролітів у водному розчині і знайдені деякі з них.

SUMMARY. An influence of the concentration of polyacrylic acid, copolymer of acrylic acid with acrylonitrile and polyethyleneimine on the solution pH and the volume of macromolecule globule in water solution were investi-

gated. Neutralisation of the polyacids by sodium hydroxide leads to the increase of the volume of macromolecule globule and the excess of the sodium hydroxide leads to the decrease of the globule volume. Addition of the neutral salt in the polyacid solution leads to the decrease of the solution pH and the volume of macromolecule globule. The concentration of monomer links in the macromolecule globule linearly depends on the concentration of hydrogen ions in solution till pH close to 7 and on the concentration of hydroxide ions at higher pH of solution. The equations for calculation of the constants of polyelectrolyte dissociation in solution and some of them were found.

1. *Physical Chemistry of Polyelectrolytes* / Ed. T. Radeva. -New-York: Marcel Dekker, 2001.
2. *Brender Ch.* // J. Chem. Phys. -1991. -**94**, № 11. -P. 3213.
3. *Alessandrini J.L., Vila J.* // Phys. Rev. -1994. -**494**. -Pt. A. -P. 3584.
4. *Reed C.E., Reed W.F.* // J. Chem. Phys. -1991. -**94**. -Pt. 2. -P. 8479.
5. *Christos G.A., Garnie S.L.* // Chem. Phys. Lett. -1990. -**172**, № 1. -P. 249.
6. *Hedi M.* // J. Phys. (Fr.). -1990. -**51**, № 5. -P. 2321.
7. *Higgs P.G., Raphael E.* // J. Phys. (Fr.). -Sec. 1. -1991. -**1**, № 1. -P. 1.
8. *Григорьев А.П., Федотова О.Я.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. -М.: Высш. шк., 1986. -С. 162.
9. *Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ* / Под ред. Р.Э. Неймана. -М.: Высш. шк., 1972. -С. 52.
10. *Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* Введение в физико-химию растворов полимеров. -М.: Наука, 1978. -С. 185.
11. *Flory P.J., Osterheld J.E.* // J. Phys. Chem. -1954. -**58**, № 2. -P. 653.
12. *Huizenga J.R., Grieger P.F., Wall F.T.* // J. Amer. Chem. Soc. -1950. -**72**, № 4. -P. 2636.

Государственный университет "Львовская политехника"

Поступила 23.01.2003,
вторично — 22.04.2004

XX Українська конференція з органічної хімії

Конференції з органічної хімії проводяться в Україні кожні 3–4 роки під егідою Національної академії наук за участю відповідних локальних установ-організаторів. Цього року конференція була присвячена 75-річчю з дня народження академіка НАН України Олексія Всеволодовича Богатського і проходила на базі Фізико-хімічного інституту НАН України.

Організаторами конференції, окрім названого вище інституту, були також Інститут органічної хімії НАН України (Київ), Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського (Сімферополь), Південний та Кримський наукові центри Національної академії наук і Міністерства освіти та науки України, а також Українське хімічне товариство.

XX конференція з органічної хімії відбулася в Одесі з 20 по 24 вересня 2004 року і збрала близько 480 учасників, які представляли 32 науково-дослідні організації України. На конференції виступили з доповідями 23 вчених з Росії, Молдови, Польщі, Франції й Німеччини, які активно співпрацюють з науковцями нашої країни.

Робота була організована у двох тематичних секціях — "Синтез, структура й реакційна здатність органічних сполук" і "Структура й властивості біологічно активних речовин". В окремій "Молодіжній секції" з доповідями виступили 10 молодих учених з Одеси, Києва й Уфи, три доповіді відзначені преміями.

Слід зазначити, що за минулі три роки після XIX конференції з органічної хімії, що відбулася у Львові, попри труднощі, помітно зріс рівень наукових досліджень, головним напрямком яких є пошук нових підходів до синтезу речовин із заданими властивостями на основі вивчення механізмів органічних реакцій та зв'язку будови органічних речовин з їхніми властивостями, а також методів одержання ефективних синтонів.

Пленарне засідання конференції було відкрито доповіддю професора А.І. Греня про життя і діяльність творця одеської наукової школи з органічної і біоорганічної хімії, засновника

Фізико-хімічного інституту НАН України академіка О.В. Богатського.

Із пленарними лекціями виступили академік Російської академії наук І.П. Белецька і академік НАН України В.П. Кухарь. І.П. Белецькою були представлені широкі синтетичні можливості реакції утворення зв'язків С–С і С–гетероатом, які каталізуються комплексами перехідних металів. Стану і перспективам використання в органічній хімії асиметричного синтезу була присвячена друга пленарна лекція.

У пленарній доповіді професора О.І. Колодзяжного були розглянуті питання застосування стратегії багаторазової стереоселективності як методу ефективного контролю в асиметричному синтезі фосфорорганічних сполук.

Значне місце в тематиці пленарних доповідей було відведено хімії гетероциклічних сполук. Так, професор В.Г. Карцев розповів про спірогетероциклізацію, яка проходить при взаємодії ряду циклічних СН-кислот з ароматичними і гетероциклічними орто-аміноальдегідами. Застосування в цих реакціях кислот Мельдурма дозволяє одержати не тільки різноманітні спірогетероцикли, але й важкодоступні амінокислоти, які є фармакофорними білдинг-блоками. Професор В.Д. Орлов показав вплив електронних ефектів на реакцію циклоконденсації за участю α,β -ненасичених карбонільних сполук і моно- та діамінів ароматичних і гетероциклічних рядів, що приводить до утворення частково гідрованих карбонільних сполук. Про гетероциклізацію на основі хлорвмісних енамів і вплив прототропних процесів на подібні реакції доповів професор Б.С. Драч.

Аналізу зв'язку структури симетричних і несиметричних дибензокраун-етерів з їх комплексоутворюючою здатністю, сорбцією і протимікробною активністю була присвячена доповідь члена-кореспондента НАН України Г.Л. Камалова. У доповіді члена-кореспондента НАН України Н.Г. Лук'яненка розглядалися шляхи синтезу, структура й комплексоутворення з деякими органічними субстратами нового сімейства циклофанів — флуоренонофанів і отриманих

на їх основі псевдоротоксанів і катенанів.

Проблеми інгібіторів агрегації тромбоцитів і синтезу високоафінних антагоністів фібрिनенових рецепторів і ефективних інгібіторів агрегації тромбоцитів розглядалися у пленарній доповіді академіка НАН України С.А. Андронаті. Про синтез біологічно активних речовин на основі модифікації кумаринів доповів професор В.П. Хиля.

Роль суперкислот у проведенні біоміметичної циклізації регулярно побудованих терпеноїдних сполук обговорювалася в доповіді академіка Академії Республіки Молдова П.Ф. Влада.

У доповіді професора Ю.Л. Ягупольського показана принципова можливість утворення аніонних перфторалкільних гіпервалентних сполук нового типу на основі реакції $\text{Me}_3\text{SiCF}_3 / \text{F}-\text{F}^-$ з перфторалкільними похідними Bi, Se, I і Te.

З інтересом були заслухані усні доповіді, які відображали різні аспекти хімії гетероциклічних і природних сполук та їхньої модифікації, макрогетероциклів, різних похідних порфіринів, зв'язку структури органічних сполук з їхніми мезоморфними властивостями, зокрема речовин з бананоподібною формою молекул, синтезу і властивостей фосфор- і фторорганічних сполук.

На секції "Структура й властивості біологічно активних сполук" були заслухані доповіді, присвячені нейрологічним властивостям препаратів, які регулюють сон, технології одержання противиразкового засобу — колоїдного субцитрату вісмуту, синтезу потенці-

йно біологічно активних сполук на основі різних органічних речовин, питанням моделювання, дизайну і кількісної оцінки біологічно активних сполук.

Зацікавлену дискусію викликало обговорення 499 стендових повідомлень, що висвітлюють окремі питання вирішення проблем, які пролунали в усних доповідях. Слід зазначити, що проблеми, які розглядалися на конференції, значною мірою пов'язані з науковими інтересами та ідеями академіка НАН України О.В. Богатського і представляють собою подальший їх розвиток.

У цілому делегати відзначали плідність XX Української конференції як ефективної форми встановлення і розвитку творчих контактів між різними науковими центрами в Україні і за її межами, вирішення актуальних фундаментальних і прикладних завдань органічної хімії. Зокрема, рекомендовано зосередити увагу на таких питаннях, як асиметричний синтез і каталіз; застосування сучасних методів інтенсифікації хімічних реакцій; синтез біологічно активних речовин — похідних природних сполук; на дослідженнях, що спрямовані на встановлення закономірностей зв'язку біологічної активності зі структурою органічних речовин; реакційній здатності й механізмах реакції стереоселективності; широкому застосуванню в дослідженнях розрахункових методів і моделювання.

Наступну XXI Українську конференцію вирішено провести у 2007 році в Чернігові на базі Чернігівського державного педагогічного університету ім. Т.Г. Шевченка та Чернігівського державного технологічного університету.

А.І. Грень, професор