

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 88 / Vol. 88

2022

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

- О. М. Козачкова, Н. В. Царик, В. І. Пехньо, В. В. Трачевський
РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ЦИС- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ТА $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$
З 1-АМІНОПРОПІЛДЕН-1,1-ДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ. 3

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

- О. Є. Шумейко
СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНІСТЬ У РЕАКЦІЯХ ФЕНОЛІЗУ ЦИКЛІЧНИХ
ФОСФАЗЕНІВ В УМОВАХ ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛІЗУ 23
- Р. Є. Хома, А. А.-А. Еннан, Т. С. Беньковська, Р. М. Длубовський,
С. В. Водзінський, Т. В. Михайлова
ІМПРЕГНОВАНІ ВОЛОКНИСТІ ХЕМОСОРБЕНТИ ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧНОЇ
ДЕТЕКЦІЇ ДІОКСИДУ СІРКИ 35

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

- Л. В. Кобріна, В. В. Бойко, Г. Є. Глієва, С. В. Рябов, С. П. Рогальський, К. В. Янова
ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ СУЛЬФОБУТИЛОВИЙ
ЕТЕР- β -ЦИКЛОДЕКСТРИН – ІОННА РІДИНА 49
- В. Ш. Сабєров, О. С. Авксєнтьєв, Г. Ф. Раєнко, О. Б. Рябицький, В. І. Єня,
М. М. Нечитайлов, М. І. Короткіх
КАТАЛІЗ РЕАКЦІЇ ГІДРОДЕГАЛОГЕНУВАННЯ ГАЛОАРЕНІВ КАРБЕНОВИМИ
PERPSI-КОМПЛЕКСАМИ ПАЛАДІЮ 67

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

O.M. Kozachkova, N.V. Tsaryk, V.I. Pekhnyo V.V. Trachevskiy COMPLEXATION OF CIS-Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂ AND Pd(en)Cl ₂ WITH 1-AMINOPROPYLIDENEDIPHOSPHONIC ACID.	3
--	---

PHYSICAL CHEMISTRY

A.E. Shumeiko STEREOSELECTIVITY IN THE REACTIONS OF PHENOLYSIS OF CYCLIC PHOSPHASENES UNDER CONDITIONS OF TRANSPHASE CATALYSIS.	23
R. E. Khoma, A. A.-A. Ennan, T. S. Bienkovska, R. M. Dlubovskii, S. V. Vodzinskii, T. V. Mykhailova THE IMPREGNATED FIBROUS CHEMISORBENTS FOR COLORIMETRIC DETECTION OF THE SULFUR DIOXIDE	35

ORGANIC CHEMISTRY

L. Kobrina, V. Boiko, H. Hliieva, S. Riabov, S. Rogalsky, K. Yanova PECULIARITIES OF COMPLEX FORMATION IN THE SULFOBUTYL ETHER-β-CYCLODEXTRIN - IONIC LIQUID SYSTEM.	49
V.Sh. Saberov, A.S. Avksentiev, G.F. Rayenko, A.B. Ryabitsky, V.I. Yenya, M.M. Nechitailov, M.I. Korotkikh CATALYSIS OF HYDRODEHALOGENATION REACTION OF HALOARENES BY CARBENE PEPPSI-PALLADIUM COMPLEXES	67

РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ЦИС- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ТА $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ З 1-АМІНОПРОПІЛІДЕН-1,1-ДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ

О. М. Козачкова^{1*}, Н. В. Царик¹, В. І. Пехньо¹, В. В. Трачевський²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

²ТЦ НАН України, вул. Покровська, буд. 13, Київ 04070, Україна

*e-mail: complex@ionc.kiev.ua

Методами рН-потенціометрії, електронної- та ЯМР-спектроскопії досліджено комплексоутворення цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ та $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ (en – етилендіамін) з 1-амінопропіліден-1,1-дифосфоновою кислотою (APrDP, H_4L) у розчинах із зовнішньоклітинною концентрацією хлорид-іонів (0.15 моль/л) та співвідношенні $\text{Pd}(\text{II})\text{:APrDP}=1\text{:}1$, $1\text{:}2$ та $2\text{:}1$.

Встановлено, що при взаємодії в системі цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{:APrDP}=1\text{:}1$ залежно від рН утворюються комплекси еквімолярного складу $[\text{PdHL}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2-}$ ($\lg\beta=38.84(4)$), $[\text{PdHL}(\text{NH}_3)_2]^-$ ($\lg\beta=43.14(2)$), $[\text{PdL}(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ ($\lg\beta=34.91(2)$), в яких молекула APrDP координована до центрального іона бідентатно атомами нітрогену аміногрупи та оксигену фосфонові групи. За двократного надлишку ліганду утворюються біслігандні комплекси $[\text{PdH}_4\text{L}_2]^{2-}$ ($\lg\beta=59.64(9)$), $[\text{PdH}_3\text{L}_2]^{3-}$ ($\lg\beta=57.39(19)$), $[\text{PdH}_2\text{L}_2]^{4-}$ ($\lg\beta=52.37(17)$), $[\text{PdHL}_2]^{5-}$ ($\lg\beta=44.71(9)$) $[\text{PdL}_2]^{6-}$ ($\lg\beta=36.57(6)$), в яких дві молекули APrDP координовані бідентатно. При $\text{pH}>7$ утворюються комплекси $[\text{PdHL}_2(\text{NH}_3)]^{5-}$ ($\lg\beta=48.57(6)$) та $[\text{PdL}_2(\text{NH}_3)_2]^{6-}$ ($\lg\beta=42.76(8)$), в яких координовані фосфонові групи молекул APrDP послідовно заміщуються при координації молекулами аміаку.

У системі $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2\text{:APrDP}=1\text{:}1$ та $1\text{:}2$ утворюються комплекси тільки еквімолярного складу $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{L})]$ ($\lg\beta=28.88(9)$), $[\text{Pd}(\text{en})(\text{HL})]^-$ ($\lg\beta=24.67(8)$), $[\text{Pd}(\text{en})\text{L}]^{2-}$ ($\lg\beta=16.84(9)$), до координаційної сфери яких входять атоми нітрогену аміногрупи та оксигену фосфонові групи APrDP та два атоми нітрогену аміногруп молекули етилендіаміну.

При співвідношенні $\text{Pd}(\text{II})\text{:APrDP}=2\text{:}1$ встановлено утворення біядерних комплексів $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]_2\text{L}\}$ ($\lg\beta=63.58(22)$) та $\{[\text{Pd}(\text{en})]_2\text{L}\}$ ($\lg\beta=25.18(4)$), в яких два атоми паладію мають різне координаційне оточення.

Ключові слова: дифосфонові кислоти, цис-дихлородіамінпаладій(II), дихлоро(етилендіамін)паладій(II), константи утворення.

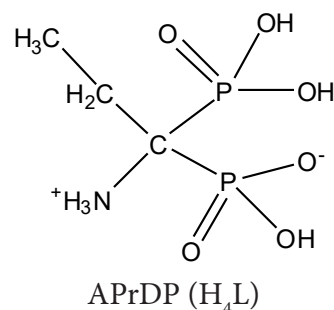
ВСТУП. Дослідження комплексоутворення металів платинової групи з лігандами, що мають доведену біологічну активність, спрямовані на вирішення однієї з фундаментальних проблем біонеорганічної хімії – створення фармакологічних препаратів із покращеними терапевтичними властивостями для лікування онкологічних захворювань. Актуальність цих досліджень зумовлена високою токсичністю та низькою специфічністю найбільш ефективного протипухлинного препарату **Цисплатин**, що обмежує можливості його застосування для лікування онкологічних захворювань. Перспективними для пошуку нових протипухлинних препаратів є сполуки паладію(II), які характеризуються високою протипухлинною активністю, меншою токсичністю порівняно зі сполуками платини(II) та відсутністю перехресної резистентності з платиновими препаратами [1–2].

На роль молекул лігандів запропоновано обрати 1-амінопропіліден-1,1-дифосфонову кислоту, яка містить поєднану безпосередньо з гемінальним вузлом аміногрупу в α -положенні. Дифосфонові та амінодифосфонові кислоти, які є синтетичними аналогами природних пірофосфатів, мають властивість зв'язуватися з мінеральним матриксом кістки, що можна використати для адресної доставки цитотоксичного металу до місця ураження кісткової тканини

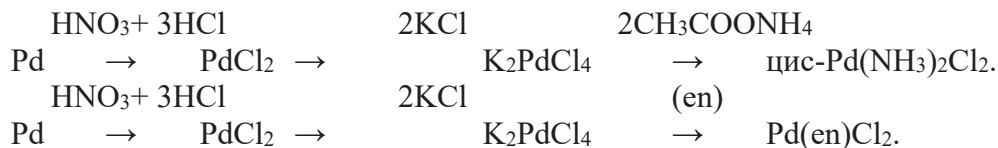
безпосередньо раковою пухлиною або метастазами [3]. Отже, поєднання в складі комплексу цитотоксичного металу паладію з дифосфоновими кислотами, що проявляють антирезорбційну та антиметастатичну активність, може виявитися ефективним для розроблення малотоксичного протипухлинного препарату спрямованої дії.

У цій роботі наведено результати досліджень реакцій комплексоутворення цис-Pd(NH₃)₂Cl₂ та Pd(en)Cl₂ (en – етилендіамін) із 1-амінопропіліден-1,1-дифосфоновою кислотою (APrDP) у розчинах із зовнішньоклітинною концентрацією хлорид-іонів (0.15 моль/л) та співвідношенні Pd(II):APrDP=1:1, 1:2 та 2:1.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використовували 1-амінопропіліден-1,1-дифосфонову кислоту, синтезовану за методикою, що аналогічна [4].



Синтез цис-Pd(NH₃)₂Cl₂ та Pd(en)Cl₂ проводили за схемами:



pH-потенціометричне титрування амінодифосфонові кислот проводили 0,1 моль/л розчином KOH, вільним від карбонатів, за

20.0 ± 0.1 °C. Концентрація кислоти у вихідних розчинах становила 0.001 та 0.005 моль/л, початковий об'єм – 20.0 мл. pH

розчинів вимірювали на рН-метрі 827 pH lab фірми Metrohm. Для калібрування рН-метра використовували стандартні буферні розчини з рН 1.68, 6.86 та 9.18. Крива титрування кислоти містили не менше 4 точок у широкій області рН при додаванні 4 еквівалентів КОН. Спектрофотометричне дослідження проводили для серії розчинів із співвідношенням метал: ліганд = 1:1 та 1:2 та 2:1 при концентраціях Pd(II) 0.001 моль/л та 0.002 моль/л. Всі досліджувані розчини мали постійну іонну силу ($I=0.15$ моль/л KCl). Електронні спектри поглинання (ЕСП) реєстрували на спектрофотометрі Specord-M40 у кварцевій кюветі ($l=1$ см). Спектри ЯМР (^{31}P -{H}) реєстрували на спектрометрі Bruker AVANCE 400 без стабілізації дейтерієм умов резонансу. Значення хімічних зсувів сигналів ядер фосфору в спектрах ЯМР ^{31}P визначали щодо зовнішнього стандарту (85% H_3PO_4). Вимірювання рН і запис ЕСП та спектрів ЯМР проводили через 24 години після приготування серії розчинів, що містять паладій (II) і амінодифосфонову кислоту.

Константи протонування амінодифосфонової кислот і константи утворення комплексів розраховано за програмою PSEQUAD [5] за даними рН-потенціометрії і спектрофотометрії двох паралельних серій за формулами:

$$\beta_{\text{HzL}} = [\text{H}_z\text{L}] / [\text{L}][\text{H}]^z, \quad (1)$$

$$\beta = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z\text{Cl}_q] / [\text{M}]^x[\text{L}]^y[\text{H}]^z[\text{Cl}]^q. \quad (2)$$

Склад внутрішньої координаційної сфери (хромофору) комплексів Pd(II) визначали за співставленням положення максимумів смуги поглинання в ЕСП (ν_{max} , см^{-1}) із положення максимуму, розрахованого за формулою:

$$\nu_{\text{calc.}} = n_1 \nu(\text{Cl}) + n_2 \nu(\text{OH}_2\text{O}) + n_3 \nu(\text{N}_{\text{амін.}}) + n_4 \nu(\text{OPO}_3), \quad (3)$$

де n_i – кількість донорних атомів кожного типу; ν – величина інкременту для донорного атома кожного типу (см^{-1}): $\nu(\text{Cl}) = 5170$, $\nu(\text{OH}_2\text{O}) = 6580$, $\nu(\text{N}_{\text{амін.}}) = 8460$ и $\nu(\text{OPO}_3) = 6831$ [6].

При використанні для дослідження комплексоутворення у ролі вихідних сполук цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ або $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ слід враховувати всі можливі рівноваги реакцій акватації, гідролізу та конкурентних реакцій заміщення між лігандами (NH_3 та Cl^-), які залежать від концентрації в розчині вихідної сполуки Pd(II), хлорид-іонів, аміаку та рН. Склад та константи утворення комплексів Pd(II) з Cl^- , NH_3 та H_2O , які використовували для розрахунку констант утворення комплексів у досліджуваних системах, наведено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Константи утворення комплексів паладію(II) з Cl^- , NH_3 , en та H_2O

Склад комплексів	$\lg \beta$	Література
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$	18.08	[7]
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	23.8	[7]
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$	28.6	[7]
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	32.8	[8]
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	26.0	[8]
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	18.5	[8]
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	9.6	[8]
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	11.5	[9]
$[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$	10.2	[9]
$[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	7.74	[9]
$[\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	4.47	[9]

Продовження таблиці 1

Склад комплексів	$\lg \beta$	Література
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]^+$	21.39	[10]
$\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$	5.24	[11]
$[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$	3.18	[11]
$[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}(\text{OH})]$	-3.75	[12]
$\{[\text{Pd}(\text{en})]_2(\text{OH})_2\}^{2+}$	-7.758	[12]
$[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^+$	-6.68	[12]
$[\text{Pd}(\text{en})(\text{OH})_2]$	-14.523	[12]
NH_4^+	9.36	[8]

Амінодифосфонові кислота APrDP у розчині знаходиться у вигляді цвітер-іона з локалізацією позитивного заряду на атомі нітрогену протонованої аміногрупи, та від'ємного – на атомі оксигену депротонованої фосфонові групи. Розраховані за даними рН-потенціометричного титрування величини констант кислотної дисоціації APrDP становили: $\text{pK}_1=1.88$, $\text{pK}_2=5.37$,

$\text{pK}_3=9.36$ та $\text{pK}_4=11.89$. За послідовної дисоціації APrDP перші три константи ($\text{pK}_1 - \text{pK}_3$) відносять до відщеплення 3 протонів фосфонових груп, pK_4 відносять до депротонування аміногрупи.

Комплексоутворення цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ з APrDP

У розчинах вихідної сполуки цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ залежно від концентрації $\text{Pd}(\text{II})$, хлорид-іонів, аміаку та рН можуть утворюватися комплекси, що містять у координаційній сфері хлорид-іони, молекули аміаку, молекули води та гідроксогрупу (табл.1). За побудованою діаграмою розподілу рівноважних концентрацій комплексів $\text{Pd}(\text{II})$ в розчинах цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ в 0.15 моль/л KCl залежно від рН встановлено, що за цієї концентрації хлорид-іонів в області значень рН 2-3 утворюються комплекси $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ та $[\text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$, при рН~5 – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$ і при рН<6.5 – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (рис 1).

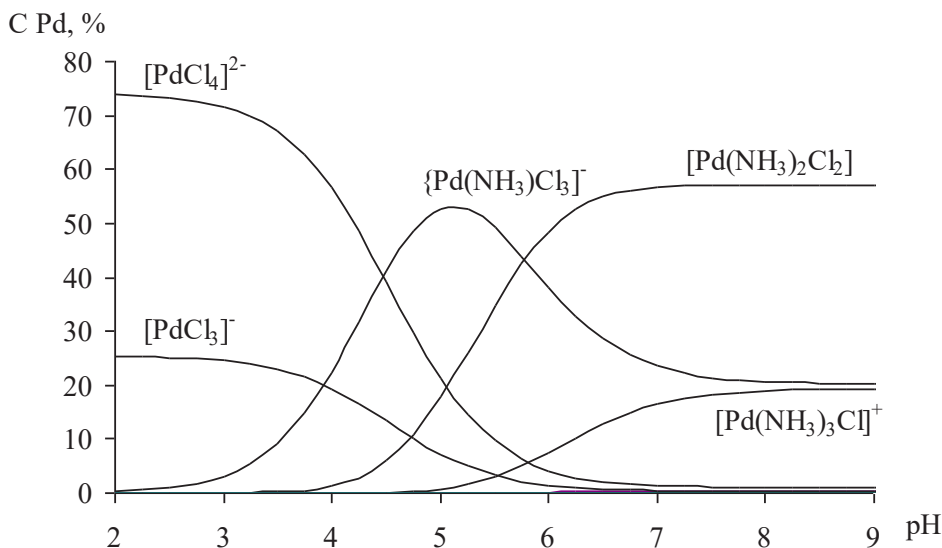


Рис. 1. Діаграма розподілу рівноважних концентрацій комплексів $\text{Pd}(\text{II})$ в розчині цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ($C_{\text{Pd}(\text{II})}=0.002$ моль/л) в 0.15 моль/л KCl

Таким чином, при дослідженні комплексоутворення, виходячи з розчинів $\text{cis-Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ з фізіологічною концентрацією хлорид-іонів (0.15 моль/л KCl), слід враховувати, що в кислому середовищі у взаємодії будуть брати участь хлороаквакомплекс $\text{Pd}(\text{II})$ і координація дифосфонових кислот та молекул аміаку до центрального іона металу при підвищенні рН буде відбуватися із заміщенням хлорид-іонів та молекул води у координаційній сфері хлороаквакомплексів.

ВЕСП розчинів системи $\text{cis-Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$: APrDP = 1:1, 1:2 та 2:1 в 0.15 моль/л KCl при підвищенні рН від 3 до 9 спостерігали послідовний гіпсохромний зсув максимуму

смуги поглинання, який свідчив про утворення комплексів із координацією APrDP до $\text{Pd}(\text{II})$ та конкурентним входженням до координаційної сфери комплексів хлорид-іонів та молекул аміаку (рис. 2).

Визначення складу внутрішньої координаційної сфери комплексів проводили на основі положень смуг поглинання в ЕСП, величин хімічного зсуву та перерозподілом інтегральної інтенсивності сигналів ядер атомів фосфору в спектрах ЯМР ^{31}P (табл. 2).

За даними ЕСП та рН-потенціометрії системи $\text{cis-Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$: APrDP = 1:1, 1:2 та 2:1 у 0.15 моль/л KCl розраховано константи утворення комплексів $\text{Pd}(\text{II})$ (табл. 3).

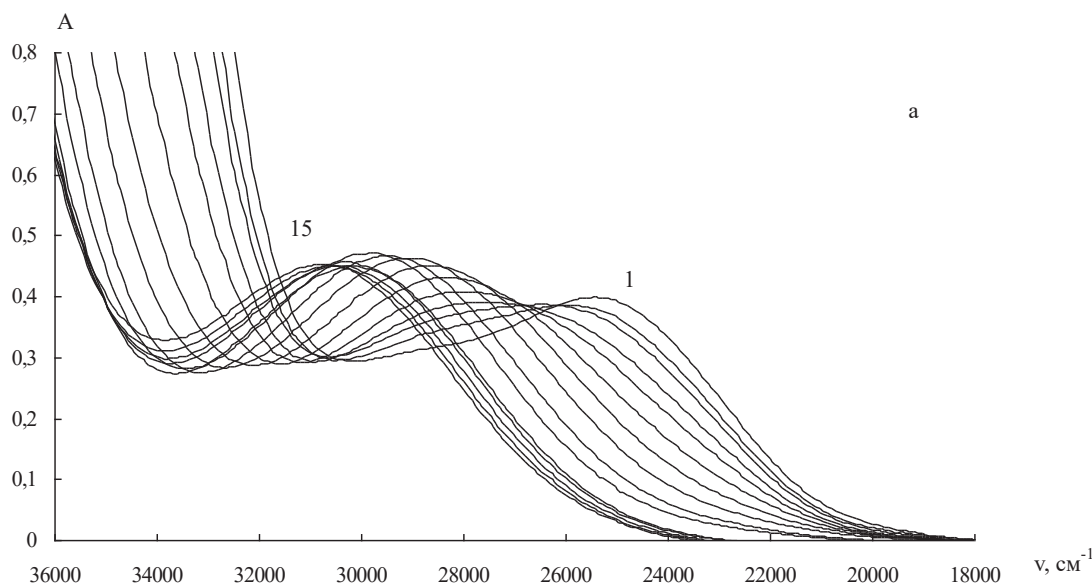


Рис. 2. ЕСП системи $\text{cis-Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ - APrDP в 0.15 моль/л KCl . (а) $C_{\text{Pd}}=C_{\text{APrDP}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л, рН: 3.72 (1), 4.21 (2), 4.42 (3), 4.73 (4), 4.93 (5), 5.29 (6), 5.68 (7), 6.09 (8), 6.57 (9), 7.04 (10), 7.55 (11), 7.80 (12), 8.05 (13), 8.31 (14), 8.52 (15); (б) $C_{\text{Pd}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{APrDP}}=4\cdot 10^{-3}$ моль/л, рН: 3.11 (1), 3.68 (2), 4.0 (3), 4.32 (4), 4.62 (5), 5.33 (6), 6.37 (7), 7.25 (8), 7.43 (9), 7.86 (10), 8.45 (11), 8.54 (12), 8.84 (13), 9.00 (14), 9.26 (15), 9.30 (16), 9.53 (17); (в) $C_{\text{Pd}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{APrDP}}=1\cdot 10^{-3}$ моль/л, рН: 4.46 (1), 4.78 (2), 5.05 (3), 5.29 (4), 5.56 (5), 5.86 (6), 6.15 (7), 6.45 (8), 6.71 (9), 7.12 (10), 7.21 (11), 8.07 (12)

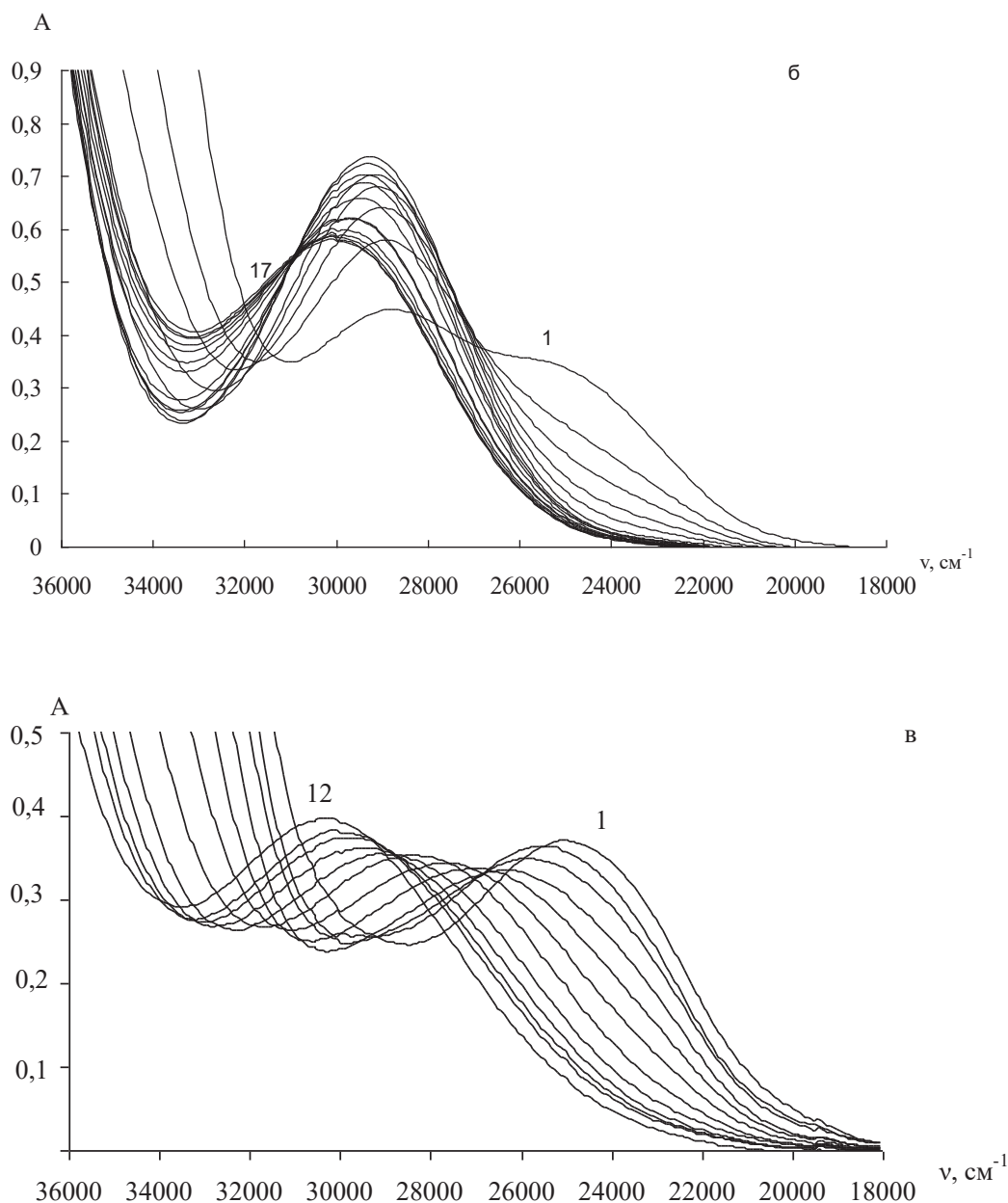


Рис. 2. ЕСП системи цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ -APrDP в 0.15 моль/л KCl. (а) $C_{\text{Pd}}=C_{\text{APrDP}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л, рН: 3.72 (1), 4.21 (2), 4.42 (3), 4.73 (4), 4.93 (5), 5.29 (6), 5.68 (7), 6.09 (8), 6.57 (9), 7.04 (10), 7.55 (11), 7.80 (12), 8.05 (13), 8.31 (14), 8.52 (15); (б) $C_{\text{Pd}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{APrDP}}=4\cdot 10^{-3}$ моль/л, рН: 3.11 (1), 3.68 (2), 4.0 (3), 4.32 (4), 4.62 (5), 5.33 (6), 6.37 (7), 7.25 (8), 7.43 (9), 7.86 (10), 8.45 (11), 8.54 (12), 8.84 (13), 9.00 (14), 9.26 (15), 9.30 (16), 9.53 (17); (в) $C_{\text{Pd}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{APrDP}}=1\cdot 10^{-3}$ моль/л, рН: 4.46 (1), 4.78 (2), 5.05 (3), 5.29 (4), 5.56 (5), 5.86 (6), 6.15 (7), 6.45 (8), 6.71 (9), 7.12 (10), 7.21 (11), 8.07 (12)

Таблиця 2.

Параметри ЯМР (^{31}P) системи цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{-APrDP}$ у 0.15 моль/л KCl ($C_{\text{Pd}}=0.002$ моль/л)

pH	$\delta^{31}\text{P}$ (коорд. PO_3), м.ч	$\delta^{31}\text{P}$ (некоорд. PO_3), м.ч	$\delta^{31}\text{P}$ (PO_3 вільної APrDP), м.ч.
цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{:APrDP}=1:1$			
2.39	37.5	14.7	13.6
3.73	37.2	14.7	13.6
4.59	37.8; 35.8	15.8; 15.0	
5.31	39.3; 35.2	15.5; 14.9	
5.70	39.1; 36.1	15.1; 14.3	
6.42	35.1	16.0;	
7.75	35.8; 35.1	16.7; 15.7	
8.47	36.3; 35.4	15.3	
цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{:APrDP}=1:2$			
2.69	38.1	14.5	13.7
3.84	37.0	15.1	13.7
6.73	35.4	16.3	
8.05	35.0	15.7; 13.6	
8.48	35.1	15.3; 14.0	
8.78	35.4	15.1; 14.5	
8.80	35.5	15.1; 14.6	
9.02	35.5	15.0; 14.5	
9.34	35.7	16.0; 14.6	
цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{:APrDP}=2:1$			
6.45	45.3; 36.7; 20.0	15.8	
7.83	45.3; 20		
8.29	45.3; 20.2		

Таблиця 3.

Константи утворення та склад хромофору комплексів, що утворюються в системі цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{-APrDP}$

Склад комплексу	$\lg\beta$	Склад хромофору	$\nu_{\text{calc.}}, \text{cm}^{-1}$
$[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$	36.98(4)	$[\text{Pd}; \text{Намін.}; \text{OPO}_3; 2\text{Cl}]$	25600
$[\text{PdHL}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2-}$	38.84(4)	$[\text{Pd}; \text{Cl}; 2\text{Намін.}; \text{OPO}_3]$	28900
$[\text{PdHL}(\text{NH}_3)_2]^{-}$	43.14(2)	$[\text{Pd}; 3\text{Намін.}; \text{OPO}_3]$	32200
$[\text{PdL}(\text{NH}_3)_2]^{2-}$	34.91(2)	$[\text{Pd}; 3\text{Намін.}; \text{OPO}_3]$	32200

Продовження таблиці 3

$[\text{PdH}_4\text{L}_2]^{2-}$	59.94(9)	$[\text{Pd}; 2\text{Намін}; 2\text{ОРО}_3]$	30600
$[\text{PdH}_3\text{L}_2]^{3-}$	57.39(19)	$[\text{Pd}; 2\text{Намін}; 2\text{ОРО}_3]$	30600
$[\text{PdH}_2\text{L}_2]^{4-}$	52.37(17)	$[\text{Pd}; 2\text{Намін}; 2\text{ОРО}_3]$	30600
$[\text{PdHL}_2]^{5-}$	44.71(9)	$[\text{Pd}; 2\text{Намін}; 2\text{ОРО}_3]$	30600
$[\text{PdL}_2]^{6-}$	36.57(7)	$[\text{Pd}; 2\text{Намін}; 2\text{ОРО}_3]$	32200
$[\text{PdHL}_2(\text{NH}_3)]^{5-}$	48.57(6)	$[\text{Pd}; 3\text{Намін}; \text{ОРО}_3]$	32200
$[\text{PdL}_2(\text{NH}_3)_2]^{6-}$	42.76(8)	$[\text{Pd}; 4\text{Намін}]$	33800
$\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{L}\}$	63.58(22)	$[\text{Pd}; 3\text{Намін}; \text{ОРО}_3]$	32200
		$[\text{Pd}; 2\text{Намін}; 2\text{ОРО}_3]$	30600

Наведений в таблиці 3 склад хромофорів комплексів та розраховані за інкрементами відповідні положення максимумів смуг поглинання узгоджуються зі змінами в ЕСП систем цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$:APrDP=1:1,

1:2 та 2:1 в 0.15 моль/л KCl та областями рН їхнього утворення згідно діаграм розподілу рівноважних концентрацій комплексів Pd(II) з APrDP (рис. 3).

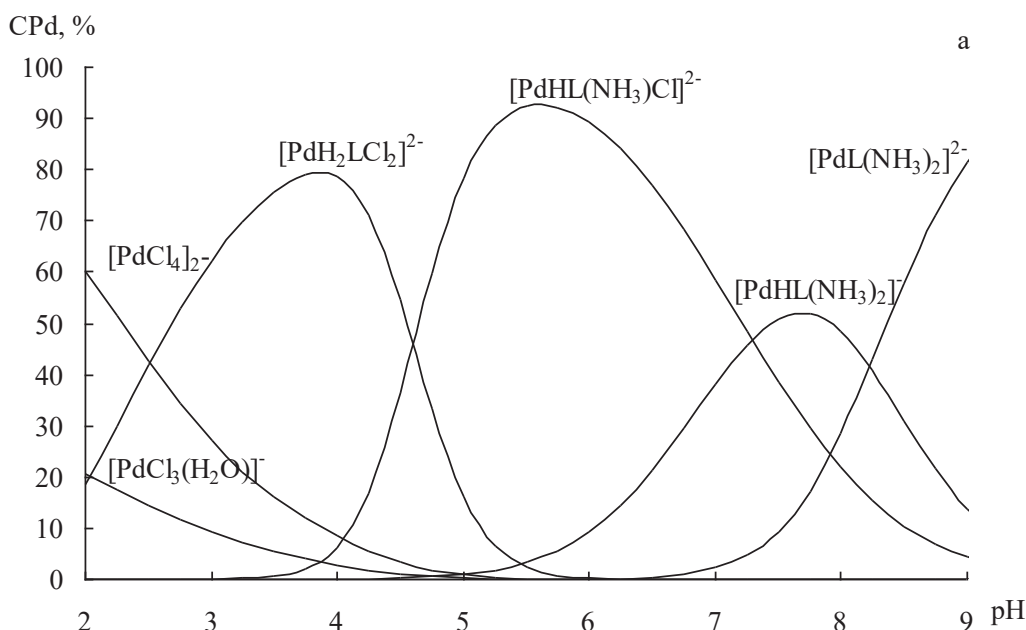


Рис. 3. Діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів Pd(II) в системі цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ -APrDP у 0.15 моль/л KCl. (а) $C_{\text{Pd}}=C_{\text{APrDP}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л; (б) $C_{\text{Pd}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{APrDP}}=4\cdot 10^{-3}$ моль/л; (в) $C_{\text{Pd}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{APrDP}}=1\cdot 10^{-3}$ моль/л

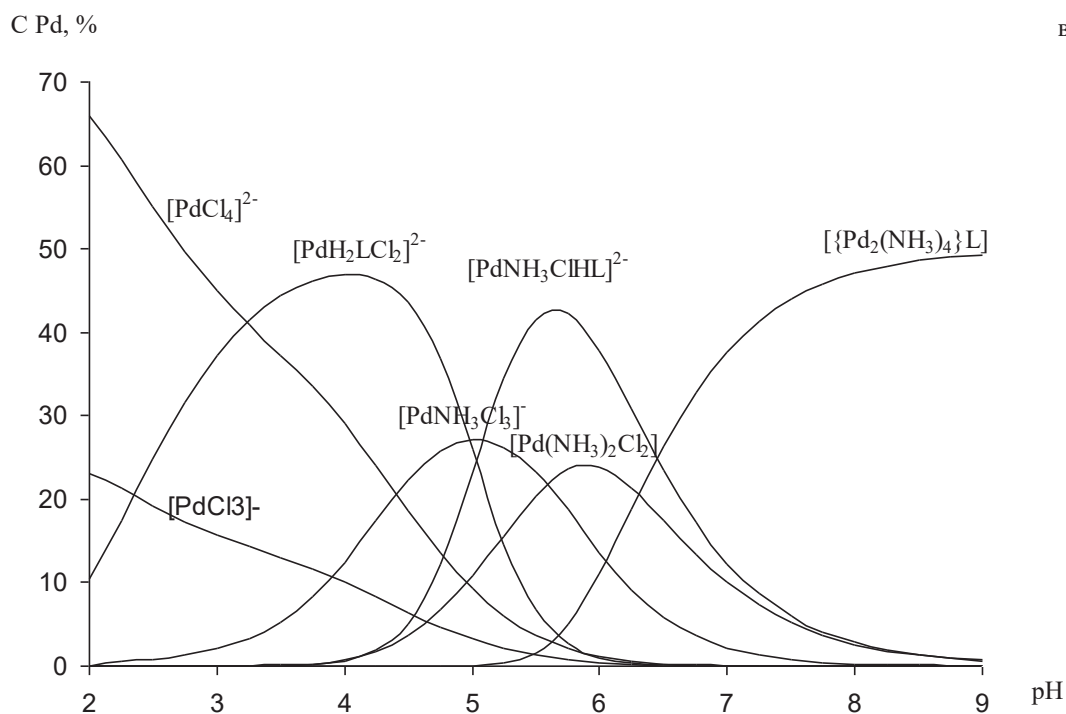
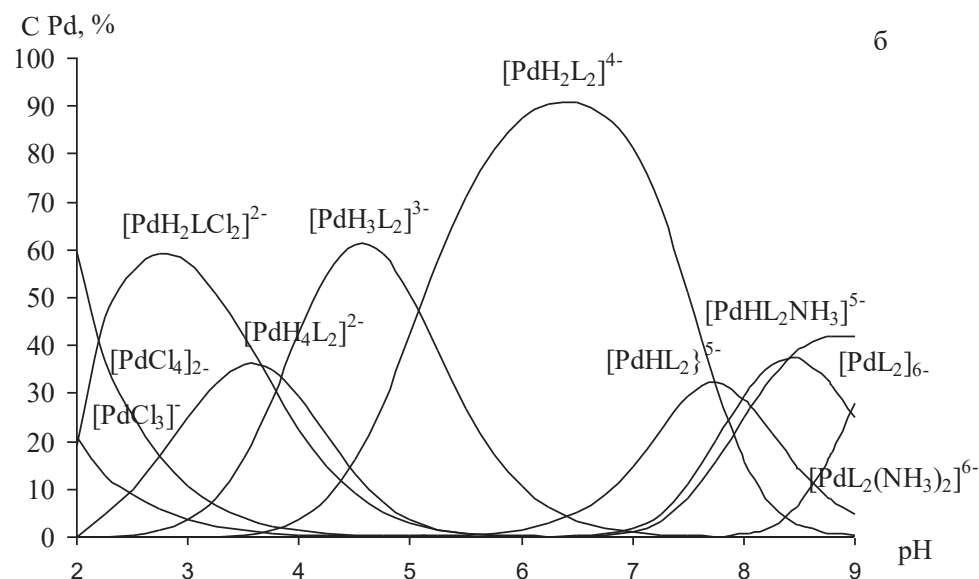
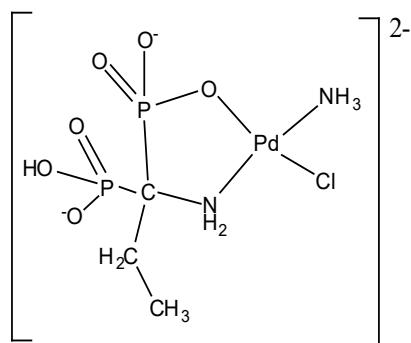


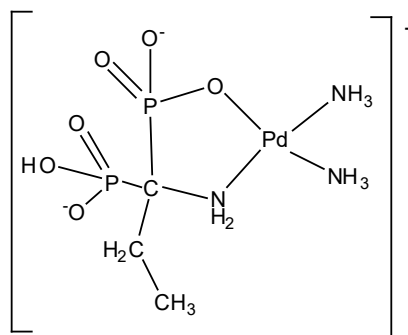
Рис. 3. Діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів Pd(II) в системі цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ -APrDP у 0.15 моль/л KCl. (а) $C_{\text{Pd}}=C_{\text{APrDP}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л; (б) $C_{\text{Pd}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{APrDP}}=4\cdot 10^{-3}$ моль/л; (в) $C_{\text{Pd}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{APrDP}}=1\cdot 10^{-3}$ моль/л

Так, у системі цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$: $\text{APrDP} = 1:1$ смуга поглинання з $\nu_{\text{max}} = 25200 \text{ см}^{-1}$ при рН 3.72 відповідає комплексу $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$, який утворюється при бідентатній координації APrDP до хлороаквакомплексів $\text{Pd}(\text{II})$ атомами нітрогену аміногрупи та оксигену фосфонової групи (рис. 2а, 3а). У спектрах ЯМР ^{31}P системи в області рН 2.39–4.59 при утворенні комплексу $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$ спостерігали сигнали ядер фосфору в складі координованих та незв'язаних із $\text{Pd}(\text{II})$ фосфонових груп ліганду з $\delta(^{31}\text{P}) \sim 37 \text{ м.ч}$ та $\sim 14 \text{ м.ч}$ відповідно та фосфонових груп вільної APrDP при 13, 6 м.ч. (табл. 2). Зсув максимуму смуги поглинання до 28600 см^{-1} при підвищенні рН до 5.29 зумовлено утворенням комплексу $[\text{PdHL}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2-}$ при координації однієї молекули аміаку з витісненням хлорид-іона. В спектрі ЯМР ^{31}P при підвищенні рН до 5.70 послідовно фіксується поява та зростання інтегральної інтенсивності сигналів із $\delta(^{31}\text{P}) \sim 36 \text{ м.ч}$ та $\sim 15 \text{ м.ч}$, які можуть відповідати координованій та незв'язаній з $\text{Pd}(\text{II})$ фосфоновим групамлігандувкомплексі $[\text{PdHL}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2-}$. Утворення комплексів $[\text{PdHL}(\text{NH}_3)_2]^{-}$ та $[\text{PdL}(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ при координації другої молекули аміаку з витісненням хлорид-іону призводить до подальшого зсуву смуги поглинання до 30600 см^{-1} , який спостерігали в ЕСП розчинів системи при підвищенні рН від 6.05 до 8.52. За даними ЯМР ^{31}P , утворення комплексів $[\text{PdHL}(\text{NH}_3)_2]^{-}$ та $[\text{PdL}(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ супроводжувалося появою близько розташованих сигналів в області координованих та незв'язаних із $\text{Pd}(\text{II})$ фосфонових груп ліганду комплексу $[\text{PdHL}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2-}$ з подальшим перерозподілом їхніх інтегральних інтенсивнос-

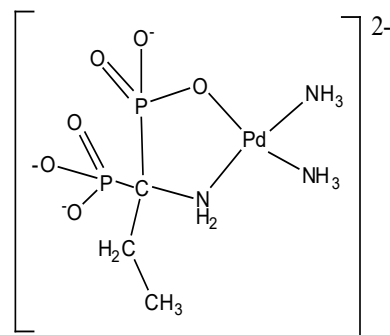
тей, що може підтверджувати протікання рівноважних реакцій утворення комплексів $[\text{PdHL}(\text{NH}_3)_2]^{-}$ та $[\text{PdL}(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ з іншим складом координаційної сфери (табл. 2).



$[\text{PdHL}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2-}$



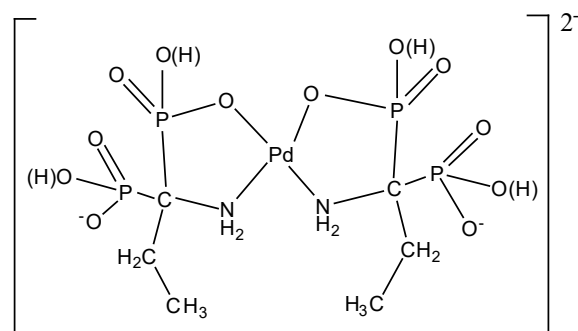
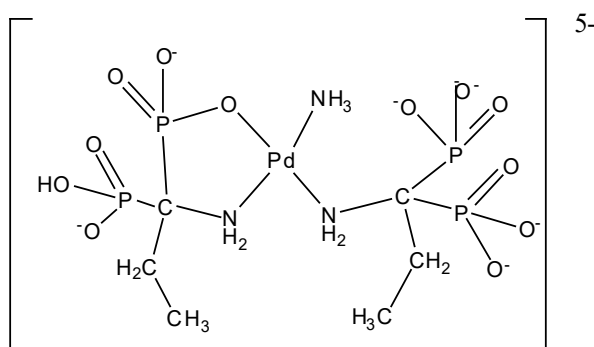
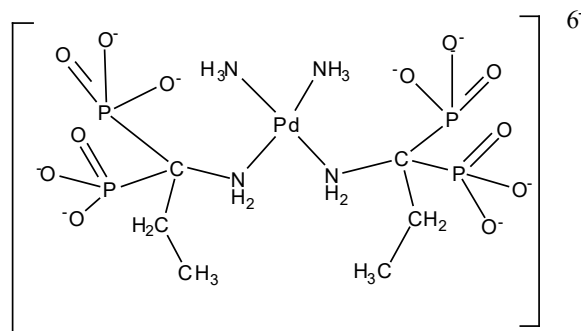
$[\text{PdHL}(\text{NH}_3)_2]^{-}$



$[\text{PdL}(\text{NH}_3)_2]^{2-}$

За даними ЕСП та рН-потенціометрії, системи зі співвідношенням цис-

$\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{:APrDP}=1:2$ розраховані константи утворення комплексів біслігандного складу (рис. 26, табл. 2). Як видно з діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів, за двократного надлишку ліганду при підвищенні рН від 2.0 до 7.0 у розчині утворюються комплекси $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$, $[\text{PdH}_4\text{L}_2]^{2-}$, $[\text{PdH}_3\text{L}_2]^{3-}$, $[\text{PdH}_2\text{L}_2]^{4-}$ та $[\text{PdHL}_2]^{5-}$, координаційна сфера яких сформована двома атомами нітрогену аміногруп та двома атомами оксигену фосфонових групи бідентатно координованих молекул APrDP (рис. 36). У ЕСП у цій області рН спостерігали зростання інтенсивності смуги з ν_{max} 29800 cm^{-1} , що відповідає комплексам із хромофором $[\text{Pd}; 2\text{N}_{\text{amin.}}; 2\text{OPO}_3]$. У спектрах ЯМР ^{31}P при рН від 2.93 до 6.73 ідентифікуються сигнали ядер атомів фосфору в складі координованих і незв'язаних із Pd(II) фосфонових груп APrDP у складі комплексу $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$ та біслігандних комплексів. При рН > 7 відбувається заміщення координованої фосфонової групи однієї молекули ліганду молекулою аміаку з утворенням комплексу $[\text{PdHL}_2(\text{NH}_3)]^{5-}$. Заміщення другої координованої фосфонової групи молекулою аміаку з утворенням комплексу $[\text{PdL}_2(\text{NH}_3)_2]^{6-}$ відбувається при рН > 8. Утворення комплексів із різним складом хромофору зумовлює поступовий зсув максимуму огинаючої смуги поглинання до 30200 cm^{-1} , появою плеча з максимумом ~ 32000 cm^{-1} та зростанням його інтенсивності. Утворення біслігандних комплексів, в яких одна або дві координовані фосфонові групи заміщуються молекулами аміаку, підтверджується зростанням інтегральної інтенсивності некоординованих фосфонових груп в області 16 м.ч – 14 м.ч.

 $[\text{PdH}_4\text{L}_2]^{2-}$  $[\text{PdHL}_2\text{NH}_3]^{5-}$  $[\text{PdL}_2(\text{NH}_3)_2]^{6-}$

Як видно з рис. 4, інтегральні інтенсивності сигналів координованих і незв'язаних із Pd(II) фосфонових груп добре корелюють із концентраціями цих груп, розрахованих за діаграмою розподілу (рис. 36), що підтверджує адекватність запропонованій моделі комплексоутворення.

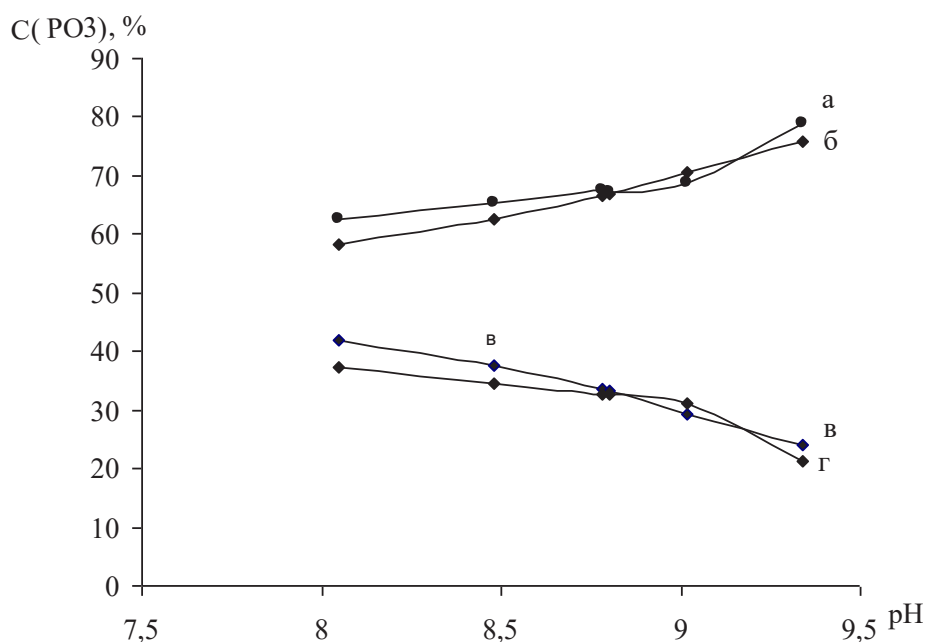
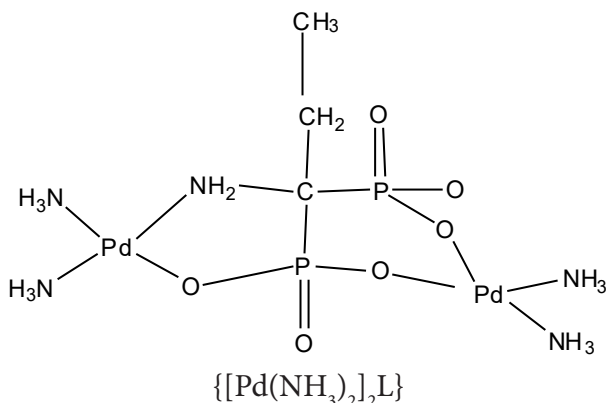


Рис. 4. Залежність концентрації координованих і незв'язаних із Pd(II) фосфонових груп APrDP у біслігандних комплексах від pH (а) та (б) – концентрація незв'язаних із Pd(II) фосфонових груп за даними ЯМР ^{31}P та діаграми розподілу відповідно, (г) та (в) – концентрація координованих фосфонових груп за даними ЯМР ^{31}P та діаграми розподілу відповідно.

При співвідношенні цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$: APrDP=2:1 в ЕСП цієї системи з підвищенням pH спостерігали смуги поглинання з максимумами при 25200 см^{-1} (pH=4.46) та 28600 см^{-1} (pH=6.15) (рис. 2 в). За подальшого зростання pH до 8.07 в ЕСП спостерігали широку смугу поглинання з максимумом $\sim 30200\text{ см}^{-1}$. За даними ЕСП та pH-потенціометрії, для системи цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$:APrDP=2:1 розраховано константи утворення комплексів еквімолярного складу $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$, $[\text{PdHL}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2-}$ та біядерного комплексу $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]_2\text{L}\}$ (табл. 3). Передбачається, що в біядерному комплексі два атоми паладію можуть мати різне координаційне оточення. До складу плоско-квадратної координаційної сфери одного з атомів паладію входять атом нітрогену аміногрупи та оксигену фосфоно-

вої групи ліганду та дві молекули аміаку. Другий атом паладію координує два атоми оксигену фосфонових груп ліганду та дві молекули аміаку. У спектрах ЯМР ^{31}P при pH=6.45 окрім сигналів ядер фосфору з δP 36.7 м.ч та 15.9 м.ч, які відповідають координованим та незв'язаним фосфоновим групам у складі моноядерного комплексу, спостерігали появу двох сигналів з $\delta(^{31}\text{P})$ 45.3 м.ч. та 20.0 м.ч. з однаковою інтегральною інтенсивністю, що може свідчити про утворення в розчинах системи цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$:APrDP=2:1 біядерного комплексу. При pH>7.83 в спектрах ЯМР ^{31}P присутні тільки сигнали, що відповідають згідно діаграми розподілу рівноважних концентрацій біядерному комплексу (рис. 3в). Наявність у спектрах ЯМР ^{31}P системи цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ -APrDP=2:1 при

$\text{pH} > 7.83$ двох сигналів з однаковою інтегральною інтенсивністю може свідчити про нееквівалентність хімічного оточення ядер фосфору координованих фосфонових груп APrDP у складі біядерного комплексу.



Комплексоутворення $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ з APrDP

Зважаючи на діаграму розподілу рівноважних концентрацій комплексів $\text{Pd}(\text{II})$, які утворюються в розчинах $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ в 0.15 моль/л KCl залежно від pH , слід відзначити, що в області pH 3–7 домінує комплекс $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}]$ (~ 95%), при підвищенні pH від 7 до 8 утворюється комплекс $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}(\text{OH})]$ і при $\text{pH} > 8$ – $[\text{Pd}(\text{en})(\text{OH})_2]$ (рис. 5).

В ЕСП системи $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2:\text{AprDP}=1:1$ та 1:2 в 0.15 моль/л KCl в області pH 3–8 спостерігали зсув максимуму смуги поглинання від 26800 cm^{-1} до 32000 cm^{-1} , що свідчить про утворення комплексу з хромофором $[\text{Pd}; 3\text{N}_{\text{амін}}; \text{OPO}_3]$ при бідентатній координації AprDP до центрального іона металу атомами нітрогену аміногрупи та оксигену фосфонової групи (рис. 6а, 6б).

C Pd, %

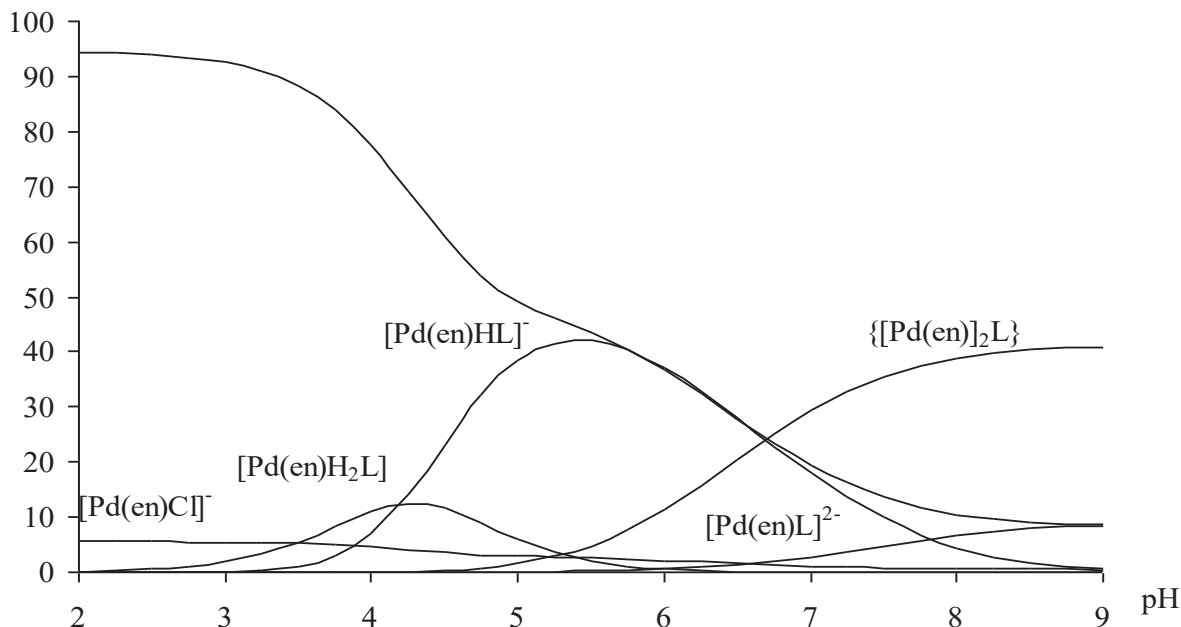


Рис. 5. Діаграма розподілу рівноважних концентрацій комплексів $\text{Pd}(\text{II})$ в розчині $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ ($C_{\text{Pd}(\text{II})}=0.001$ моль/л) у 0.15 моль/л KCl

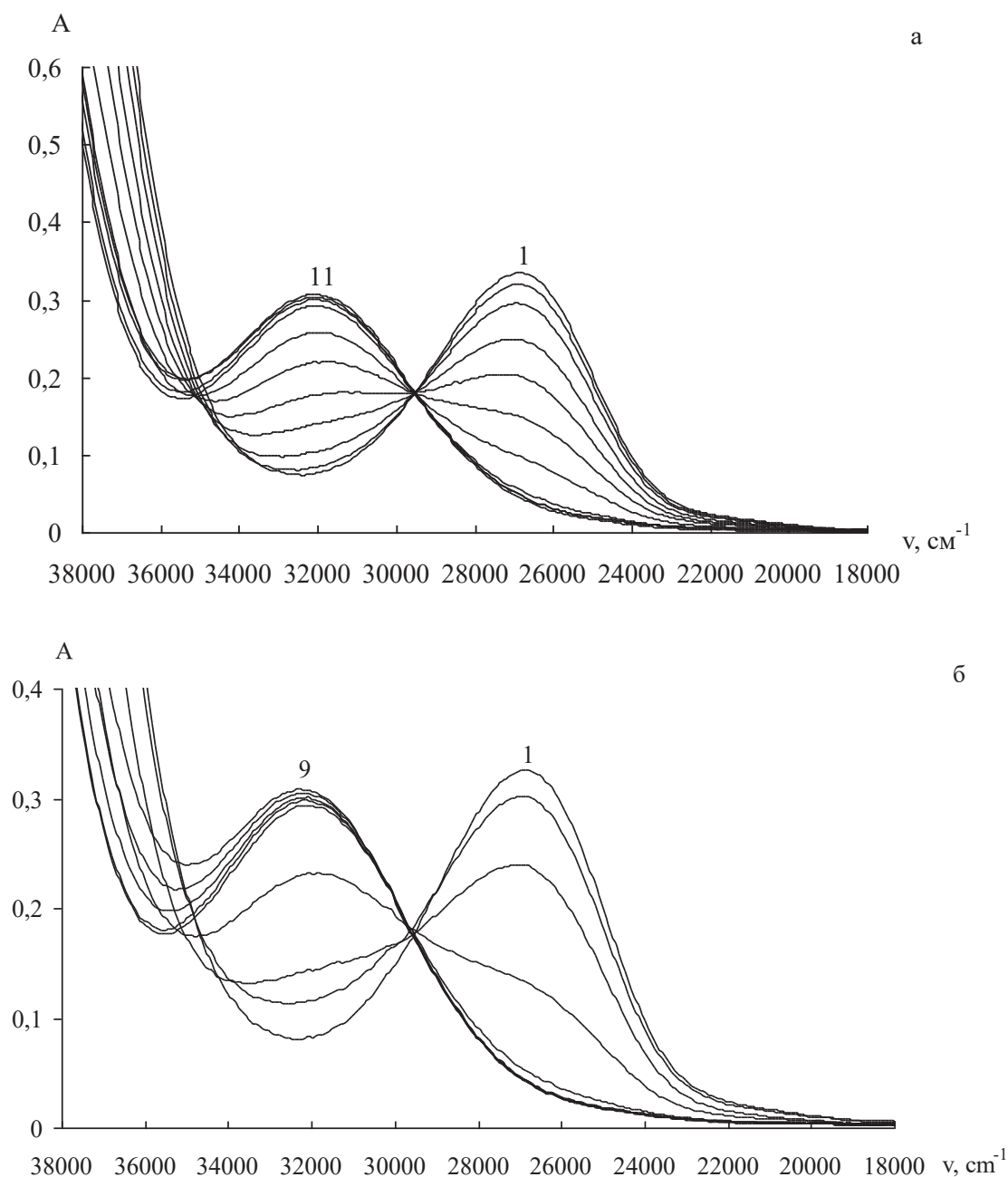


Рис. 6. ЕСП розчинів системи $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ -APrDP в 0.15 моль/л KCl. (а) $C_{\text{Pd}} = C_{\text{APrDP}} = 0.001$ моль/л, рН: 3.05 (1), 3.24 (2), 3.47 (3), 3.76 (4), 4.02 (5), 4.29 (6), 4.70 (7), 5.80 (8), 7.30 (9), 7.68 (10), 7.97 (11); (б) $C_{\text{Pd}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{APrDP}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рН: 2.78 (1), 3.03 (2), 3.49 (3), 4.01 (4), 4.79 (5), 6.99 (6), 7.77 (7), 8.23 (8), 8.69 (9); (в) $C_{\text{Pd}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{APrDP}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, рН: 3.30 (1), 3.45 (2), 3.67 (3), 3.86 (4), 4.05 (5), 4.26 (6), 4.58 (7), 5.20 (8), 6.00 (9), 6.70 (10), 7.14 (11)

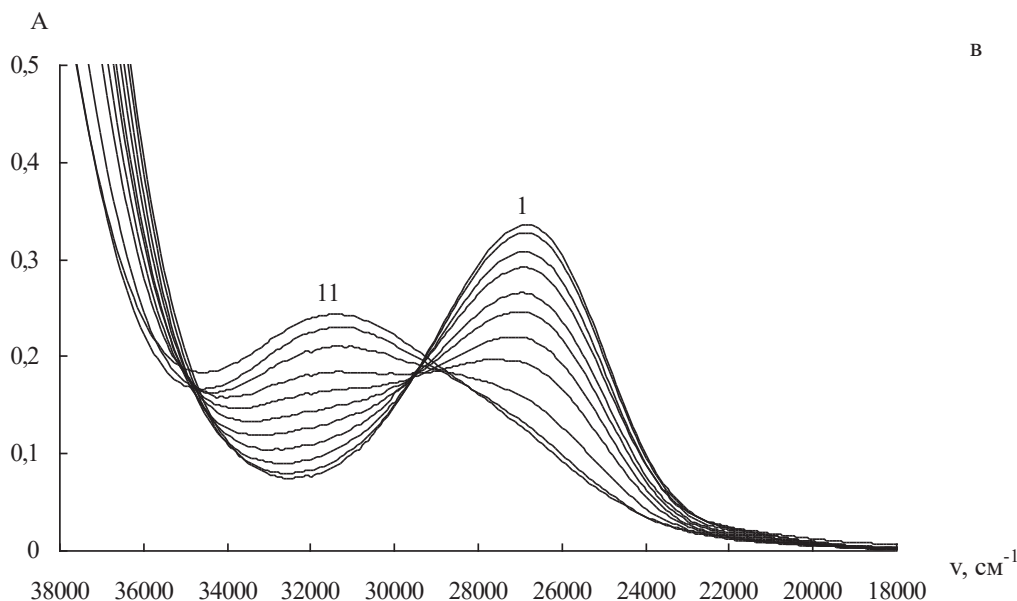
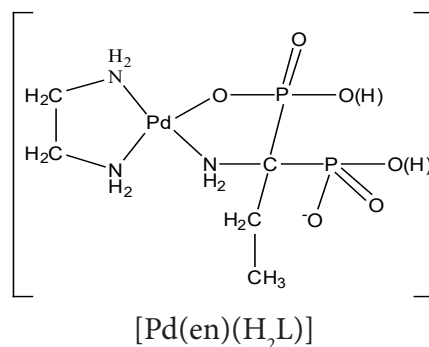


Рис. 6. ЕСП розчинів системи $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2\text{-AprDP}$ в 0.15 моль/л KCl . (а) $C_{\text{Pd}}=C_{\text{AprDP}}=0.001$ моль/л, рН: 3.05 (1), 3.24 (2), 3.47 (3), 3.76 (4), 4.02 (5), 4.29 (6), 4.70 (7), 5.80 (8), 7.30 (9), 7.68 (10), 7.97 (11); (б) $C_{\text{Pd}}=1\cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{AprDP}}=2\cdot 10^{-3}$ моль/л, рН: 2.78 (1), 3.03 (2), 3.49 (3), 4.01 (4), 4.79 (5), 6.99 (6), 7.77 (7), 8.23 (8), 8.69 (9); (в) $C_{\text{Pd}}=1\cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{AprDP}}=5\cdot 10^{-4}$ моль/л, рН: 3.30 (1), 3.45 (2), 3.67 (3), 3.86 (4), 4.05 (5), 4.26 (6), 4.58 (7), 5.20 (8), 6.00 (9), 6.70 (10), 7.14 (11)

За даними ЕСП та рН-потенціометрії систем $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2\text{:AprDP}=1:1$ та $1:2$, розраховано константи утворення комплексів $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{L})]$, $[\text{Pd}(\text{en})(\text{HL})]^-$ та $[\text{Pd}(\text{en})(\text{L})]^{2-}$ (табл. 4) та побудовано діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів $\text{Pd}(\text{II})$ (рис. 7).



Таблиця 4.

Константи утворення та склад хромофору комплексів, що утворюються в системі $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2\text{-AprDP}$

Склад комплексу	$\lg\beta$	Склад хромофору	$\nu_{\text{calc.}}, \text{cm}^{-1}$
$[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{L})]$	28.88(9)	$[\text{Pd}; 3\text{N}_{\text{амін}}; \text{OPO}_3]$	32000
$[\text{Pd}(\text{en})(\text{HL})]^-$	24.67(8)	$[\text{Pd}; 3\text{N}_{\text{амін}}; \text{OPO}_3]$	32000
$[\text{Pd}(\text{en})\text{L}]^{2-}$	16.84(9)	$[\text{Pd}; 3\text{N}_{\text{амін}}; \text{OPO}_3]$	32000
$\{[\text{Pd}(\text{en})]_2\text{L}\}$	25.18(4)	$[\text{Pd}; 3\text{N}_{\text{амін}}; \text{OPO}_3]$	32000
		$[\text{Pd}; 2\text{N}_{\text{амін}}; \text{OPO}_3]$	30600

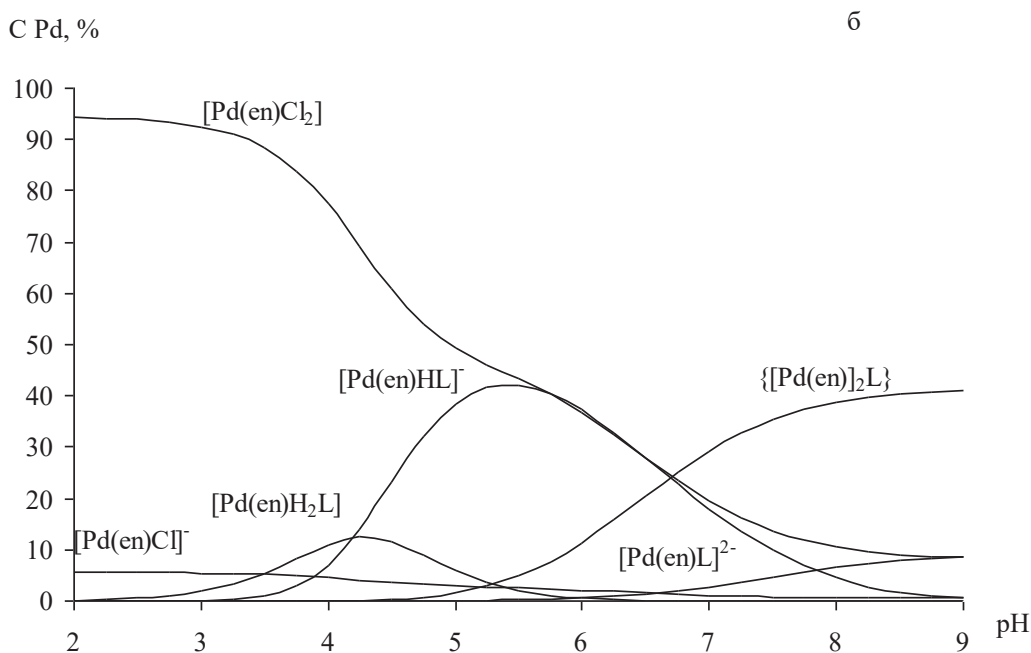
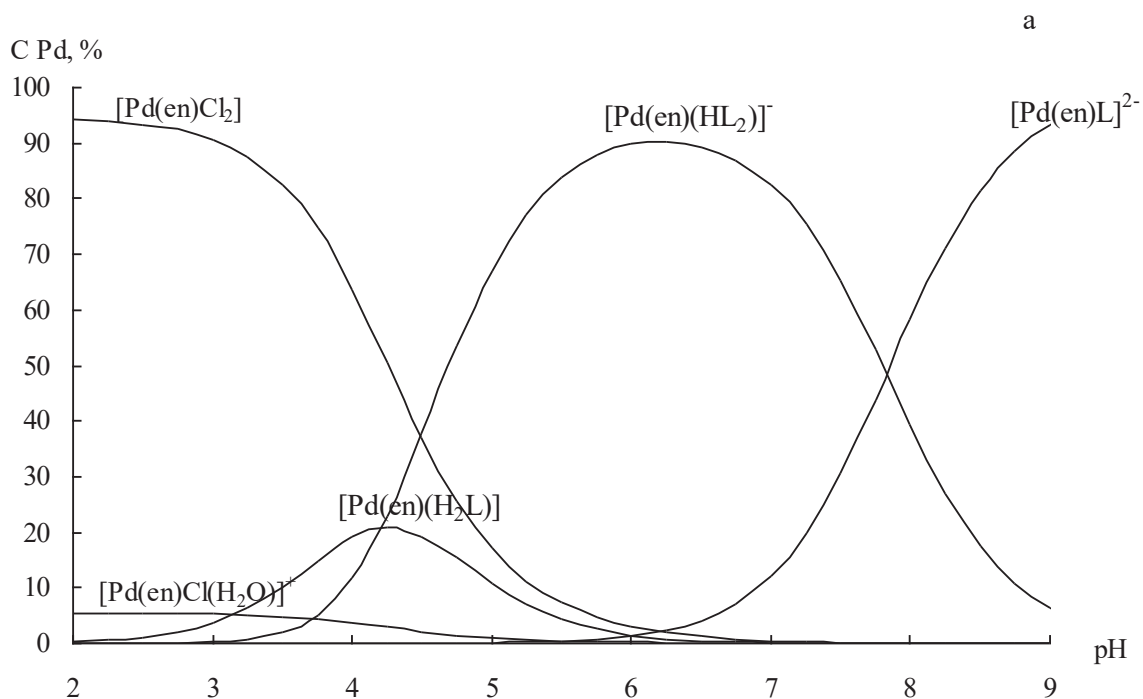


Рис. 7. Діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів Pd(II) в системі $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ -A_{PrDP} у 0.15 моль/л KCl. (а) $C_{\text{Pd}} = C_{\text{A_{PrDP моль/л; (б) $C_{\text{Pd}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{A_{PrDP моль/л}$}$

Згідно діаграми (рис. 7а), в системі $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]:\text{APrDP}=1:1$ при $\text{pH}>4$ утворюється комплекс $[\text{Pd}(\text{en})(\text{HL})]^-$ та при $\text{pH}>7$ – $[\text{Pd}(\text{en})\text{L}]^{2-}$.

У спектрах ЯМР ^{31}P системи $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2:\text{APrDP}=1:1$ та $1:2$ спостерігали сигна-

ли ядер атомів фосфору фосфонових груп вільної APrDP з $\delta(^{31}\text{P}) \sim 13.2$ м.ч., фосфонових груп APrDP координованих із $\delta(^{31}\text{P}) \sim 35.4$ м.ч. та некоординованої до центрального іона металу з $\delta(^{31}\text{P}) \sim 16.4$ м.ч. (табл. 5).

Таблиця 5.

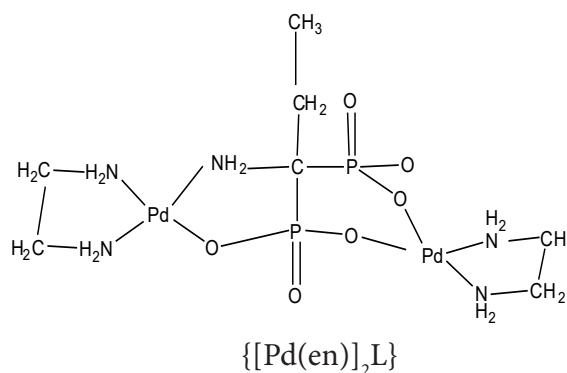
Параметри ЯМР (^{31}P) системи $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2 - \text{APrDP}$ 0.15 моль/л KCl ($C_{\text{Pd}} = 0.002$ моль/л)

pH	$\delta^{31}\text{P}$ (коорд. PO_3), м.ч	$\delta^{31}\text{P}$ (некоорд. PO_3), м.ч	$\delta^{31}\text{P}$ (PO_3 вільної APrDP), м.ч.
$\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2:\text{APrDP}=1:1$			
5.30	35.3	16.4	
$\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2:\text{APrDP}=1:2$			
5.60	35.4	16.5	13.2
$\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2:\text{APrDP}=2:1$			
7.32	44.4; 38.3; 20.3	16.5	

Співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів з $\delta(^{31}\text{P}) \sim 13.2$ м.ч., 35.4 м.ч. та 16.4 м.ч. яке дорівнювало 2:1:1 у випадку системи $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]-\text{APrDP}=1:2$ при pH 5.60, свідчить про утворення комплексу еквівалентного складу за двократного надлишку APrDP .

В ЕСП системи $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]:\text{APrDP}=2:1$ в області pH 6.00–7.14 спостерігали широку смугу поглинання з максимумом ~ 31600 cm^{-1} та плечем ~ 32000 cm^{-1} (рис. 6в). Спектр ЯМР ^{31}P цієї системи при pH 7.32 містить чотири сигнали ядер атомів фосфору. Сигнали з $\delta^{31}\text{P}$ 38.3 м.ч. та 16.5 м.ч. можуть відповідати координованим та незв'язаним із $\text{Pd}(\text{II})$ фосфоновим групам APrDP відповідно до комплексу еквімолярного складу, з $\delta^{31}\text{P}$ 44.4 м.ч. та 20.3 м.ч. – двом у різний спосіб координованим фосфоновим групам у складі біядерного комплексу. Слід відмітити, що хімічні зсуви сигналів ядер атомів фосфору в спектрах ЯМР, які можуть відповідати

двом у різний спосіб координованим фосфоновим групам APrDP у складі біядерних комплексів $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]_2\text{L}\}$ та $\{[\text{Pd}(\text{en})]_2\text{L}\}$, мають близькі значення:



ВИСНОВОК. Результати дослідження комплексоутворення цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ та $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]$ з 1-амінопропілен-1,1-дифосфоновією кислотою показали, що залежно від складу вихідної сполуки $\text{Pd}(\text{II})$ співвідношення концентрації $\text{Pd}(\text{II})$ до APrDP та pH , в розчинах утворюються комплекси еквімолярного, білігандного та біядерного складу.

В комплексах еквівалентного складу APrDP координована до Pd(II) бідентатно атомами нітрогену аміногрупи та кисню фосфонові групи. Координаційна сфера комплексів еквімолярного складу, що утворюються в системі цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$:APrDP=1:1, залежно від pH доповнена хлорид-іонами або молекулами аміаку, а в системі $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]$:APrDP=1:1 – двома атомами нітрогену координованої молекули етилендіаміну.

У біслігандних комплексах, які утворюються в системі цис- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$:APrDP=1:2 в області pH 2.0–6.5, координаційна сфера сформована двома бідентатно координованими молекулами APrDP. При pH>7 відбувається послідовна координація двох молекул аміаку із заміщенням двох фосфонових груп. У біядерних комплексах $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]_2\text{L}\}$ та $\{[\text{Pd}(\text{en})]_2\text{L}\}$, які утворюються при співвідношенні метал:ліганд=2:1, два атоми паладію можуть мати різне координаційне оточення. До складу пласко-квадратної координаційної сфери одного з атомів паладію входять атом нітрогену аміногрупи та кисню фосфонові групи APrDP та дві молекули аміаку. Другий атом паладію координує два атоми кисню двох фосфонових груп APrDP та дві молекули аміаку або дві аміногрупи молекули етилендіаміну.



Роботу виконано в рамках проекту № держреєстрації 0120U102323 цільової програми фундаментальних досліджень НАН України «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства» на 2020–2024 рр.

COMPLEXATION OF CIS- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ AND $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ WITH 1-AMINOPROPYLIDENE-DIPHOSPHONIC ACID.

**O.M. Kozachkova^a, N.V. Tsaryk^a,
V.I. Pekhnyo^a, V.V. Trachevskyi^b**

^a*Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, 32/34, Akad. Palladin av., 03142, Kyiv, Ukraine.*

^b*Technical centre of NAS of Ukraine, National Academy of Sciences of Ukraine, 13, Pokrovs'ka St., 04079, Kyiv, Ukraine.*

The complexation of cis- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ and $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2$ (en – ethylenediamine) with 1-aminopropylidene-1,1-diphosphonic acid (APrDP, H_4L) in solutions with extracellular concentration of chloride ions (0.15 mol/L) at the ratios Pd(II):APrDP=1:1, 1:2 and 2:1 has been studied by pH-potentiometry, electron and NMR spectroscopy.

It has been found that upon interaction in the system cis- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$:APrDP=1:1, complexes of the equimolar composition $[\text{PdHL}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2-}$ ($\lg\beta=38.84(4)$), $[\text{PdHL}(\text{NH}_3)_2]^-$ ($\lg\beta=43.14(2)$) and $[\text{PdL}(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ ($\lg\beta=34.91(2)$) are formed depending on pH, in which the APrDP molecule is coordinated in a bidentate fashion to the central ion by the nitrogen atom of the amine group and oxygen atom of the phosphonic group. In the case of twofold excess of ligand, bisligand complexes $[\text{PdH}_4\text{L}_2]^{2-}$ ($\lg\beta=59.64(9)$), $[\text{PdH}_3\text{L}_2]^{3-}$ ($\lg\beta=57.39(19)$), $[\text{PdH}_2\text{L}_2]^{4-}$ ($\lg\beta=52.37(17)$), $[\text{PdHL}_2]^{5-}$ ($\lg\beta=44.71(9)$) $[\text{PdL}_2]^{6-}$ ($\lg\beta=36.57(6)$) are formed, in which two APrDP molecules are coordinated in a bidentated fashion. At pH>7, complexes $[\text{PdHL}_2(\text{NH}_3)]^{5-}$ ($\lg\beta=48.57(6)$) and

$[\text{PdL}_2(\text{NH}_3)_2]^{6-}$ ($\lg\beta=42.76(8)$) are formed, in which the coordinated phosphonic groups of APrDP are sequentially replaced upon coordination by NH_3 molecules.

In the systems $\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2\text{:APrDP}=1\text{:}1$ and $1\text{:}2$, complexes only of equimolar composition: $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{L})]$ ($\lg\beta=28.88(9)$), $[\text{Pd}(\text{en})(\text{HL})]^-$ ($\lg\beta=24.67(8)$) and $[\text{Pd}(\text{en})\text{L}]^{2-}$ ($\lg\beta=16.84(9)$) are formed, whose coordination sphere contains the nitrogen atom of the amine group and oxygen atom of the phosphonic group of APrDP and two nitrogen atoms of the amine groups of an ethylenediamine.

At the ratio $\text{Pd}(\text{II})\text{:APrDP}=2\text{:}1$, the formation of binuclear complexes $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]_2\text{L}\}$ ($\lg\beta=63.58(22)$) and $\{[\text{Pd}(\text{en})]_2\text{L}\}$ ($\lg\beta=25.18(4)$), in which two palladium atoms have a different coordination environment. The coordination sphere of one of the palladium contains a nitrogen atom of the amine group and an oxygen atom of the phosphonic group of APrDP, and two NH_3 molecules or two amine groups of ethylenediamine. The other palladium coordinates two oxygen atoms of phosphonic groups of APrDP and two NH_3 molecules or two amine groups of ethylenediamine.

Keywords: diphosphonic acid, dichlorodiamminepalladium(II), dichloro(ethylenediamine)palladium(II), formation constants.

ЛІТЕРАТУРА

1. Carneiro T. J., Martins A.S., Marques M.P.M., Gil A.M. Metabolic Aspects of Palladium(II) Potential Anti-Cancer Drugs. *Front. Onkol.* 2020.
<https://doi.org/10.3389/fonc.2020.590970>
2. Vojtek M., Marques P.M.P., Ferreira I., Mota-Filipe H., Diniz C. Anticancer activity of palladium-based complexes against triple-negative breast cancer. *Drug Discovery Today*, 2019. **24**. pp. 1044–1058.
DOI: 10.1016/j.drudis.2019.02.012
3. Zhang S., Gangal G., Uludag H. “Magic bullets” for bone diseases: progress in rational design of bone-seeking medicinal agents. *Chem. Soc. Rev.* 2007. **36**: pp. 507–531.
4. Dudko A.V., Bon V.V., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of 1-aminoethylidene diphosphonic acid. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2008. **72**(10). pp. 104–108 [in Russian].
5. Zekany L., Nagypal I. *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*. New York: Plenum Press, 1985.
doi:10.1007/978-1-4684-4934-10-8.
6. Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I. Interaction of $\text{cis-Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ with diphosphonic acids in solutions at physiological chloride-ions concentration. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. **85**(11). pp. 3–14 [in Russian]. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.11.2019.3-14>
7. Reinhardt R.A., Brenner N.L., Sparkes R.K. Equilibria among the chloroammine complexes of palladium(II). *Inorg. Chem.*, 1962. **6**(2). pp. 254–257.
8. Rasmussen L. Palladium(II) Complexes. I. Spectra and Formation Constants of Ammonia and Ethylenediamine Complexes. *Acta Chem. Scand.*, 1968. **22**. pp. 2313–2323.
9. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. V 4. *Inorganic complexes*/ New York: Plenum Press, 1976. P. 104.
10. Reinhardt R.A. The solubility of $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ in Electrolyte Solutions. *Inorg. Chem.*, 1962. **1**(4). pp. 839–842.
11. Tercero-Moreno J.M., Matilla-Hernández A., González-García S., Niclós-Gutiérrez J. Hydrolytic species of the ion $\text{cis-diaqua(ethylenediamine)palladium(II)}$ complex and of

- cis-dichloro(ethylenediamine)palladium(II): fitting its equilibrium models in aqueous media with or without chloride ion. *Inorganica Chim. Acta*, 1996. **253**. pp. 23–29. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(96\)05105-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(96)05105-5)
12. Tercero J.M., Matilla A., Sanjuán M.A., Moreno C.F., Martín J.D., Walmsley J.A. Synthesis, characterization, solution equilibria and DNA binding of some mixed-ligand palladium(II) complexes. Thermodynamic models for carboplatin drug and analogous compounds. *Inorganica Chim. Acta*, 2003. **342**. pp. 77–87. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01071-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01071-X)
 6. Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I. Interaction of cis-Pd(NH₃)₂Cl₂ with diphosphonic acids in solutions at physiological chloride-ions concentration. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. 85(11): 3–14 [in Russian]. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.11.2019.3-14>
 7. Reinhardt R.A., Brenner N.L., Sparkes R.K. Equilibria among the chloroammine complexes of palladium(II). *Inorg. Chem.* 1962. **6**(2): 254–257.
 8. Rasmussen L. Palladium(II) Complexes. I. Spectra and Formation Constants of Ammonia and Ethylenediamine Complexes. *Acta Chem. Scand.* 1968. **22**: 2313–2323.
 9. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. V 4. *Inorganic complexes*. New York: Plenum Press. 1976. 104.
 10. Reinhardt R.A. The solubility of Pd(NH₃)₂Cl₂ in Electrolyte Solutions. *Inorg. Chem.* 1962. **1**(4): 839–842.
 11. Tercero-Moreno J.M., Matilla-Hernández A., González-García S., Nicolás-Gutiérrez J. Hydrolytic species of the ion cis-diaqua(ethylenediamine)palladium(II) complex and of cis-dichloro(ethylenediamine)palladium(II): fitting its equilibrium models in aqueous media with or without chloride ion. *Inorganica Chim. Acta*. 1996. **253**: 23–29. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(96\)05105-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(96)05105-5)
 12. Tercero J.M., Matilla A., Sanjuán M.A., Moreno C.F., Martín J.D., Walmsley J.A. Synthesis, characterization, solution equilibria and DNA binding of some mixed-ligand palladium(II) complexes. Thermodynamic models for carboplatin drug and analogous compounds. *Inorganica Chim. Acta*. 2003. **342**: 77–87. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01071-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01071-X)
 1. Carneiro T. J., Martins A.S., Marques M.P.M., Gil A.M. Metabolic Aspects of Palladium(II) Potential Anti-Cancer Drugs. *Front. Onkol.* 2020. <https://doi.org/10.3389/fonc.2020.590970>
 2. Vojtek M., Marques P.M.P., Ferreira I., Mota-Filipe H., Diniz C. Anticancer activity of palladium-based complexes against triple-negative breast cancer. *Drug Discovery Today*. 2019. 24: 1044–1058. DOI: 10.1016/j.drudis.2019.02.012
 3. Zhang S., Gangal G., Uludag H. “Magic bullets” for bone diseases: progress in rational design of bone-seeking medicinal agents. *Chem. Soc. Rev.* 2007. **36**: 507–531.
 4. Dudko A.V., Bon V.V., Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Pekhnyo V.I. Synthesis and structure of 1-aminoethylidene diphosphonic acid. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2008. **72**(10): 104–108 [in Russian].
 5. Zekany L., Nagypal I. *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*. New York: Plenum Press. 1985. doi:10.1007/978-1-4684-4934-10-8

Стаття надійшла 21.01.2022.

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНІСТЬ У РЕАКЦІЯХ ФЕНОЛІЗУ ЦИКЛІЧНИХ ФОСФАЗЕНІВ В УМОВАХ ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛІЗУ

О. Є. Шумейко

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України; вул. Харківське шосе 50, Київ 02160, Україна

Інститут органічної хімії НАН України; вул. Мурманська 5, Київ 02660, Україна

e-mail: ashumeiko@ukr.net

У реакції трансфазного фенолізу циклофосфазенів встановлено зв'язок між лімітуючою стадією реакції і місцем протікання хімічної взаємодії. Перехід від реакції фенолізу моноарилокси-заміщених циклофосфазенів в об'ємі органічної фази до реакції на межі поділу фаз призводить до зміни співвідношення її продуктів – цис- і транс-ізомерів біс- (арилокси-) циклотрифосфазенів. При цьому трансфазну реакцію можна описати в термінах єдиного механізму, на відміну від загальноприйнятого його поділу на екстракцію і фазовий перенос. Таким чином, варіюючи співвідношення ліпофільності і нуклеофільності реагентів, є можливим цілеспрямовано змінювати топологію хімічної взаємодії.

Ключові слова: циклофосфазени, трансфазний каталіз, феноліз, стереоселективність.

ВСТУП. Трансфазний каталіз як універсальний метод проведення реакції між неполярним субстратом та іонним реагентом, які локалізовані в різних фазах, набув широкого поширення в органічному синтезі [1]. Звісно, важливим є вивчення різних аспектів його механізму та з'ясування факторів, які так чи інакше впливають на швидкість і топологію хімічної взаємодії. Слід зазначити, що трансфазний каталіз відрізняється високою вибірковістю, в тому числі стереоселективністю, визначальна роль у прояві якої належить межі поділу фаз. Як об'єкт дослідження нами обрано реакцію фенолі-

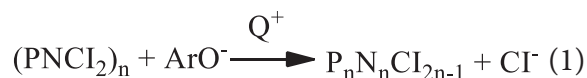
зу циклічних фосфазенів, у результаті якої утворюються продукти, цікаві з точки зору отримання міцних і вогнестійких матеріалів, клеїв, герметиків тощо. Нижче наведено основні результати, отримані нами при вивченні механізму зазначеної реакції і, перш за все, її стереоселективності.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Циклічні фосфазени отримували за відомими методами [2], їхнє очищення проводили вакуумною дистиляцією. Органічні реактиви та розчинники виробництва фірми «Sigma-Aldrich» із чистотою не менше 99% використовували без додаткового

очищення. Швидкість реакції фенолізу циклофосфазенів (1) вимірювали в термостатованому (25 °C) реакторі, що містить рівні об'єми розчинів циклофосфазену в органічному розчиннику і суміші хлориду триетилбензиламонію з п-нітрофелом у стандартному боратному буфері, при перемішуванні суміші магнітною мішалкою (800 об/хв). Контроль за протіканням реакцій здійснювали спектрофотометрично з поглинанням 4-нітрофеніл-іона (вода, 25 °C, 400–410 нм) за допомогою спектрофотометра “Genesys 10 S UV-VIS” у процесі стандартного відбору проб через певні проміжки часу (співвідношення фазових обсягів не порушували). Розведення зразків у боратному буфері давало концентрацію п-нітрофеніл-іона, що підходить для проведення спектрофотометричних вимірювань. При розрахунку констант швидкості фенолізу (1) враховували внесок побічної реакції п-нітрофеніл-іона з хлороформом і сім-тетрахлоретаном, що не перевищувало 7–10%. У разі гексану швидкість фенолізу (1) вимірювали за накопиченням продукту реакції в органічній фазі (320 нм). Ці константи швидкості, знайдені на основі накопичення продуктів реакції в органічній фазі і зменшення п-нітрофенолят-іона у водній фазі, збігаються в межах похибки експерименту. Кінетичні умови проведення реакції фенолізу (1) (мольне співвідношення фосфазен-п-нітрофенол 4:1) включали виділення п-нітрофеноксіпентахлорциклофосфазотриєну, що утворюється в процесі реакції. Вихід склав 90%, точка плавлення 93–95 °C (літературні дані [2] 95–97 °C).

Було вивчено реакції фенолізу циклофосфазенів, що призводять до утворення моноариллоксидних похідних за надлишку

субстрату (1). Зацікавлення реакцією (1) продиктовано практичною цінністю продуктів реакції [2, 3], які легко утворюються в умовах трансфазного каталізу, а також тим фактом, що вивчені закономірності фенолізу можна поширювати на значний спектр трансфазних реакцій нуклеофільного заміщення [3]. Загальні закономірності трансфазної реакції (1) встановлено на прикладі взаємодії 4-нітрофенолу з тримером фосфонітрилхлориду ($n = 3$) в двофазній системі боратний буфер (pH 9,18) – органічний розчинник (співвідношення обсягів фаз становить 1:1) за присутності каталізатора – хлориду триетилбензиламонію ($Q = a$) [4].



$n = 3$	$n = 4$
$ArO^- = 4-NO_2PhO^-, \text{ I}$ $2,5-(NO_2)_2PhO^-, \text{ II}$ $2,4-(NO_2)_2PhO^-, \text{ III}$	$Q^+ = Et_3BzN^+, a$ Bu_4N^+, b $K^+ (18-crown-6), c$

За відсутності каталізатора трансфазного переносу арилат-іон не екстрагується в органічну фазу (хлороформ, сім-тетрахлоретан, о-дихлорбензол) і реакція фенолізу фосфазена практично не відбувається. Введення в реакційну систему солі четвертинного амонію призводить до появи арилату тетраалкіламонію в органічному середовищі, але при цьому розчинність

субстрату в боратному буферному розчині не збільшується. Спостережена константа швидкості трансфазної взаємодії $k_{\text{obs}}^{\text{PT}}$ є постійною в ході процесу. Залежність від змісту каталізатора у всіх випадках нелінійна (рис. 1) і прагне до граничного значення. У дослідженому інтервалі концентрацій каталізатора аналогічним чином змінюється рівноважний зміст реагенту **Ia** в органічній фазі, який оцінюється за ефективним ступенем перенесення арилат-іона (α_{ArO}) між водною (aq) і органічною (org) фазами, (рівн. 2). У результаті константа швидкості $k_2^{\text{PT}} = k_{\text{obs}}^{\text{PT}} / [(PNC_2)_3]_{\text{org}}$ лінійно залежить від α_{ArO} (рис. 2). Різний нахил кривих на рис. 2 свідчить про те, що на $k_{\text{obs}}^{\text{PT}}$ впливає як ступінь екстракції солі **Ia** в органічну фазу, так і полярність органічного розчинника:

$$\alpha_{\text{ArO}} = \frac{[\text{ArO}^-]_{\text{org}}}{[\text{ArO}^-]_{\text{aq}}} \quad (2)$$

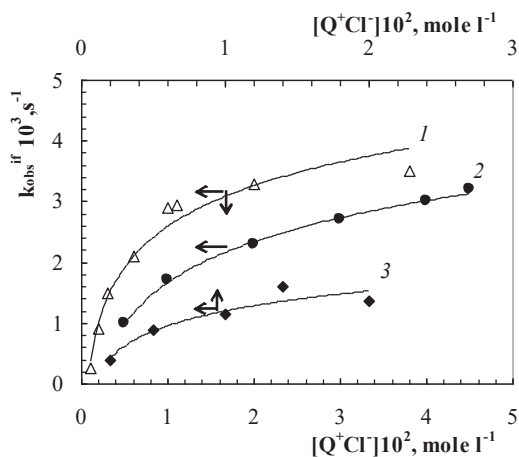


Рис. 1 – Залежність спостережуваних констант швидкості фенолізу циклотрифосфазену від концентрації хлориду триетилбензиламонію в системі боратний буфер – органічний розчинник, 25°C. 1 – трихлорметан; 2 – сім-тетрахлоретан (нижня шкала, $[Q^+ Cl^-] \cdot 10^3$ моль l^{-1}); 3 – о-дихлорбензол

Отже, феноліз циклотрифосфазену протікає в обсязі органічної фази або в органічній частині шару, прилеглого до межі поділу [4]. У першому наближенні (без урахування зони реакції, тобто місця, де протікає реакція) феноліз циклотрифосфазену, можна описати у схемі за участю активованих форм реагенту – арилату тетраалкіламонію, який спочатку утворюється на першій рівноважній стадії:

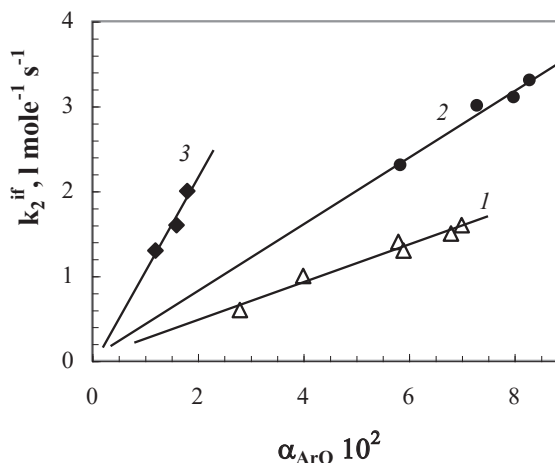
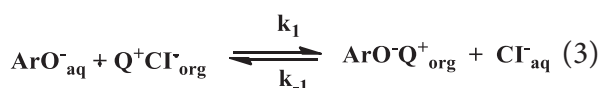


Рис. 2 – Залежність констант швидкості фенолізу циклотрифосфазену від розподілу 4-нітрофенолят-аніона в двофазній системі боратний буфер – органічний розчинник, 25 °С. 1 – тетрахлорметан, 2 – сім-тетрахлоретан, 3 – о-дихлорбензол,

де k_{org} – константа швидкості фенолізу циклотрифосфазену в органічній фазі (або на межі поділу фаз); k_1 і k_{-1} – сумарні константи, що характеризують, відповідно, прямий і зворотний перенос реагенту між фазами, які визначають селективність іонного обміну:

$$K_{\text{ArO/Cl}}^{\text{sel}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\alpha_{\text{ArO}}}{\alpha_{\text{Cl}}} = \frac{[\text{ArO}^- \text{Q}^+]_{\text{org}} [\text{Cl}^-]_{\text{aq}}}{[\text{ArO}^-]_{\text{aq}} [\text{Q}^+ \text{Cl}^-]_{\text{org}}} \quad (4)$$

За умови стаціонарної концентрації арилату тетраалкіламонію при $[(\text{PNCl}_2)_3] \gg [\text{ArO}^-]$ і повільного обміну $\text{Q}^+ \text{Cl}^-_{\text{org}}$ на ArO^-_{aq} , а також швидкої реакції $\text{ArO}^- \text{Q}^+_{\text{org}}$ з Cl^-_{aq} і субстратом, отримуємо рівняння (6):

$$k_{\text{obs}}^{\text{if}} = \frac{k_{\text{org}} K_{\text{ArO/Cl}}^{\text{sel}} [\text{Q}^+ \text{Cl}^-]_{\text{org}} [(\text{PNCl}_2)_3]_{\text{org}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} + k_{\text{org}} [(\text{PNCl}_2)_3]_{\text{org}} / k_{-1}} \quad (5)$$

Із рівняння (5) випливає, що характер впливу концентрації субстрату на $k_{\text{obs}}^{\text{PT}}$ залежить від вмісту каталізатора в двофазній системі. Таким чином, як при зменшенні загальної концентрації $[\text{Q}^+ \text{Cl}^-]$, так і при збільшенні концентрації $[(\text{PNCl}_2)_3]_{\text{org}}$ виконується умова, за якої $k_{\text{org}} [(\text{PNCl}_2)_3]_{\text{org}} / k_{-1} \gg [\text{Cl}^-]_{\text{aq}}$ і значення $k_{\text{obs}}^{\text{PT}}$ визначають транспортуванням реагенту між фазами:

$$k_2^{\text{if}} = k_{-1} \alpha_{\text{ArO}} [\text{Cl}^-]_{\text{aq}} \quad (6)$$

У цьому випадку залежність спостережуваних констант швидкості трансфазного фенолізу від концентрації циклотрифосфазену згладжується: що вища концентрація каталізатора фазового переносу в системі, то пізніше настає «насичення» (рис. 3, криві 1–3). За досить високих концентрацій $\text{Q}^+ \text{Cl}^-$ ($[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} \gg k_{\text{org}} [(\text{PNCl}_2)_3]_{\text{org}} / k_{-1}$) реакція контролюється швидкістю самого фенолізу в органічній фазі, причому $k_{\text{obs}}^{\text{PT}}$ лінійно залежить від змісту циклотрифосфазену (рис. 3, крива 4):

$$k_{\text{obs}}^{\text{if}} = k_{\text{org}} \alpha_{\text{ArO}} [(\text{PNCl}_2)_3]_{\text{org}} \quad (7)$$

У цілому рівняння (6) задовільно описує

спостережувані закономірності трансфазного фенолізу циклотрифосфазенів, про що свідчить практична рівність значень k_{org} , розрахованих за даними рис. 1 і 3 з рівняння (5) і його модифікованої форми (8) за максимальних значень α_{ArO} (табл. 1). Аналогічні кінетичні закономірності [5] ми спостерігали і для випадку, коли арилат тетраалкіламонію є нуклеофілом, тобто $[\text{Cl}^-]_0 = 0$. І в цьому випадку на малих глибинах перетворення спостережувану константу швидкості псевдопершого порядку задовільно описують рівнянням (11).

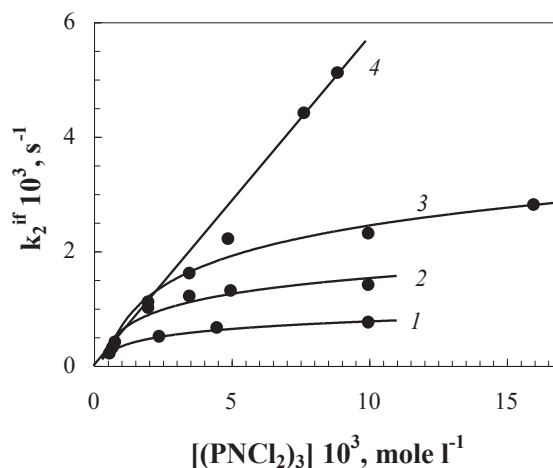
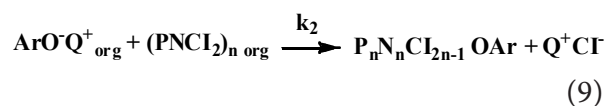
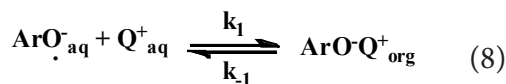


Рис. 3 – Залежність констант швидкості фенолізу циклотрифосфазену від концентрації субстрату в системі боратний буфер – трихлорметан, 25°C. а – $[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} = 3.65 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, б – $[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, с – $[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} = 2.9 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, д – $[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} = 5.0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹



$$k_{\text{obs}}^{\text{if}} = \frac{k_1 k_2 [Q^+]_{\text{aq}} [(PNCI_2)_n]_{\text{org}}}{k_{-1} + k_2 [(PNCI_2)_n]_{\text{org}}} \quad (10)$$

Рівняння (10), як і рівняння (5), було отримано з припущення про квазістаціо-

нарну концентрацію арилат-іона. В цьому випадку спостережувана константа швидкості фенолізу лінійно залежить від вмісту арилат-іона в органічній фазі (рис. 4).

Таблиця 1

Константи швидкості реакції солі 1a з гексациклотрифосфазеном в органічній фазі

Органічна фаза	$k_{\text{org}}, \text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
	Розрахована за рівнянням (5)	Розрахована за рівнянням (7)	Пряме вимірювання у відокремленій органічній фазі
Хлороформ	21.4 ± 1.0	21.9 ± 3.3	15.7 ± 0.6
сим-Тетрахлоретан	42.6 ± 4.1		40.0 ± 4.2
о-Дихлорбензол		141 ± 7.1	166 ± 15

Відповідні дані по реакційній здатності $\text{ArO}^- \text{Q}^+$ наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Реакційна здатність арилатів тетракліамонію в реакції фенолізу гексациклотрифосфазену у водонасичених органічних розчинниках

Розчинник	$\text{ArO}^- \text{Q}^{+a)}$	$k_2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1 \text{ в})}$
PhCl	3a	1.0
PhCl	1b	500.0
PhCl	1a	430.0
CHCl_3	1a	9.3

а) При $[\text{ArO}^- \text{Q}^+]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ і при $[(PNCI_2)_3]_0 / [\text{ArO}^- \text{Q}^+]_0 = 10-30$; б) $k_2 = (2,32 \pm 0,10) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для **3a**

Рівняння (10) зводиться до двох граничних випадків:

1) при $k_{-1} \gg k_2 [(PNCI_2)_n]_{\text{org}}$ воно набирає вигляду:

$$k_{\text{obs}}^{\text{PT}} = k_2 \alpha_{\text{ArO}} [(PNCI_2)_n]_{\text{org}} \quad (11)$$

У цьому випадку спостережувана константа швидкості фенолізу лінійно залежить від концентрації циклофосфазену (рис. 5, криві 1, 1', 4), при цьому хімічна взаємодія між арилат-іоном і субстратом є лімітуючим фактором;

2) при $k_{-1} \ll k_2 [(PNCI_2)_n]_{\text{org}}$ рівняння (10) спрощується до рівняння (13):

$$k_{\text{obs}}^{\text{PT}} = k_1 [Q^+]_{\text{aq}} \quad (12)$$

У цьому випадку спостережувана константа швидкості не залежить від вмісту субстрату в двофазній системі (рис. 5, криві 2', 3) і перенесення нуклеофілу є лімітуючою стадією. Надані тут дані дозволяють припустити, що трансфазну реакцію можна описати в термінах єдиного механізму, на відміну від загальноприйнятого його поділу на екстракцію і фазовий перенос [6, 7, 8]. Цей механізм представлено в табл. 3.

Таким чином, топологія трансфазної хімічної взаємодії схильна до впливу тих

самих чинників, що й лімітуюча стадія, і тому, варіюючи співвідношення ліпофільності і нуклеофільності трансфазного реагенту, можна цілеспрямовано змінювати місце його взаємодії з субстратом [9,10].

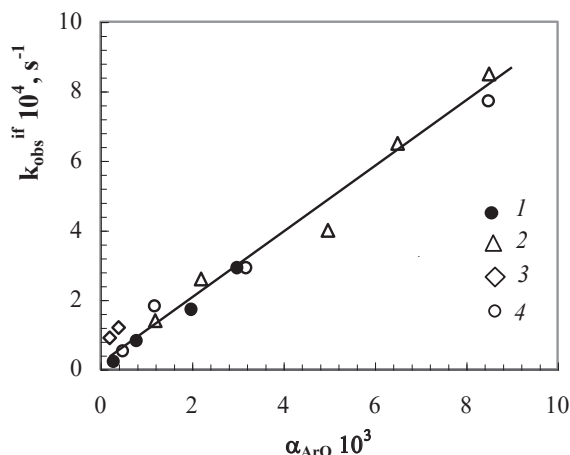


Рис. 4 – Залежність спостережуваної константи швидкості трансфазної реакції арилатів тетраалкіламонію з гексахлорциклотрифосфазеном від α_{ArO} в двофазній системі боратний бугер (рН 9,18) – хлорбензол, 25°C;

1 – 3 – а, 2 – 1б, 3 – 1а, 4 – 1а (трихлорметан).

Таблиця 3

Дані залежності місця протікання трансфазної реакції фенолізу циклофосфазенів від співвідношення констант швидкості

Місце протікання реакції	Співвідношення констант швидкості
Межа поділу фаз	при $k_1 \ll k_2 [(PNCl_2)_n]_{org}$
Трансфазний підшар	при $k_1 < k_2 [(PNCl_2)_n]_{org}$
Трансфазний підшар	при $k_1 = k_2 [(PNCl_2)_n]_{org}$
Органічна фаза	при $k_1 \gg k_2 [(PNCl_2)_n]_{org}$

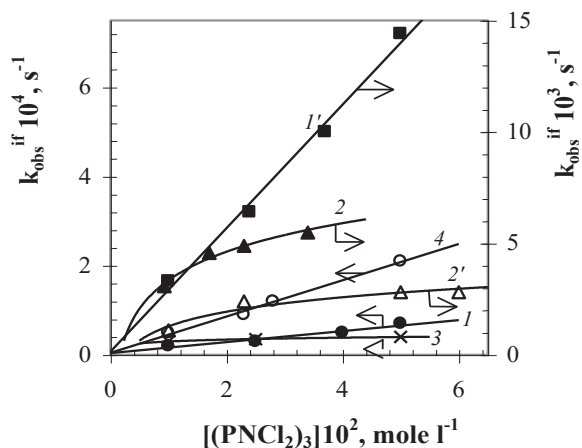


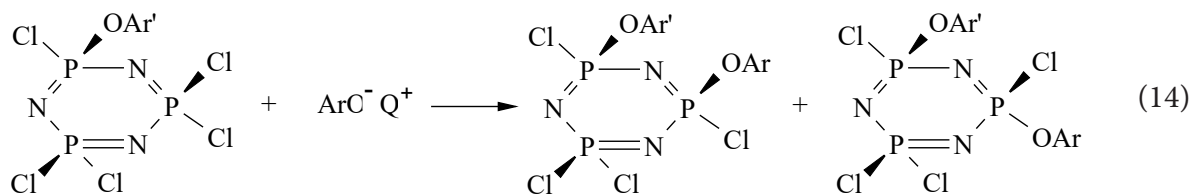
Рис. 5 – Вплив концентрації субстрату на спостережувану константу швидкості фенолізу циклофосфазенів (k_{obs}^{PT}) у системі боратний бугер – органічний розчинник, 25°C;

1 – 3а, циклотрифосфазен, хлорбензол; 1' – 3б, циклотрифосфазен, хлорбензол; 2 – 1б, циклотетрафосфазен, хлорбензол; 2' – 1б, циклотрифосфазен, хлорбензол; 3 – 1а, циклотрифосфазен, хлорбензол; 4 – 1а, циклотрифосфазен, трихлорметан???

Топологія модельної трансфазної реакції повинна враховувати такі зміни, і необхідною умовою для цього є висока швидкість відповідної гомогенної реакції і висока гідрофільність іонного агента. Цим умовам задовольняє реакція утворення цис- і трансізомерів біс-арилоксициклофосфазенів продуктів трансфазного фенолізу моноарилокси похідних тримера фосфазену (14), обрана для ролі модельної. За дворазового надлишку субстрату в реакції (14) утворюється суміш 1,3-заміщених цис- і трансізомерів (із домішкою ~ 3% продуктів 1,1-заміщення) з виходом 95%. Було встановлено, що в гомогенних умовах співвідношення цис / транс продуктів

становить 57:43 незалежно від структури реагенту і природи органічного розчинника. Незначний надлишок цис-ізомеру зазвичай пов'язують із міжпросторовою взаємодією між 2р-орбіталами кисню в арилокси-групі і 3d-орбітальною фосфору в субстраті [2]. Реакційна здатність моноарилзаміщених циклофосфазенів у реакції (14) у 2–3 рази нижча, ніж для гексациклотрифосфазена ($k_2 = 1000 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ для реакції **1a** з концентрацією $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль л}^{-1}$ у водонасиченому хлорбензолі). Ступінь перенесення (α_{Aro}) з водної фази в хлорбензол становить $<1,0$ для арилату тетра-

алкіламонію **3b**, найбільш ліпофільного з вивчених нами сполук. У всіх інших випадках вона приблизно в 10^2 – 10^4 рази нижча [5]. Це свідчить про те, що лімітуючу стадію і, отже, зону реакції (14) можна легко змінити. Як свідчать наведені вище дані про реакції незаміщених гексахлорциклофосфазенів із сіллю **1a**, при використанні трихлорметану як розчинника реакція протікає в обсязі органічної фази, тоді як у разі хлорбензолу, з меншою сольватуючою здатністю стосовно арилату тетраалкіламонію, реакція протікає на поверхні поділу фаз.



Ar = 4-NO₂C₆H₄, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃, Ph;

Ar' = Ph, 4-NO₂C₆H₄, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃;

Q = Et₃NCH₂Ph, Bu₄N, Me₄N, Me₃NCH₂CH₂Cl, Na.

Дослідження реакції (14) між субстратом (Ar' = 4-NO₂C₆H₄) і реагентом **1a** ще раз підтверджує ці висновки. Встановлено, що у двофазній системі боратний буфер (рН 9,18) – тетрахлорметан, ступінь перенесення 4-нітрофеноляту триетиламонію в органічну фазу є досить високою ($\alpha_{\text{Aro}} = 3 \cdot 10^{-3}$ при $[\mathbf{1a}]_0 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль л}^{-1}$) і в 10 разів більша, ніж у хлорбензолі. Водночас, швидкість реакції в водонасиченому трихлорметані (тобто в умовах, аналогічних таким в органічній фазі) в ~ 10 разів нижче, ніж у вологому хлорбензолі. Спостережувана швидкість реакції транс-

фазного перенесення лінійно збільшується з концентрацією циклофосфазену і залишається незмінною при швидкостях перемішування від 750 до 1400 об / хв. Отже, в цих умовах, реакція протікає переважно в органічній фазі. Навпаки, як повідомлялося [9], у двофазній системі боратний буфер (рН 9,18) – хлорбензол графік спостережуваних констант швидкості фенолізу залежно від концентрації субстрату є нелінійним. Енергія активації загальної реакції різна для різних ділянок кривої і знижується з $10,8 \pm 1,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (для хімічної взаємодії) до $4,2 \pm 2,0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$

(реакція, контрольована дифузією) [5]. Таблиця 4 ілюструє вплив зміни зони реакції на співвідношення продуктів цис / транс-ізомерів в реакції (14). Як і у випадку з незаміщеним субстратом, підвищена здатність до екстракції реагенту фазового переносу при переході від катіона триетилбензиламонія в хлорбензолі до більш ліпофільних катіонів тетрабутиламонію в тетрахлорметані викликає перенесення реакції в органічну фазу і, як наслідок, призводить до зниження її стереоселективності до значення, аналогічного знайденому в гомогенних умовах (табл. 3). Те ж саме є характерним для 5-кратного підвищення аналітичної концентрації як субстрату, так і реагенту при тому ж співвідношенні концентрацій, оскільки рівняння (13) у цьому випадку не працює і реакція знову переходить в органічну фазу (табл. 3). Крім цього, ми вивчили вплив гідрофільності каталізатора трансфазного переносу Q^+ на співвідношення цис- / трансізомерів, оскільки саме гідрофільні агенти трансфазного перенесення для арилат-іонів, викликають протікання реакції (14) переважно на межі поділу фаз, що призводить до збільшення її селективності. Всупереч очікуванню, посилення гідрофільних властивостей катіона Q^+ в порядку **1a**, **2d**, **2e** аж до такого слабого каталізатора фазового переносу, як Na^+ , не дає змін у співвідношенні цис- / транспродуктів і, крім того, супроводжується зниженням каталітичної активності катіонів. Двофазні реакції проводили тільки до 10% конверсії (близько 100 годин), оскільки нітрофеноляти натрію не здатні перейти в хлорбензол.

Однак при цьому ж гідрофільному $Q^+ = Na^+$ підвищені гідрофобні властивості

як арилат-іону, так і субстрату, призводять до збільшення селективності реакції (табл. 4). Досить ймовірно, що межа поділу фаз викликає перехресну орієнтацію субстрату і реагенту відповідно до їхніх гідрофобно-гідрофільних характеристик. Відомо, що межа...поділу фаз структурно більш схожа на шар Штерна [1] в діапазоні від 5–6 Å до 8–12 Å, а не на мономолекулярний шар. Арилат-іон утримується гідрофільним катіоном на межі поділу фаз, що сприяє утворенню цис-заміщеного похідного. Якщо (як у випадку з монофеноксифосфазеном) субстрат містить менш гідрофобний Ag, то фосфазенове кільце стає досить ліпофільним [2], щоб сприяти транс-заміщенню (табл. 5). Описані тут особливості протікання реакції трансфазного перенесення можна поширити і на інші каталізатори, такі як бетаїни $C_{16}H_{33} (CH_3)_2 N^+ CH_2COO^-$ і $(CH_3)_3 N^+ CH_2COO^-$, аналоги яких використовували в трансфазно-каталітичних реакціях [10, 11]. Було показано, що перший має досить високу гідрофобність і здатний переносити 4-нітрофенолят-іон в органічну фазу, тому феноліз фосфазену ($Ag' = 4-NO_2C_6H_4$) протікає в обсязі органічної фази при співвідношенні продуктів цис- / трансізомерів – 56:44, тобто його стереоселективність аналогічна такій для гомогенних умов. Навпаки, другий бетаїн, як більш гідрофільну сполуку, зосереджено на межі поділу фаз через його карбоксильну частину і незважаючи на деяке зниження каталітичної активності, така реакція утворення біс- (4-нітрофенокси) циклотрифосфазену призводить до збільшення співвідношення цис- / трансізомерів до 69: 31.

Таблиця 4

Вплив умов трансфазного каталізу на ізомерний склад продуктів реакції циклотрифосфазену з 4-нітрофенолятами тетраалкіламонію, 25 °С. (Ar = OPh, Ar' = 4-NO₂C₆H₄)

ArO ⁻ Q ⁺	Розчинник	Місце протікання хімічної реакції	Співвідношення cis/trans-ізомерів
1a	CHCl ₃	Органічна фаза ^{a)}	55:45
1a	PhCl	Межа поділу фаз ^{a)}	65:35
1a	PhCl	Органічна фаза ^{b)}	57:43
1b	PhCl	Органічна фаза ^{a)}	58:42
		Гомогенні умови	57:43

а) [(PNCl₂)₃]₀ = 0.04 моль л⁻¹; [ArO⁻Q⁺]₀ = 0.02 моль л⁻¹. б) [(PNCl₂)₃]₀ = 0.008 моль л⁻¹; [ArO⁻Q⁺]₀ = 0.04 моль л⁻¹

Таблиця 5

Вплив структури реагенту і субстрату на стереоселективність трансфазно-каталітичного фенолізу моноариллоксипентахлорциклотрифосфазену в двофазній системі боратний буфер (рН 9,18) – хлорбензол, 25 °С

Субстрат	ArO ⁻ Q ⁺	Співвідношення cis-/trans ізомерів
Вплив катиону Q ⁺		
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	1e	62 : 38
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	1г	65 : 35
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	1д	63 : 37
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	1a	65 : 35
Вплив субстрату		
Ar' = 2,4-NO ₂ C ₆ H ₄	3e	75 : 25
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	3e	68 : 32
Ar' = Ph	3e	49 : 51
Вплив аніона ArO ⁻		
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	3e	68 : 32
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	1e	62 : 38
Ar' = Ph	3e	49 : 51
Ar' = Ph	1e	54 : 46
Ar' = Ph	4e^{a)}	58 : 42

а) Нам не вдалося провести аналогічну реакцію солі **4e** з фосфазеном (Ar' - 4-NO₂C₆H₄) через значний внесок обміну між фенокси- і 4-нітрофеноксигрупами в субстраті....???

ВИСНОВКИ. Показано, що феноліз циклотрифосфазенів протікає в обсязі органічної фази або, альтернативно, в органічному підшарі, прилеглому до межі поділу фаз. Надані дані дозволили припустити, що трансфазну реакцію можна описати в термінах єдиного механізму, на відміну від загальноприйнятого його поділу на екстракцію і фазовий перенос. Таким чином, топологія трансфазної хімічної взаємодії схильна до впливу тих самих чинників, що й лімітуюча стадія, і тому, варіюючи співвідношення ліпофільності і нуклеофільності трансфазних реагентів, можна цілеспрямовано змінювати зону їхньої взаємодії з субстратом. При цьому потрібно враховувати швидкість відповідної гомогенної реакції і гідрофільність іонного агента. Описані тут особливості протікання реакції трансфазного перенесення можна поширити і на інші каталізатори, такі як бетаїни, аналоги яких використовували в різних реакціях подібного типу.



Роботу було проведено в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України у рамках виконання відомчої тематики, № держреєстрації: 0120U100084.

STEREOSELECTIVITY IN THE REACTIONS OF PHENOLYSIS OF CYCLIC PHOSPHASENES UNDER CONDITIONS OF TRANSPHASE CATALYSIS

A.E. Shumeiko

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry & Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine; 50 Kharkivske shosse str., 02160 Kyiv, Ukraine.

*Institute of Organic Chemistry & Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine; 5 Murmanska str., 02660 Kyiv, Ukraine
e-mail: ashumeiko@ukr.net*

The reactions of phenolysis of cyclophosphazenes, leading to the formation of monoaryl oxide derivatives with an excess of the substrate, were studied. The interest in this reaction is dictated by the practical value of the reaction products, which are easily formed under the conditions of transphase catalysis, and also by the fact that the studied regularities of phenolysis can extend to a significant spectrum of transphase nucleophilic substitution reactions. The general regularities of the transphase reaction of phosphazenes phenolysis were established by the example of the interaction of 4-nitrophenol with a phosphornitrile chloride trimer in a two-phase system. It was shown that the topology of the transphase chemical interaction is influenced by the same factors as the limiting stage, and therefore, by varying the ratio of lipophilicity and nucleophilicity of the transphase reagent, one can purposefully change the place of its interaction with the substrate. It was shown that the phenolysis of

cyclotriphosphazenes occurs in the bulk of the organic phase or, alternatively, in the organic sublayer adjacent to the phase separation boundary. The presented data suggested that the transphase reaction can be described in terms of a single mechanism, in contrast to the generally accepted division into extraction and phase transfer. Thus, the topology of the transphase chemical interaction is influenced by the same factors as the limiting stage, and therefore, by varying the ratio of lipophilicity and nucleophilicity of transphase reagents, one can purposefully change the zone of their interaction with the substrate. In this case, the rate of the homogeneous response and the hydrophilicity of the ionic agent must be taken into account. The features of the transphase reaction described here can be extended to other catalysts, such as betaines, the analogs of which have been used in various reactions of a similar type.

Keywords: cyclophosphazenes, transphase catalysis, phenolysis, stereoselectivity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Phase Transfer Catalysis., Dehmloew E.V., Dehmloew S.S. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1993. 499 P.
2. Phosphorus Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems., Allcock, H.R. New York: Academ. Press, 2012. 512 P.
3. Landini D., Maia A., Podda G., Secci D., Yan Y. Mechanism and anion activation in solid-liquid phase-transfer reactions catalysed by cyclophosphazenic polypodands. Comparison with cyclic analogue crown ethers // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1992. pp. 1721–1724.
4. Афонькин А., Шумейко А., Попов А. Изменение топологии стадии химического взаимодействия как инструмент управления стереоселективностью в межфазном катализе // Изв. Академии наук, сер. химическая. 1995, № 11. С. 2102–2107.
5. Афонькин А., Шумейко А., Кострикин М., Попов А. Моделирование условий межфазного катализа – эффективный метод изучения его механизма // Рос. хим. журн. 1999. **XLIII**, № 1. С. 105–114.
6. Tamami B., Ghasemi S. Nucleophilic substitution reactions using polyacrylamide-based phase transfer catalyst in organic and aqueous media // J. of the Iranian Chem. Soc., 2008. 5. pp. 26–32.
7. Nogueira I., Pliego J., Josefredo R. Phenol alkylation under phase transfer catalysis conditions: Insights on the mechanism and kinetics from computations // Molecular Catalysis. 2021. **506**. Article 111566.
8. Xu D., Pan Z. Phase transfer catalysis of a new cationic gemini surfactant with ester groups for nucleophilic substitution reaction // Chinese Chem. Lett., 2014. **25**, N 8. pp. 1169–1173.
9. Nogueira I., Pliego J., Josefredo R. Theoretical study of the mechanism and regioselectivity of the alkylation reaction of the phenoxide ion in polar protic and aprotic solvents // Computational and theoretical chemistry, 2018. **1138**. pp. 117–122.
10. Pliego J., Riveros J. New insights on reaction pathway selectivity promoted by crown ether phase-transfer catalysis: Model ab initio calculations // J. of Molecular Catalysis. A – Chemical. 2012. **363**. pp. 489–494.
11. West C., O'Brien R., Salter E. Impact of sulfur heteroatoms on the activity of quaternary ammonium salts as phase transfer catalysts for nucleophilic displacement reactions // J. of Molecular Catalysis. A – Chemical, 2015. **398**. pp. 282–288.

REFERENCES

1. Phase Transfer Catalysis. Dehmlow E.V., Dehmlow S.S. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1993.
2. Phosphorus Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems., Allcock, H.R. New York: Academ. Press, 2012.
3. Landini D., Maia A., Podda G., Secci D., Yan Y. Mechanism and anion activation in solid-liquid phase-transfer reactions catalysed by cyclophosphazenic polypodands. Comparison with cyclic analogue crown ethers. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*. 1992. 1721.
4. Afonkin A., Shumeiko A., Popov A. Change in the topology of the stage of chemical interaction as a tool for controlling stereoselectivity in phase-transfer catalysis. *Izv. Academy of Sciences, ser. chemical*. 1995. (11): 2102.
5. Afonkin A., Shumeiko A., Kostrikin M., Popov A. Modeling of conditions of phase transfer catalysis – an effective method for studying its mechanism *Russian Chemistry Journal*. 1999. **XLIII** (1): 105.
6. Tamami B., Ghasemi S. Nucleophilic substitution reactions using polyacrylamide-based phase transfer catalyst in organic and aqueous media. *Journal of the Iranian Chem. Soc.* 2008. **5**: 26.
7. Nogueira I., Pliego J., Josefredo R. Phenol alkylation under phase transfer catalysis conditions: Insights on the mechanism and kinetics from computations. *Molecular Catalysis*. 2021. **506**. Article 111566.
8. Xu D., Pan Z. Phase transfer catalysis of a new cationic gemini surfactant with ester groups for nucleophilic substitution reaction. *Chinese Chemistry Letters*. 2014. **25** (8): 1169.
9. Nogueira I., Pliego J., Josefredo R. Theoretical study of the mechanism and regioselectivity of the alkylation reaction of the phenoxide ion in polar protic and aprotic solvents. *Computational and theoretical chemistry*. 2018. **1138**: 117.
10. Pliego J., Riveros J. New insights on reaction pathway selectivity promoted by crown ether phase-transfer catalysis: Model ab initio calculations. *Journal of Molecular Catalysis. A – Chemical*. 2012. **363**: 489.
11. West C., O'Brien R., Salter E. Impact of sulfur heteroatoms on the activity of quarternary ammonium salts as phase transfer catalysts for nucleophilic displacement reactions. *Journal of Molecular Catalysis. A – Chemical*. 2015. **398**: 282.

Стаття надійшла 24.11.2021.

THE IMPREGNATED FIBROUS CHEMISORBENTS FOR COLORIMETRIC DETECTION OF THE SULFUR DIOXIDE

R. E. Khoma^{1,2*}, A. A.-A. Ennan¹, T. S. Bienkovska¹, R. M. Dlubovskii¹,
S. V. Vodzinskii^{1,2}, T. V. Mykhailova^{1,3}

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection of MES of Ukraine and NAS of Ukraine; 3, Preobrazhenskaya str., 65082, Odessa, Ukraine

²Odessa I. I. Mechnikov National University; Dvoryanskaya str., 2, 65082, Odessa, Ukraine

³A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine; Lustdorfskaya doroga 86, 65080, Odessa, Ukraine

*e-mail: rek@onu.edu.ua

The paper presents the research results on the colorimetric behavior of impregnated fibrous chemisorbents (IFCS-I) of acid gases with visual identification of the dynamic absorption capacity “response” moment during the absorption of sulfur dioxide. Chemisorbents were obtained by impregnation of fibrous carriers by N-containing organic bases aqueous solutions with adding acid-base indicators (Ind). IFCS-I based on hexamethylenetetramine (IFCS-HMTA-I) and polyethylenepolyamine (IFCS-PEPA-I), as well as IFCS-MEA-EDTA-I based on monoethanolamine (MEA) and the disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) were used. The change specificity of colorimetric functions of indicator impregnated fibrous chemisorbents during their absorption of SO₂ is revealed. IFCS-I original samples color significantly depends not only on the structure of Ind, but also the nature of amines (MEA, HMTA and PEPA), which are part of them. The color of the “response” samples of IFCS-MEA-EDTA-I, IFCS-PEPA-I and IFCS-HMTA-I, differ from the same properties of Bronsted acids aqueous solutions. The color change of azo-indicators occurs due to redox reactions with sulfite compounds. PEPA molecules and their ammonium cations in the composition of IFCS-I stabilize azo-indicators to these redox transformations.

Key words: colorimetry, fibrous chemisorbents, sulfur dioxide, acid-base indicators.

INTRODUCTION. When using known respirators, the moment of their “response” is determined by the workers of labor protection departments on the basis of data on the absorption capacity of gasfiltering elements (GFEs). The difficulty of the work done by the user into two ways: the results of instrumental measurements of the air pollution level

during the operation of the respirator by the user, or by organoleptic method. In the former case, a special equipment and trained personnel are required to obtain the necessary information, and in the latter case, the moment of “breakthrough” is determined subjectively and can lead to the poisoning of the user. That is, a significant disadvantage of known filtering

respirators, designed for protection against toxic acid gases, is the impossibility to determine in proper time the moment of dynamic absorption capacity “response” of the GFE, to note the breakthrough of sorptive into the mask cavity.

The authors of [1,2] proposed granular indicator chemisorbents - ionites, which change their color during “response” to NH_3 , H_2S , SO_2 , HCl , etc, for fitting up gas filter boxes and gas sample preparation filters in the manufacture of gas analyzers. The ionite filter body is made by casting from an optically transparent shock-resistant polymer material (polycarbonate fluoroplastic), which makes it possible to watch the condition of chemisorbent during the “response” of the filter.

Belarusian colleagues [3] proposed indicator materials for SO_2 capture, obtained by impregnating a fibrous anionite containing in its structure functional groups of tertiary amine (dimethylaminopropylamine) with acid – base indicators in a pH range of 7.0–8.5.

To make GFEs, with which light respirators are fitted, the Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection of MES of Ukraine and NAS of Ukraine (Odesa) has developed impregnated fibrous chemisorbents of acid gases with visual identification of the moment of dynamic absorption capacity “response” (IFCS-I) [4–6], obtained by impregnating fibrous carriers with aqueous solutions of N-containing organic bases (Am: monoethanolamine (MEA), hexamethylenetetramine (HMTA) and polyethylenepolyamine (PEPA)), to which acid-base indicators (Ind) with wider color transition range between pH 5.0 and 9.2 were added.

The “response” of the dynamic absorption capacity of such chemisorbents during the absorption of an acid gases (sulfur dioxide) can

be visually determined from GFE color change on the side facing the face during the “breakthrough” of sorptive.

However, the visual indication of dynamic absorption capacity “response” has only a qualitative characteristic. The analytical signal obtained by the visual detection of the color change of GFE samples (IFCS-I) allows only to note the moment of “breakthrough” of toxic chemisorptive (SO_2). The comparison of indicator systems by the intensity of color change to choose ones that are more suitable for practical use can be only made at the qualitative level.

Besides this, digital colorimetry in aqueous solutions and on different surfaces is use in addition to spectrophotometry to solve different chemical and analytical problems [7–12]. However, there is no theoretical basis today for the development of indicator chemisorbents of acid gases such as sulfur dioxide. Therefore, the aim of this work to determine the peculiarities of colorimetric behavior of IFCS-I during “response” to SO_2 . In view of this, this paper presents data on the colorimetric assessment of IFCS-I's based on hexamethylenetetramine (IFCS-HMTA-I) [5] and polyethylenepolyamine (IFCS-PEPA-I) [4], developed by us earlier, as well as a new IFCS-MEA-EDTA-I based on a chemisorbent with prolonged action [12], which contains MEA and a disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA).

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. To carry out the research, we used chemically pure MEA and EDTA “reagent grade”, HMTA “pharmacopoeial”, PEPA (CAS 23920-38-5) without pre-purification, as well as Inds, whose characteristics are listed in Table 1. As a fibrous carried (FC) we used a thickness of 2.2 mm and a surface density of 390 g/m^2 , for filtration.

IFCS-MEA-EDTA-I. 0,02 g of Ind was dissolved in 50 ml of an aqueous solution containing 0,30 mol/L MEA and 0,02 mol/L EDTA. The FC was impregnated with the resulting solution at the rate of 56.3 mL of solution per 10 g of carrier until full suction. The samples were air dried at 20-25 °C.

IFCS-PEPA-I, IFCS-HMTA-I. The impregnation solutions were prepared according to [5,6], and the FC was impregnated with them similarly to IFCS-MEA-EDTA-I.

The research was carried out under dynamic conditions by means of a special gas dynamic installation, described in [14]. The concentration of SO₂ in the gas-air mixture (GAM) was determined by means of an electrochemical gas analyzer 667 EKh 10 (Ukranalyt LLC). IFCS-I was tested under the real use condition of respirators: SO₂ concentration in the GAM: 150 mg/m³ (MPC), relative humidity of the GAM: 90-95%, GAM flow rate: 2.0 cm/s. The breakthrough correspondent to the moment of appearance of SO₂ in the purified GAM behind the layer of material at a level of 1-3 mg/m³ (MPC=10 mg/m³).

The color characteristics of IFCS-I samples (initial and “responded” to SO₂) were estimated by the method of chemical colorimetry [11] by processing the data from the flatbed scanner in an A4 black and white multifunction device (HP Laser 13) using the True Color mode (16.5 million color shades), optical resolution 600 dpi (increasing the resolution to 1200 dpi gave no improvement of image characteristics). The averaged values of the *R*, *G*, *B* characteristics of samples under investigation were determined using the on line program IMGonline [15]. The following colorimetric functions were used: *X*, *Y*, *Z* (color coordinates in the system CIEXYZ), *L*, *A*, *B* (color coordinates in the equal contrast system CIELAB),

color saturation (*S*), color tone (*T*), full color difference (ΔE_{76}), yellowness (*G*), calculated according to [6]; relative whiteness of samples (*W*) and intensity of yellow hue (*K_y*) [12].

As analytical signals of “response” of IFCS-I samples we also used effective absorption in the red (*A_R*), green (*A_G*), and blue (*A_B*) ranges, whose values were calculated from formulas similar to those in [16]:

$$A_R = -\lg(R_r/R_0); \quad (1)$$

$$A_G = -\lg(G_r/G_0); \quad (2)$$

$$A_B = -\lg(B_r/B_0), \quad (3)$$

Where *R₀*, *G₀*, *B₀* are the color coordinates of initial samples; *R_r*, *G_r*, *B_r* are the color coordinates of “responded” samples. The values of total absorption (*A_T*) and color ratio (*CR*) were determined similarly to [16]:

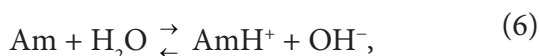
$$A_T = A_R + A_G + A_B; \quad (4)$$

$$CR = R_r/R_0 + G_r/G_0 + B_r/B_0 \quad (5)$$

The color sang colorimetric RGB characteristics for original IFCS-I samples and those that “responded” to SO₂ are listed in Tables 2 and 3.

Results and discussion

According to the data obtained (Tables 2,3), the color of original IFCS-I samples depends largely not only on the structure of Ind, but also on the nature of Am, which are part of them. The presence of Am in original IFCS-I samples causes the basicity of their surface:

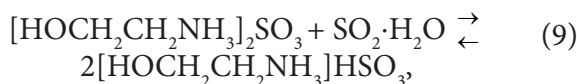
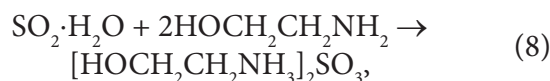
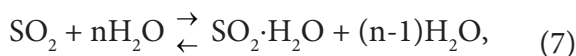


which causes coloring. However, the color of samples based only PEPA (Ind = TrOO, TrOOO, BCY, BCP, BXB, BPB, BPR and CrR)

and some MEAs (Ind = BXB) and HMTAs (AL, BXB) is similar to that of aqueous alkaline solutions (Table 1,2). The difference of the color of the other samples from that of aqueous alkaline solutions with the same Ind is apparently due to specific interactions between ammonium cations and anionic forms of dyes.

IFCS-MEA-EDTA-I

The chemisorption of sulfur dioxide by IFCS-MEA-EDTA-I samples takes place only in the presence of “free” water. In this case, “ammonium” sulfites, hydrosulfites and pyrosulfites are formed as a result of acid – base interaction [17,18]:



Comparison of the data presented in [13] shows that the presence of EDTA in IFCS-I samples determines the degree of “response” of MEA to SO_2 owing to the deeper transformation of the latter with increasing the fraction of hydrosulfites and pyrosulfites similar to [18]. The colors of “responded” IFCS-MEA-EDTA-I samples, like IFCS-PEPA-I and IFCS-HMTA-I, differ from the same properties of aqueous solutions of Brönsted acids (Tables 1,2)

Table 1

Characteristics of acid-base indicators

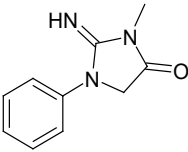
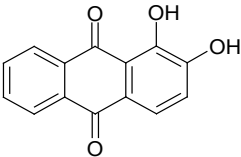
Name	Abbreviation	Structure	pK_a	The pH range of the color transition [18]	Color change in aqueous solutions [18]
1	2	3	4	5	6
Azolitmine	AZ		6,4 [20]	4,5-8,3	
Anthraquinone dye					
Alizarin	AL		6,0; 12,5 [21]	5,5-6,8 10,1-12,1	yellow – dark pink dark pink – purple

Table 1

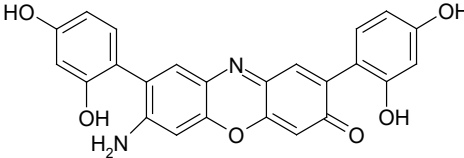
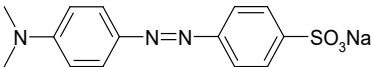
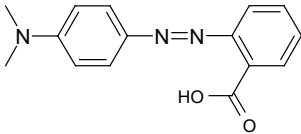
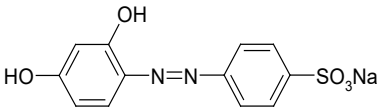
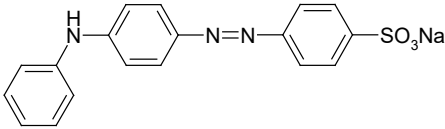
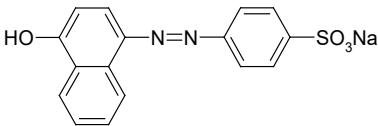
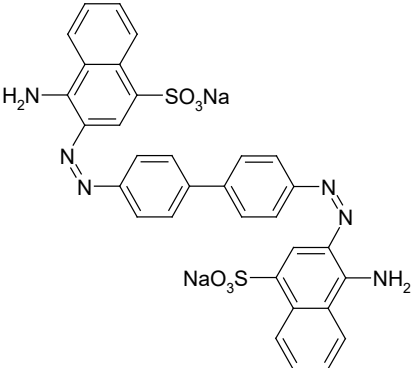
1	2	3	4	5	6
Azine dye					
Lacmoid	LA		5,31 [19]	4,4-6,4	
Azo dyes					
Methyl Orange MO			3,1-4,4	red – orange-yellow	
Methyl Red	MR		4,4-6,2	red – yellow	
Tropaeolin O	TrO		-0,8 (4'-SO ₃ H) 0,5 (-N=N-) 6,5 (2-OH) 12,0 (4-OH) [21]	11,0-12,7	yellow – red
Tropaeolin OO	TrOO		-0,6 (4'-SO ₃ H) 0,8 (-N=N-) 2,0 (-NH-) [22]	1,3-3,2	red – yellow
Tropaeolin OOO	TrOOO		-0,7 (4'-SO ₃ H) 2,0 (-N=N-) 8,5 (2-OH) [23]	7,4-8,6 10,2-11,8	amber – orange orange – red
Congo Red	CoR		3,0 4,1 [22]	3,0-5,2	yellow blue-red – purple

Table 1

1	2	3	4	5	6
Triphenylmethane dyes					
Bromocresol green	BCG		0,3 ($=\text{OH}^+$) 4,6 (4-OH) [21]	3,8-5,4	yellow – blue-green
Bromocresol purple	BCP		0,4 ($=\text{OH}^+$) 6,5 (4-OH) [21]	5,2-6,8	yellow – purple
Bromoxyleneol blue	BXB		-1,5 ($=\text{OH}^+$) [23] 6,80 (4-OH) [24]	6,0-7,6	yellow – blue
Bromophenol blue	BPB		0,3 ($=\text{OH}^+$) 4,0 (4-OH) [21]	3,0-4,6	yellow – blue-violet
Bromophenol red	BPR		0,5 ($=\text{OH}^+$) 6,5 (4-OH) [21]	5,2-6,8	yellow – red

Table 1

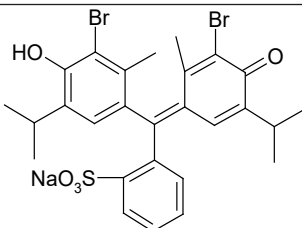
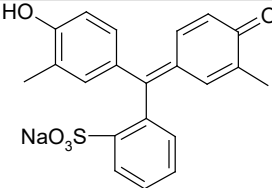
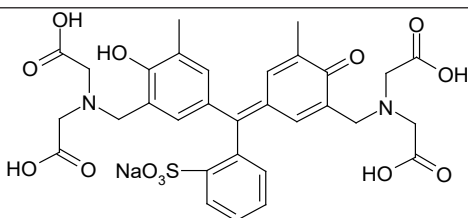
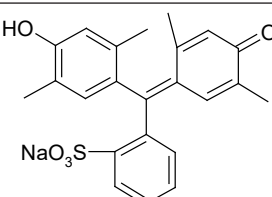
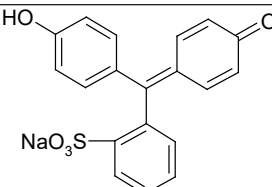
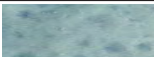
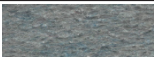
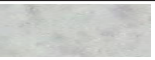
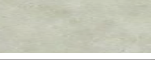
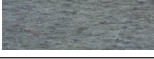
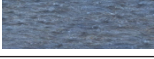
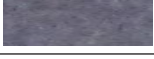
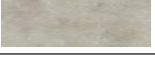
1	2	3	4	5	6
Bromothymol blue	BTB		0,5 ($=\text{OH}^+$) 6,9 (4-OH) [21]	6,0-7,6	yellow – blue
Cresol red	CrR		1,5 ($=\text{OH}^+$) 8,1 (4-OH) [21]	0,2-1,8 7,0-8,8	red – yellow yellow – red-dish-purple
Xylenol orange	XO		-1,1 ($=\text{OH}^+$) 6,4 (4-OH) [21]	6,4-10,4	yellow – orange-red
Xylenol blue	XB		1,5 ($=\text{OH}^+$) 9,5 (4-OH) [21]	1,2-2,8 8,0-9,6	red – yellow yellow – blue
Phenol red	PR		1,2 ($=\text{OH}^+$) 8,4 (4-OH) [21]	6,8-8,4	yellow – red

Table 2

Color of samples IFCS-I							
Ind	Am	Initial			“Responded”		
		MEA	PEPA	HMTA	MEA	PEPA	HMTA
Az			-	-		-	-
AL		-	-		-	-	
LA							
MO			-	-		-	-
MR			-	-		-	-
TrO							
TrOO				-			-
TrOOO							
CoR							
BCG				-			-
BCP				-			-
BXB							
BPB		-			-		
BPR				-			-
BTB		-			-		
CrR				-			-
XO							
XB		-		-	-		-
PR		-	-		-	-	

The color version of the table can be viewed in the online version of the journal <https://ucj.org.ua/index.php/journal>

Abbreviation **Ind** see **Table 1**

MEA – monoethanolamine; HMTA – hexamethylenetetramine; polyethylenepolyamine – PEPA

Table 3

Colorimetric functions R, G, B of the initial and used IFCS-I samples in presence of SO₂

Am	Initial						“Responded”					
	MEA	PEPA	HMTA	MEA	PEPA	HMTA	MEA	PEPA	HMTA	MEA	PEPA	HMTA
Ind	R ₀	G ₀	B ₀	R _r	G _r	B _r	R _r	G _r	B _r	R _r	G _r	B _r
Az	98	-	141	-	159	-	168	-	167	-	157	-
Al	115	-	94	59	90	115	155	128	-	147	63	-
L	75	1	119	85	173	173	95	254	177	105	178	195
MO	252	-	98	-	3	-	250	-	129	-	27	-
MR	252	-	123	-	1	-	234	-	196	-	156	-
TrO	237	255	234	122	254	221	4	78	245	233	202	167
TrOO	242	254	-	76	9	-	5	47	-	245	229	-
TrOOO	221	254	208	8	58	69	36	86	95	209	240	212
CoR	248	254	195	3	44	87	20	70	97	244	226	195
BCG	17	1	-	112	169	-	189	131	-	79	206	-
BCP	38	172	-	61	97	-	146	201	-	101	199	-
BXB	14	1	30	84	72	95	163	193	165	122	137	152
BPB	-	2	66	-	157	169	-	254	200	-	210	184
BPR	54	254	-	37	114	-	132	215	-	76	254	-
BTB	46	1	68	120	229	144	169	250	165	92	182	178
CrR	121	100	90	38	68	87	102	202	116	226	202	182
XO	138	104	-	72	66	-	102	149	-	188	215	-
XB	-	8	183	-	223	118	-	228	193	-	217	193
PR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Abbreviation Ind see Table 1

MEA – monoethanolamine; HMTA – hexamethylenetetramine; polyethylenepolyamine – PEPA

For IFCS-MEA-EDTA-I samples with triphenylmethane dyes, the colorimetric characteristics X_r , Z_r , ΔS and A_R change symbately with the pH values of the lower limit (pH_1) of Ind color transition:

$$X_r = -55,72 + 13,11 \cdot pH_1; R^2 = 0,9304; \quad (11)$$

$n = 6$ (except BXB),

$$\Delta S = -18270 + 2952 \cdot pH_1; R^2 = 0,9640; \quad (13)$$

$n = 6$ (except BCG),

$$A_R = -1,663 + 0,2168 \cdot pH_1; R^2 = 0,8957; \quad (14)$$

$n = 6$ (except BXB),

And G_r , ΔS and A_R with pK_{4-OH} values:

$$G_r = -486,7 + 77,06 \cdot pK_{4-OH}; R^2 = 0,9468; \quad (15)$$

$n = 6$ (except BPR),

$$\Delta S = -21290 + 2966 \cdot pK_{4-OH}; R^2 = 0,9696; \quad (16)$$

$n = 6$ (except BCG),

$$A_R = -1,746 + 0,1969 \cdot pK_{4-OH}; R^2 = 0,8354; \quad (17)$$

$n = 6$ (except BXB).

The indicates that during the chemisorption of sulfur dioxide by the above IFCS-I samples, the color change of their surface occurs by the Brönsted mechanism in a weak acid medium.

During the chemisorption of SO_2 by IFCS-MEA-EDTA-I samples based on azo indicators, the color change of their surface occurs apparently through acid-base interactions between sulfur (IV) oxyanions and azo dyes as well similar to [25].

IFCS-PEPA-I

The above- described coloring of initial IFCS-PEPA-I samples with azo dyes in accompanied by the following: yellow ness changes antibately to and relative whiteness symbately

with the pH values of the upper limit (pH_2) of Ind color transition:

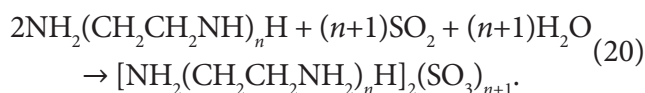
$$G_0 = 266,7 - 12,81 \cdot pH_2; R^2 = 0,9286; \quad (18)$$

$n = 5,$

$$W_0 = 34,19 + 2,441 \cdot pH_2; R^2 = 0,9584; \quad (19)$$

$n = 5.$

Taking into account the data presented in [18], the chemisorption of sulfur dioxide by the above samples under static and dynamic condition (takes place in the presence of “free” water too) stops at the stage of formation of polyammonium sulfites:



In this case, the following relations are observed:

$$W_r = 82,14 + 0,572 \cdot pH_2; R^2 = 0,9381; \quad (21)$$

$n = 5,$

$$\Delta E_{76} = 101,3 - 1,524 \cdot pH_2; R^2 = 0,8574; \quad (22)$$

$n = 5,$

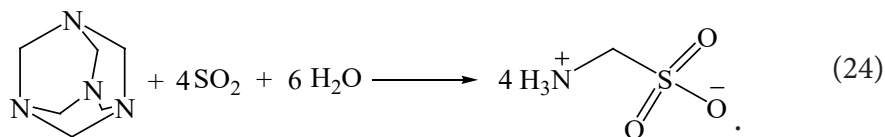
$$\Delta W = 47,95 - 1,869 \cdot pH_2; R^2 = 0,9312; \quad (23)$$

$n = 5.$

The aforesaid indicates the stabilization of azo indicators by PEPA molecules and their ammonium cations in terms of the occurrence of redox reactions. The color change in this case occurs by the Brönsted mechanism.

IFCS-HMTA-I

The chemisorption of sulfur dioxide by IFCS-HMTA-I samples occurs through condensation (accompanied by the oxidation $S(IV) \rightarrow S(VI)$), which involves the acid-catalyzed hydrolysis of HMTA to form aminomethanesulfonic acid (AMSA) [26]:



In this case, the colorimetric characteristics G_r and Kg_r of “responded” IFCS-HMTA-I samples (Ind = triphenylmethane dyes) change antibatelly to pH_1 values:

$$G_r = 290,7 - 40,74 \cdot \text{pH}_1; R^2 = 0,9236; \quad (25)$$

$n = 4$ (except BPB)

$$Kg_r = 250,5 - 36,061 \cdot \text{pH}_1; R^2 = 0,9786; \quad (26)$$

$n = 4$ (except BPB)

This indicates the formation of ion associates between AMSA zwitterions and the anionic forms of the above indicators.

With increase in the pH values of the color transition limit of azo indicators for HMTA-based IFCS samples, ΔS decreased (unlike IFCS-MEA-EDTA-I samples with triphenylmethane dyes):

$$\Delta S = -93,78 - 364,7 \cdot \text{pH}_2; R^2 = 0,9976; \quad (27)$$

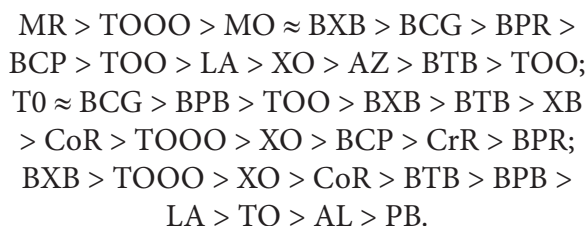
$n = 4,$

$$\Delta S = -812,5 - 347,5 \cdot \text{pH}_1; R^2 = 0,9792; \quad (28)$$

$n = 4.$

CONCLUSION. During the “response” of IFCS-I samples to SO_2 , their decoloration takes place (Table 2,3) as indicated by the positive values of W and negative values of A_r . As the analytical signal of the “response” of IFCS-I samples we chose the amount of total absorption whose absolute value for IFCS-MEA-ED-

TA-I, IFCS-PEPA-I and IFCS-HMTA-I decreased in the orders of indicators:



respectively.

Thus, the specificity of change in the colorimetric function of indicator impregnated fibrous chemisorbents during the absorption of SO_2 by then has been established. The color change of IFCS-MEA-EDTA-I samples with triphenylmethane dyes occurs by the Brönsted mechanism and that of azo indicators through redox reactions with sulfite compounds. The PEPA molecules and their ammonium cations in IFCS-I stabilize azo indicators up to the above redox transformations. For deeper conclusions, an additional study of behavior in SO_2 -Am-Ind- H_2O model system is needed, which will be the subject of our future research.



Acknowledgement. The work was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of Ukraine.

**ІМПРЕГНОВАНІ ВОЛОКНИСТІ ХЕМОСОРБЕНТИ
ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧНОЇ ДЕТЕКЦІЇ
ДІОКСИДУ СІРКИ**

**Р. Є. Хома^{1,2}, А. А.-А. Еннан¹,
Т. С. Беньковська¹, Р. М. Длубовський¹,
С. В. Водзінський^{1,2}, Т. В. Михайлова^{1,3}**

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України;

вул. Преображенська 3, Одеса 65082, Україна;
e-mail: eskvar@ukr.net

²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова;

вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082;
email: rek@opi.edu.ua

³Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України;

Люстдорфська дорога, 86, Одеса, Одеська область 65080, Україна

У роботі наведено результати досліджень особливостей кольориметричної поведінки імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС) кислих газів із візуальною ідентифікацією моменту «спрацьовування» динамічної поглинальної ємності (ІВХС-І) при поглинанні діоксиду сірки. Хемосорбенти одержані шляхом просочування волокнистих носіїв водними розчинами N-вмісних органічних основ (Am), до складу яких додавали кислотно-основні індикатори (Ind). Як об'єкти досліджень використовували ІВХС-І на основі гексаметилентетраміну (ІВХС-НМТА-І) та поліетиленполіаміну (ІВХС-РЕРА-І), а також ІВХС-МЕА-ЕДТА-І на основі моноетаноламіну (МЕА) та ди-натрієвої солі етилендіамінтетрацтової кислоти (ЕДТА). Як кислотно-основні індикатори було використано наступні: азо-

літмін, алізарин (AL), лакмоїд, метиловий оранжевий, метиловий червоний, Тропеолін О, Тропеолін ОО (TrOO), Тропеолін ООО (TrOOO), конго червоний, бромкрезоловий зелений (BCG), бромкрезоловий пурпуровий (BCP), бромксиленоловий синій (ВХВ), бромфеноловий синій (ВРВ), бромфеноловий червоний (ВРР), крезоловий червоний (CrR), ксиленоловий оранжевий, ксиленоловий синій та феноловий червоний. Виявлено специфіку зміни кольориметричних функцій ІВХС-І під час поглинання ними SO₂. Встановлено що забарвлення вихідних зразків ІВХС-І суттєво залежить не лише від будови Ind, а й природи Am, що входять до їхнього складу. Забарвлення зразків на основі лише РЕРА (Ind = TrOO, TrOOO, BCG, BCP, ВХВ, ВРВ, ВРР та CrR) та деяких МЕА (Ind = ВХВ) і НМТА (Ind = AL, ВХВ) подібне до забарвлення водних розчинів лугів. Відмінність забарвлення решти зразків від забарвлення водних розчинів лугів з одними й тими ж Ind спричинена специфічними взаємодіями між амонійними катіонами та аніонними формами барвників. Забарвлення «спрацьованих» зразків ІВХС-МЕА-ЕДТА-І, як і ІВХС-РЕРА-І та ІВХС-НМТА-І, по SO₂ відмінні від таких же властивостей водних розчинів бренстедовських кислот. Зміна забарвлення зразків ІВХС-МЕА-ЕДТА-І з трифенілметановими барвниками протікає за бренстедівським механізмом, азо-індикаторів – за рахунок окисно-відновних реакцій із сульфідними сполуками. Молекули РЕРА та їхні амонієві катіони у складі ІВХС-І стабілізують азо-індикатори до вказаних редокс-перетворень.

Ключові слова: кольориметрія, волокнисті хемосорбенти, діоксид сірки, кислотно-основні індикатори.

REFERENCES

1. Kats B.M., Olontsev V.F., Vihlancev A.V. A.B., Artushin G.A., Lazarev M.Yu., Dlubovskii R.M., Barinova N.V. Ion-exchange filtering gas mask with visual indication of the degree of depletion of the gas absorber. *Occupational hygiene and occupational diseases*. 1983, (7): 55–56 (in Russian).
2. Kats B.M., Dlubovskii R.M., Shevchenko V.N. Gas sensors indicating filters. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2006, (3): 89–94 (in Russian).
3. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S., Shachenkova L.N. Indicator materials based on fibrous ion exchangers for visualizing of the sorption resource of the chemical air cleaning filters. *Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser.* 2020, **56** (2): 143–149 (in Russian). doi: 10.29235/1561-8331-2020-56-2-143-149
4. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.M., Naumchak V.A. Composition for impregnating filter material. Patent UA94660, IPC B01D 39/00, no u201405985, 25.11.2014 (in Ukrainian).
5. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.M., Berezovska T.I. Composition for impregnating filter material. Patent UA 100677, IPC B01D 39/00, no u201413733, 10.08.2015 (in Ukrainian).
6. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.M., Berezovska T.I. Composition for impregnating filter material. Patent UA 112848, IPC B01D 39/00, no a201305812, 10.11.2016. (in Ukrainian).
7. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects. *Russ. Chem. Rev.* 2001, **70**(5): 357–372. doi: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636
8. Dolomatov M.Yu., Jarmuhametova G.U., Dolomatova L.A. The interaction of color and physico-chemical properties of hydrocarbon systems in colorimetric systems RGB and XYZ. *Applied Physics*. 2008, (4): 43–48 (in Russian).
9. Monogarova O.V., Oskolok K.V., Apyari V.V. Colorimetry in chemical analysis. *J. Analyt. Chem.* 2018, **73**(11): 1076–1084. doi: 10.1038/166623a0
10. Chebotaryov A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Efimova I.S. The trends analysis of chemical chromaticity method evolution (review). *Methods Objects Chem. Anal.* 2014; **9**(1): 4–11. doi: 10.17721/moca. 2014, 4–11 (in Russian).
11. Chernousova O.V., Rudakov O.B. Digital images in analytical chemistry for quantitative and qualitative analysis. *Chemistry, physics and mechanics of materials*. 2019; (2): 55–125 (in Russian).
12. Pimenov S.D., Sizov A.I., Mzokov G.V., Stroi-televa A.D. Method for determining the whiteness of cellulosic materials using a scanner. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj lesotekhnicheskoy akademii*. 2020. N 232: 169–180 (in Russian).
13. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.M. The method of impregnation of the filter material. Patent UA147596, IPC B01D 39/00, no u20200634. 27.05.2021 (in Ukrainian).
14. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E. Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorption SO₂ Chemisorption by Fibrous Materials. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2014, 19(3): 20 (in Russian) doi: 10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356.
15. Processing of JPEG photos online. Available at <https://www.imgonline.com.ua>
16. Schults E.V., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Digital colorimetry: analytical possibilities and prospects of use. *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2019, 74(2): 55–62 (in Russian).
17. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E. Water role in the gases chemisorption processes by sorption-active materials. *Visn.*

- Odes. nac. univ., Him.* 2021, **26**(3): 6–28 (in Ukrainian).
doi: 10.18524/2304-0947.2021.3 (79).240717
18. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Zakharenko Y.S., Abramova N.N., Mikhaylova T.V., Barbalat D. O. Effect of Modifying Additives on Chemosorption of Sulfur (IV) Oxide by Fibrous Material Impregnated with Polyethylenepolyamine. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2020, **25**(4): 56–73 (in Russian).
doi: 10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927
 19. Sabnis R. W. Handbook of acid-base indicators. Boca Raton: CRC Press, 2008. 416.
 20. Zevackiy U.E., Samoylov D.V., Ruzanov D.O. Assessment of application field of photoemissive method for determination of pK_a values for organic compounds. *Bull. Saint Petersburg State Inst. Technol.* 2010, (9): 54–59 (in Russian).
 21. Snigur D.V. The use of tristimulus colorimetry functions in the study of the acid-base equilibria in solutions of organic compounds. Thesis of Ph.D dissertation, 25.00.02. Uzhgorod, 2017. 140 (in Ukrainian).
 22. Naseem K., Farooqi Z.H., Begum R., Irfan A. Removal of congo red dye from aqueous medium by its catalytic reduction using sodium borohydride in the presence of various inorganic nano-catalysts: A review. *J Clean Prod.* 2018, **187**: 296–307.
doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.209.
 23. Aragoni M.C., Arca M., Crisponi G., Nurchi V.M., Silvagni R. Characterization of the ionization and spectral properties of sulfonephthalein indicators. Correlation with substituent effects and structural features. Part II. *Talanta.* 1995; **42**(8): 1157–1163. doi: 10.1016/0039-9140(95)01559-t
 24. Shokrollahi A., Gohari M., Ebrahimi F. Determination of Acidity Constants of p-Rosolic acid and Bromoxyleneol Blue by Solution Scanometric Method. *Analyt. Bionalyt. Chem. Res.* 2018; **5**(1): 67-79. doi: 10.22036/ABCR.2017.89026.1153
 25. Liu W., Hu W., Liu J. Study on the photoreductive decolorization of azo dyes by sulfite aqua. *AIP Conf. Proc.* 2017. **1794**(1): 050006-1 – 050006-8.
doi: 10.1063/1.4971952
 26. Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gel'mbol'dt V.O. Features of interaction in the sulfur(IV) oxide-hexamethylenetetramine-water system: A first example of identification of the product with a sulfur-carbon bond. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. **81**(3): 620. doi: 10.1134/S1070363211030352

Стаття надійшла 17.11.2021

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ СУЛЬФОБУТИЛОВИЙ ЕТЕР- β -ЦИКЛОДЕКСТРИН – ІОННА РІДИНА

Л. В. Кобріна^{1*}, В. В. Бойко¹, Г. Є. Глієва¹, С. В. Рябов¹, С. П. Рогальський², К. В. Янова³

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України;
Харківське шосе, 48, Київ, 02160

² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України;
вул. Мурманська 1, Київ 02660

³ Український державний хіміко-технологічного університету (ДВНЗ);
просп. Гагаріна, 8, Дніпро 49000, Дніпропетровська область

*Email: kobrina.larisa@gmail.com

У статті за допомогою низки методів досліджено комплекс включення іонної рідини (ІР) та сульфобутилового етер- β -циклодекстрину (СБ- β -ЦД). Методом Хігучі і Коннора було визначено константу стійкості комплексу СБ- β -ЦД з ІР ($K = 72,4 \text{ M}^{-1}$). Із використанням методу пластинки Вільгельмі зафіксовано зростання поверхневого натягу розчинів із різним вмістом СБ- β -ЦД, що може слугувати додатковим свідченням утворення комплексу включення між СБ- β -ЦД та ІР. Аналіз результатів термогравіметричного аналізу (ТГА) для вихідних ІР і СБ- β -ЦД, їхньої механічної суміші і досліджуваної сполуки дає змогу зробити висновок про утворення не класичного комплексу, а асоційованого комплексу включення за типом «гість – господар», який утворюється шляхом входження довгого алкільного ланцюга ІР у гідрофобну порожнину СБ- β -ЦД.

Ключові слова: іонна рідина, β -циклодекстрин, комплекс включення.

ВСТУП. В останні роки з'явилася помітна кількість публікацій, присвячених дослідженню іонних рідин (ІР) як біоцидів нового типу, які мають широкий спектр антимікробної активності проти грам-позитивних і грам-негативних бактерій, грибів, водоростей, а також як біоплівки [1–4]. Позитивно заряджені органічні катіони таких сполук здатні легко проходити крізь клітинні мембрани мікроорганізмів і руйнувати їх, цьому також сприяє наявність

довгих лінійних вуглеводневих замісників [2, 3]. Встановлено [5], що збільшення довжини вуглеводневого радикалу в катіоні імідазолію суттєво посилює антимікробну активність ІР, яка є максимальною для замісників C_{12} – C_{14} . Іонні рідини становлять великий інтерес як потенційні біоцидні добавки до різних побутових та промислових матеріалів [1–3].

Як відомо, циклодекстрини широко застосовують у різних галузях хімії, зокрема в

супрамолекулярній хімії, тонкому органічному синтезі, аналітичній хімії і в багатьох інших галузях. Підвищений інтерес до циклодекстринів зумовлений передусім здатністю за рахунок внутрішньої гідрофобної порожнини утворювати численні комплекси включення з різноманітними молекулами-«гостями». Серед інших переваг циклодекстринів слід відзначити нетоксичність, біодеградабельність і невисоку вартість [4]. Нативний β -ЦД обмежено розчиняється у воді, проте цей недолік можна подолати способом хімічної модифікації цього олігосахариду: приєднання певних функціональних груп змінює властивості поверхні цього макроциклу, зокрема підвищує розчинність у воді. У цьому плані особливої уваги заслуговує вивчення комплексів включення ІР із похідним циклодекстрину – натрієвою сіллю сульфобутилового етеру β -циклодекстрину (СБ- β -ЦД).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Об'єкти дослідження:

іонна рідина (ІР) – додецилпіридиній тетрафторборат ($\text{PyrC}_{12}\text{-BF}_4$), молекулярної маси 335,2 г/моль (рис. 1),

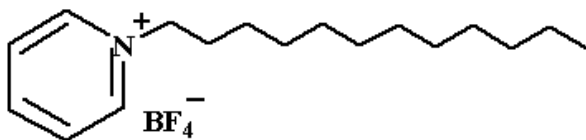


Рис. 1. Структурна формула іонної рідини

Натрієва сіль сульфобутилового етеру β -циклодекстрину (СБ- β -ЦД) фірми Cysco-Lab Ltd., молекулярної маси 1293,2 г/моль, $D_s=6,5$ (рис. 2)

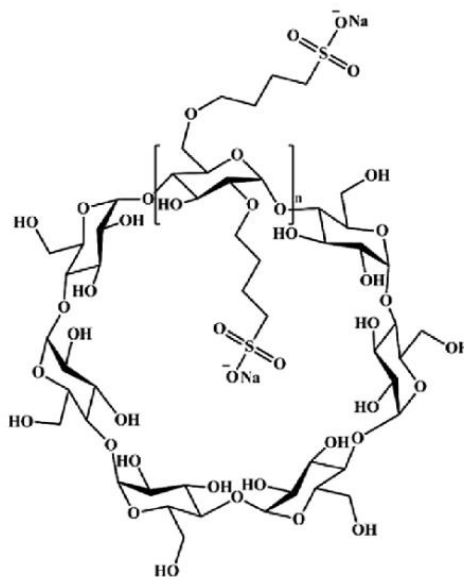


Рис. 2. Схематична будова СБ- β -ЦД

Для синтезу ІР використовували наступні реактиви: піридин (99,5%, Lach:ner), 1-хлордодекан (97%, Sigma-Aldrich), тетрафторборатна кислота (48%-й водний розчин, Sigma-Aldrich), гексан, етилацетат, метиленхлорид, сульфат натрію («Синбіас», Україна).

Будову синтезованої іонної рідини аналізували методом спектроскопії ядерного магнітного резонансу на приладі Varian Gemini-2000 (400 MHz).

Іонну рідину синтезували за схемою, наведеною на рис. 3. Суміш піридину (20 г, 0,25 моль) і 1-хлордодекану (60 г, 0,3 моль) нагрівали до 140 °С і перемішували впродовж 24 год. Після охолодження отримували твердий продукт – 1-додецилпіридиній хлорид, який очищували перекристалізацією із суміші гексан-етилацетат (2:1 об.).

40 г (0,14 моль) 1-додецилпіридиній хлориду розчиняли в 300 мл води, додавали 30 мл водного розчину HBF_4 і перемішували 4 год за кімнатної температури. Утво-

рений водонерозчинний продукт екстрагували метиленхлоридом (200 мл). Розчин сушили над сульфатом натрію. Метиленхлорид відганяли, залишки розчинника видаляли у вакуумі 15 мбар за 70 °С упродовж 8 год. Отримували аморфну сполуку білого кольору $\text{PyrC}_{12}\text{-BF}_4$. Температура топлення: 68–69 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-D_6): δ = 0.84 (т, J = 6.9 Гц, 3H, CH_3), 1.24 (м, 18H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9$), 1.9 (м, 2H, NCH_2CH_2), 4.6 (т, J = 7.4 Гц, 2H, NCH_2), 8.2 (т, J = 7.0 Гц, 2H, $\text{C}_3\text{-H}$, $\text{C}_5\text{-H}$), 8.6 (т, J = 7.75 Гц, 1H, $\text{C}_4\text{-H}$), 9.2 (д, J = 5.8 Гц, 2H, $\text{C}_2\text{-H}$, $\text{C}_6\text{-H}$).

^{19}F ЯМР (188 МГц, DMSO-D_6): δ = - 148.8 (с, 4F, BF_4)

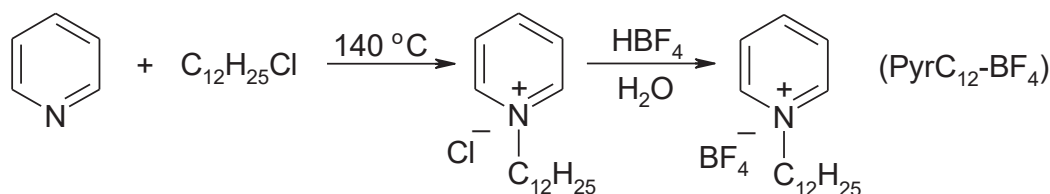


Рис. 3. Синтез іонної рідини $\text{PyrC}_{12}\text{-BF}_4$

Властивості вихідних сполук, їхньої механічної суміші 1:1 та отриманого комплексу включення вивчали методами:

- *УФ-спектроскопії* на спектрофотометрі Shimadzu UV-2401 PC (Японія) у діапазоні частот 190–800 нм,

- *методом пластинки Вільгельмі* [7]. Поверхневий натяг (ПН) визначали за температури 20 °С. При вимірюванні користувалися тонкою платиновою пластинкою і тефловим стаканчиком. Розчини готували в бідистильованій воді, поверхневий натяг якої (72,75 мН/м) перевіряли за довідниковими даними [8, 9]. Необхідні концентрації сполук для дослідження готували способом послідовного розведення. Величину поверхневого натягу розчинів отримували, обчислюючи середнє значення 4–5 вимірювань. Похибка методу становить 0,1 мН/м для рівня довірчої ймовірності 0,95:

- *методом термогравіметричного аналізу (ТГА)*. Дослідження проводили на аналізаторі TA Instruments TGA Q-50 (США).

- *методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК)*. Теплофізичні характеристики зразків досліджували на диференційному сканувальному калориметрі TA Instruments DSC Q2000 (США). Аналіз проводили в температурному інтервалі 20–200 °С при нагріванні зі швидкістю 10 °С/хв.

- *методом мас-спектрометрії*. Дослідження проводили на мас-спектрометрі MX-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1–4000. Перед проведенням досліджень зразки вакуумували впродовж 30 хвилин за температури (25 ± 1) °С безпосередньо у вічку мас-спектрометра. Відкачування піролітичної комірки, підключеної до аналізатора спектрометра, проводили до тиску $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па через вакуумний вентиль та джерело іонів мас-спектрометра. Всі з'єднувальні комунікації, включаючи вакуумний вентиль, прогрівали до температури, яка запобігає конденсації на них продуктів піролізу. Зразки нагрівали до 400 °С

із програмованою швидкістю нагрівання $(6 \pm 1)^\circ\text{C}/\text{хв}$. Точність визначення температури зразка – $(\pm 1)^\circ\text{C}$. Для зменшення інерційності піроліз досліджуваних зразків проводили в тонко-стінних ампулах із безперервним відкачуванням газоподібних продуктів.

Оброблення мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження проводили за спеціально розробленою комп'ютерною програмою «Mass-spectrometry by Insoftus 2004 v1.01», яка дає змогу реєструвати інтенсивність кожного леткого компонента за інтегральною площею під відповідним піком. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції (загальний іонний струм ЗІС (J)). Інтенсивність виділення летких продуктів (іонних фрагментів) (I) відображали в умовних одиницях.

Дослідження процесу сольобілізації ІР у присутності СБ- β -ЦД

Сольобілізацію ІР у присутності СБ- β -ЦД вивчали з використанням методу УФ-спектроскопії. Фазову розчинність ІР у присутності СБ- β -ЦД визначали методом Хігучі і Коннора. У колбах готували 0,5, 1,0 та 2,0% водні розчини СБ- β -ЦД і додавали в кожен колбу триразовий надлишок ІР (0,18 г або 0,0009 моль). Колби струшували за кімнатної температури протягом доби; осад, що залишився, відфільтровували. Після чого вимірювали оптичну густину за довжини хвилі 259 нм і розраховували концентрацію ІР у розчині з рівняння побудованої калібрувальної прямої.

На основі даних УФ-спектроскопії побудовано криву залежності концентрації ІР від концентрації СБ- β -ЦД у розчині (рис. 3).

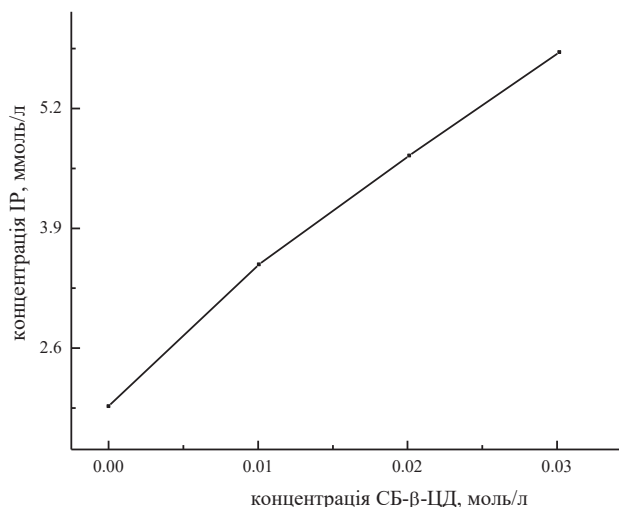


Рис. 3. Розчинність ІР у присутності СБ- β -ЦД

Лінійна залежність розчинності (A_{L-min}) вказує на стехіометричний склад комплексу ІР: СБ- β -ЦД. Константу стійкості досліджуваного комплексу обчислювали за формулою:

$$K = \frac{tg\alpha}{S(1 - tg\alpha)},$$

де K – константа стійкості комплексу;

S – початкова концентрація сольобілізату, визначена фотометрично для ІР;

$tg\alpha$ – кут нахилу прямої.

Константа стійкості (K) комплексу СБ- β -ЦД з ІР становить $K = 72,4 \text{ M}^{-1}$. Визначена K свідчить про досить високу стійкість комплексу (порівняно з відомими ІР, в яких значення K варіюється: від 0 M^{-1} ($C_4\text{dmimBF}_4$), для $C_4\text{mimBF}_4$ воно складає $32,2 \text{ M}^{-1}$, а для $C_4\text{mimCl}$ $K = 8,16 \text{ M}^{-1}$ [6]).

Дослідження комплексоутворення на основі ІР та СБ- β -ЦД методом пластинки Вільгельмі

Одним із традиційних способів вивчення поверхнево-активних властивостей різних сполук, у т. ч. олігомерів, є метод пластинки

Вільгельмі [7]. Згідно цього методу були побудовані криві концентраційної залежності поверхневого натягу водних розчинів із різним вмістом СБ- β -ЦД та ІР. Як відомо, ІР із довгими алкільними ланцюгами у водному середовищі проявляють поверхнево-активні властивості [10]. Переважна більшість ІР є амфіфільними речовинами з гідрофільними й ліпофільними молекулярними фрагментами, які визначають їхню поверхневу активність і роблять здатними до самоорганізації в індивідуальному стані і в розчинах. Такі властивості мають солі діалкілімідазолію, діалкілпіридинію, які належать до найпоширеніших ІР. При додаванні води

до ІР сітка іонних зв'язків перебудовується і зростає роль взаємодії полярних груп ІР із молекулами води. У розведених розчинах утворюються міцели. Добре відомо, що при взаємодії β -ЦД з ІР утворюються комплекси включення завдяки розташуванню алкільного ланцюга ІР у гідрофобній порожнині β -ЦД. На рис. 4 наведено криві поверхневого натягу розчинів ІР залежно від концентрації СБ- β -ЦД в розчині. Як видно, зі збільшенням мольного співвідношення СБ- β -ЦД до ІР (від 1 до 9) значення поверхневого натягу (ПН) розчинів збільшуються. Вихідний СБ- β -ЦД не є поверхнево-активною речовиною, його ПН становить 71,82 мН/м.

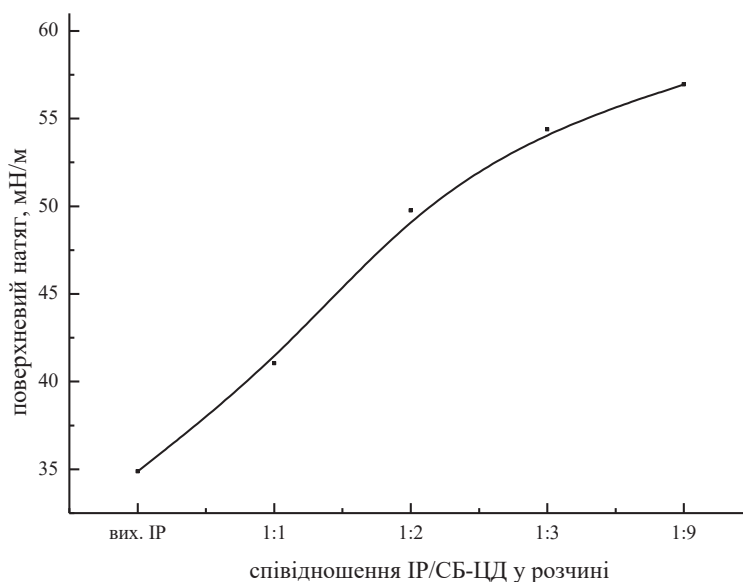


Рис. 4. Залежність ізотерми поверхневого натягу розчинів ІР від концентрації СБ- β -ЦД у водному розчині

Отже, на нашу думку, зростання значень поверхневого натягу розчинів може бути свідченням утворення комплексу включення між СБ- β -ЦД та ІР.

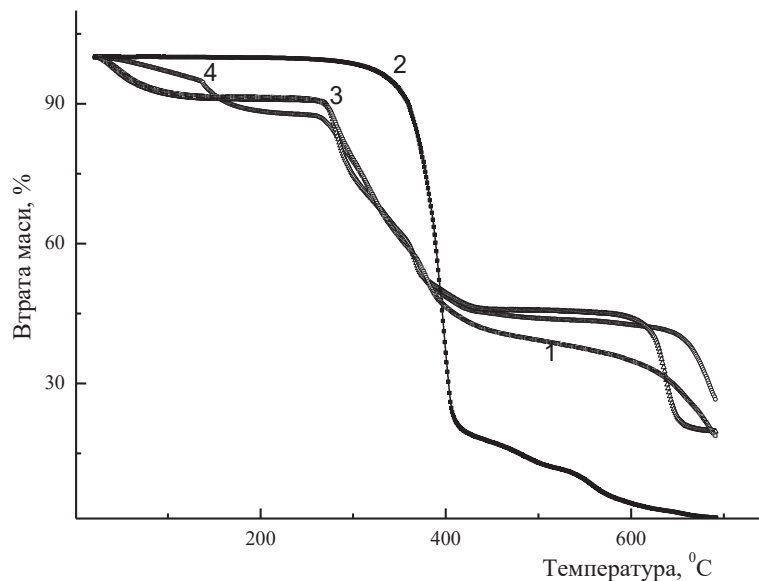
Дослідження комплексу включення на основі ІР та СБ- β -ЦД методами ДСК і ТГА

Одержаний зразок сполуки було висушено за температури 60°C та досліджено методами термогравіметричного аналізу

(ТГА) та диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК). Для порівняння було досліджено вихідні СБ- β -ЦД та ІР, а також їхня механічна суміш у співвідношенні 1:1.

Аналіз результатів ТГА для вихідних ІР

і СБ- β -ЦД, механічної суміші і досліджуваної сполуки дає змогу зробити висновок про утворення асоційованого комплексу включення по типу «гість – господар» (рис. 5).



- 1 – вихідний СБ- β -ЦД;
- 2 – ІР;
- 3 – механічна суміш;
- 4 – комплекс включення ІР-СБ- β -ЦД.

Рис. 5. Термограми втрати маси зразків

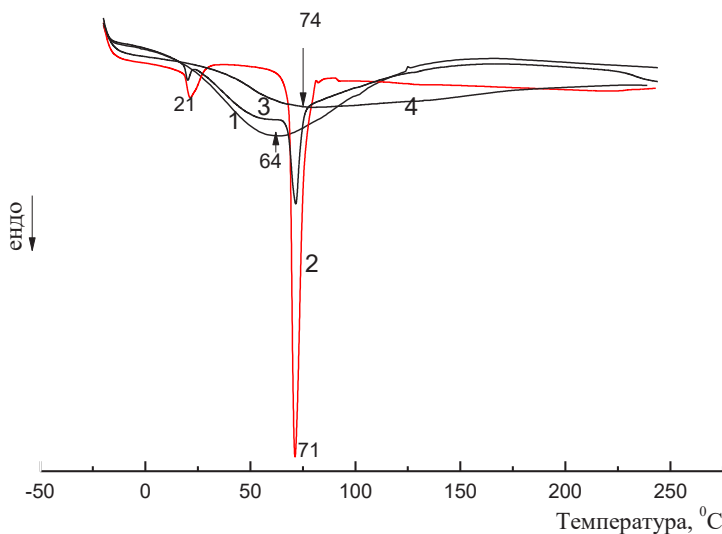
Відомо, що β -ЦД можна розглядати як кристалогідрат, де частина молекул води міститься у внутрішній порожнині β -ЦД, а інша частина – в просторі між макроциклами [11]. Втрата ваги вихідного СБ- β -ЦД при $T = 70^\circ\text{C}$ пов'язана з виділенням води і становить близько 13 мас.%. При утворенні комплексу включення частина молекул води в порожнині СБ- β -ЦД заміщується молекулами-«гостями», тому для комплексу втрата ваги становить лише 5 мас.%,

тоді як для механічної суміші – 10 мас.% (рис. 5).

Результати ДСК-дослідження вихідних компонентів, механічної суміші ІР-СБ- β -ЦД 1:1 і отриманої бінарної сполуки, представлені на рис. 6, підтверджують утворення комплексу включення між ІР та СБ- β -ЦД. Коли молекула-«гість» входить у порожнину β -ЦД, її теплофізичні характеристики змінюються. Так, на термограмі нагрівання вихідної ІР (рис. 6, крива 2) можна побачи-

ти два ендотермічних піки плавлення при 21 і 71 °С. На ДСК-кривій вихідного СБ- β -ЦД (рис. 6, крива 1) спостерігається ендотермічний пік за 64 °С, зумовлений виділенням фізично зв'язаної води з β -ЦД. На термограмі механічної суміші 1:1 (рис. 6, крива 3) реєструються характерні піки як для ІР (ендо-

термічні піки плавлення за 20 і 71 °С), так і для вихідного СБ- β -ЦД – (невеличке плече за 60 °С). Водночас на термограмі нагрівання отриманої бінарної сполуки фіксується лише один ендопік в області 74 °С, що підтверджує утворення нової «системи» взаємодії речовин – комплексу включення.



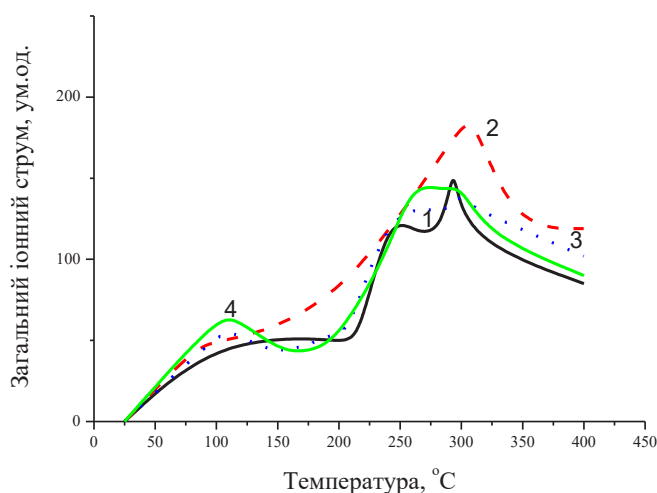
- 1 – вихідний СБ- β -ЦД;
- 2 – ІР;
- 3 – механічна суміш;
- 4 – асоційований комплекс включення ІР-СБ- β -ЦД.

Рис. 6. Термограми нагрівання зразків

Дослідження комплексу включення на основі ІР та СБ- β -ЦД методом піролітичної мас-спектрометрії

Дослідження комплексу включення на основі ІР та СБ- β -ЦД проводили також методом піролітичної мас-спектрометрії. Метод піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) є досить інформативним, його широко використовують для характеристики складних органічних об'єктів, у тому числі

комплексів включення β -циклодекстрину та його похідних із різними органічними сполуками-«гостями» [12–22]. Метою цього дослідження методом ПМС було встановлення структурних особливостей комплексу включення ІР: СБ- β -ЦД. На рис. 7 наведено термограми СБ- β -ЦД (крива 1), ІР (крива 2), їхньої механічної суміші (крива 3) та комплексу (крива 4), а в табл. 1 – загальні параметри піролізу досліджуваних зразків.



- 1 – СБ- β -ЦД;
 2 – ІР;
 3 – зразок 1 (механічна суміш 1:1);
 4 – зразок 2 (комплекс 1:1).

Рис. 7. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразків

За підвищення температури до 100 °С загальний іонний струм летких продуктів термодеструкції вихідного СБ- β -ЦД зростає до 50 ум.од. і залишається в межах (50 $\pm$ 3) ум.од. до температури 225 °С (рис. 7,

крива 1). Далі на термограмі СБ- β -ЦД спостерігаємо два вузьких піки терморозкладання: в області температур 225–275 °С із максимумом за 240 °С і показником ЗІС $J=129$ ум.од. та в діапазоні 275–325 °С із максимумом за 295 °С і показником ЗІС $J=149$ ум.од. (табл. 1).

Мас-спектр СБ- β -ЦД за температури 240 °С складається з 36 летких компонентів, які характерні для β -ЦД та інших його похідних [16, 19, 21], а саме іонні фрагменти з $m/z = 17$ (OH^-); 18 (H_2O); 31 (CH_2OH); 44(CH_3CHO , CH_2CHON); 45(CH_3CHON); 60($\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$); 73 ($\text{HOCSCH}_2\text{CHON}$). Крім того, він налічує іонні фрагменти, що утворюються при руйнуванні сульфобутилової групи СБ- β -ЦД: $m/z = 27$ (C_2H_3); 28 (C_2H_4); 29 (C_2H_5); 39 (C_3H_3); 41 (C_3H_5); 42 (C_3H_6); 43 (C_3H_7); 44 (C_3H_8); 54 (C_4H_6); 55 (C_4H_7); 57 (C_4H_9); 69 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$); 70 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$); 71 ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$) та ін. (табл. 1). А за температури 295 °С у мас-спектрі реєструють також такі леткі компоненти, як O_2 ($m/z = 32$); HS ($m/z = 33$); H_2S ($m/z = 34$) (табл. 2). Причому останні входять до числа 10-ти іонних фрагментів, що мають найбільшу питому інтенсивність (табл. 3).

Таблиця 1

Температура розкладання (T), загальний іонний струм (J) та кількість іонних фрагментів (K) за піролізу СБ- β -ЦД, ІР, суміші СБ- β -ЦД з ІР (1:1) та комплексу СБ- β -ЦД з ІР (1:1)

Об'єкт дослідження	Температура (T), °С	Загальний іонний струм (J), ум. од.	Кількість іонних фрагментів, (K) од.
СБ- β -ЦД	100	52	6
	240	129	36
	295	149	35
ІР	100	48	17
	310	188	97
	400	119	31

Продовження таблиці 1

Об'єкт дослідження	Температура (Т), °С	Загальний іонний струм (J), ум. од.	Кількість іонних фрагментів, (К) од.
Суміш СБ-β-ЦД з ІР (1:1)	100	53	17
	240	128	80
	300	138	57
Комплекс СБ-β-ЦД з ІР (1:1)	100	64	5
	260	148	83
	300	146	61

Як видно з термограми іонної рідини (рис. 7, крива 2), до 200 °С ця сполука повільно деструктує, показник загального іонного струму за цієї температури становить 68 ум.од. Далі загальний іонний струм виділення летких компонентів термодеструкції ІР різко зростає, збільшуючись у 2,8 рази за 310 °С (J=188 ум.од.) з утворенням 97 іонних фрагментів (табл. 1), що може свідчити про значну термодеструк-

цію молекул ІР, яка відбувається в інтервалі температур 200–340 °С. Але повністю ця сполука не розкладається. Так, за 340 °С показник загального іонного струму (ЗІС) становить 119 ум.од. і залишається таким до 400 °С (табл. 1). Найбільшу питому інтенсивність у мас-спектрі ІР за 310 °С має леткий з $m/z = 79$, який можна ідентифікувати як піридин (табл. 2, табл. 3).

Таблиця 2

Імовірний склад іонних фрагментів та інтенсивність їхнього виділення (I) у мас-спектрах за піролізу СБ-β-ЦД, іонної рідини, суміші СБ-β-ЦД з іонною рідиною (1:1) та комплексу СБ-β-ЦД з іонною рідиною (1:1)

m/z	Іонний фрагмент	Питома інтенсивність ($I \times 10^4$), ум.од						
		СБ-β-ЦД		ІР	Суміш СБ-β-ЦД з ІР (1:1) (зразок 1)		Комплекс СБ-β-ЦД з ІР (1:1) (зразок 2)	
		240 °С	295 °С	310 °С	240 °С	300 °С	260 °С	300 °С
1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	CH ₃ ⁺	0,07	0,02	0,12	0,18	0,03	0,38	0,09
16	CH ₄ ⁺	0,04	0,11	-	0,08	0,13	0,21	0,18
17	OH ⁺	0,57	2,74	0,27	1,32	2,24	2,30	3,03
18	H ₂ O ⁺	2,81	8,06	1,37	7,10	8,90	7,59	11,65
20	HF	-	-	1,38	1,11	0,23	0,07	0,10
26	CN	-	-	1,00	0,23	0,08	0,30	0,20

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
27	C_2H_3 , CHN	0,13	0,12	2,05	0,45	0,24	0,76	0,32
28	CO, C_2H_4 , CH_2N	0,29	0,25	1,92	0,73	0,58	1,66	0,64
29	C_2H_5 , CHO, CH_3N	0,26	1,00	2,78	0,89	0,47	1,73	0,11
30	C_2H_6 , CH_4N	-	-	0,52	0,23	-	0,33	-
31	CH_2OH	0,16	0,05	-	0,50	0,06	1,33	0,07
32	O_2	-	0,43	-	0,21	0,72	0,39	0,86
33	HS	-	0,34	-	-	0,61	-	0,89
34	H_2S	-	1,12	-	-	1,78	-	4,24
38	C_2N	-	-	0,47	0,12	0,02	0,13	0,07
39	C_3H_3 , C_2HN	0,11	0,14	3,04	0,62	0,36	0,91	0,50
40	C_2H_2N	-	-	0,59	0,13	0,03	0,28	0,02
41	C_3H_5 , C_2H_3N	0,31	0,25	7,41	1,20	0,63	1,34	0,46
42	C_3H_6 , C_2H_4N	0,46	0,12	3,60	1,24	0,42	2,40	0,26
43	C_3H_7 , CH_2CHO , C_2H_5N	0,38	0,22	8,97	1,93	0,92	2,74	0,42
44	C_3H_8 , CO_2 , CH_3CHO , CH_2CHOH , C_2H_6N	0,96	0,98	0,64	2,16	1,76	3,97	2,52
45	COOH, CH_3CHOH	0,09	0,05	-	0,16	0,12	0,60	0,31
48	C_4	-	-	0,60	-	0,10	0,07	-
49	C_4H	-	-	2,48	-	-	-	0,01
50	C_4H_2	-	-	1,38	0,26	0,03	0,20	0,08
51	C_4H_3	-	-	3,01	0,54	0,10	0,41	0,16
52	C_4H_4	-	-	6,21	1,54	-	0,84	0,06
53	C_4H_5	-	-	1,36	0,31	0,16	0,35	0,26
54	C_4H_6	0,29	0,11	0,64	0,67	0,37	1,43	0,37
55	C_4H_7 , C_3H_5N	0,20	0,14	4,88	1,00	0,54	1,26	0,37
56	C_3H_6N	-	-	5,23	0,66	0,38	0,85	0,22
57	C_4H_9 , C_3H_7N	0,39	0,07	6,75	1,17	0,69	1,84	0,27
58	C_3H_8N	-	-	0,36	0,05	0,10	0,23	0,27

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	0,47	0,09	-	0,49	0,20	2,16	0,37
64	$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}, \text{C}_5\text{H}_4$	-	-	-	-	0,35	0,15	0,03
65	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}, \text{C}_5\text{H}_5$	-	-	0,16	-	-	-	-
66	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}, \text{C}_5\text{H}_6$	-	-	0,14	-	-	-	-
67	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}, \text{C}_5\text{H}_7$	-	-	0,61	0,15	0,11	0,13	0,03
68	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}, \text{C}_5\text{H}_8$	-	-	0,70	0,18	0,10	0,30	0,02
69	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O},$ $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}, \text{C}_5\text{H}_9$	0,20	-	2,85	0,60	0,42	1,06	0,24
70	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O},$ $\text{C}_4\text{H}_8\text{N},$ C_5H_{10}	0,14	-	3,77	0,57	0,29	0,90	0,18
71	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O},$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{N},$ C_5H_{11}	0,15	-	3,08	0,63	0,39	0,88	0,17
72	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N},$ C_5H_{12}	-	-	0,23	0,12	-	0,36	-
73	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	0,33	0,07	-	0,30	0,13	0,09	0,14
74	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	0,04	-	-	0,08	-	0,28	-
75	C_6H_3	-	-	0,17	-	-	-	-
76	C_6H_4	-	-	0,12	-	-	-	-
77	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}, \text{C}_6\text{H}_5$	-	-	0,16	-	-	-	0,03
78	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}, \text{C}_6\text{H}_6$	-	-	1,57	0,24	-	0,19	0,03
79	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{C}_6\text{H}_7$	-	-	12,19	2,05	0,04	1,02	-
80	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}, \text{C}_6\text{H}_8\text{SO}_3$	-	-	1,21	0,33	-	-	-
81	$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}, \text{C}_6\text{H}_9$	-	-	0,43	0,20	0,05	0,22	0,03
82	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}, \text{C}_6\text{H}_{10}$	-	-	0,54	0,18	0,05	0,21	0,03
83	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}, \text{C}_6\text{H}_{11}$	-	-	1,98	0,29	0,28	0,35	0,15
84	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O},$ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}, \text{C}_6\text{H}_{12}$	-	0,13	1,95	0,30	0,38	0,43	0,61
85	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}, \text{C}_6\text{H}_{13}$	-	-	2,35	0,38	0,29	0,30	0,26
86	C_6H_{14}	-	-	0,23	-	-	0,05	0,09
91	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}, \text{C}_7\text{H}_7$	-	-	0,12	-	0,02	0,01	0,10
92	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}, \text{C}_7\text{H}_8$	-	-	0,22	-	-	-	-
93	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{C}_7\text{H}_9$	-	-	0,47	0,11	0,01	-	-

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
94	C_6H_8N, C_7H_{10}	-	-	0,24	0,12	-	-	-
95	C_6H_9N, C_7H_{11}	-	-	0,20	0,28	-	0,30	-
96	$C_6H_{10}N, C_7H_{12}$	-	-	0,27	0,18	-	0,22	-
97	$C_6H_{11}N, C_7H_{13}$	-	-	1,07	0,46	0,29	0,57	0,28
98	$C_6H_{12}N, C_7H_{14}$	0,18	-	1,07	0,36	0,13	0,56	0,07
99	$C_6H_{13}N, C_7H_{15}$	-	-	0,37	0,08	-	0,12	-
106	C_7H_8N, C_8H_{10}	-	-	0,55	0,04	-	0,02	-
107	C_7H_9N, C_8H_{11}	-	-	1,26	-	-	-	-
108	$C_7H_{10}N, C_8H_{12}$	-	-	0,15	-	-	-	-
111	$C_7H_{13}N, C_8H_{15}$	-	-	0,46	0,09	0,06	0,19	-
112	$C_7H_{14}N, C_8H_{16}$	-	-	0,63	0,03	-	0,10	0,03
113	$C_7H_{15}N, C_8H_{17}$	-	-	0,32	-	-	0,16	-
118	C_8H_8N, C_9H_{10}	-	-	0,19	-	-	-	-
120	$C_8H_{10}N, C_9H_{12}$	-	-	0,76	-	-	-	-
126	$C_8H_{16}N, C_9H_{18}$	-	-	0,31	0,29	-	0,59	0,01
127	$C_8H_{17}N, C_9H_{19}$	-	-	0,23	-	-	-	-
129	$C_8H_{19}N, C_9H_{20}$	-	-	0,19	0,14	-	0,04	-
149	$C_6H_{13}O_4$	0,10	0,14	-	0,15	0,09	0,13	0,14
155	$C_{11}H_{23}$	-	-	0,19	0,03	-	-	-
156	$C_{11}H_{24}$	-	-	0,55	0,40	-	-	-
168	$C_{12}H_{24}$	-	-	0,45	-	-	-	-
170	$C_{12}H_{26}$	-	-	0,63	-	-	-	-
232	$C_{11}H_{21}-C_5H_5N$	-	-	0,15	-	-	-	-
246	$C_{12}H_{23}-C_5H_5N$	-	-	3,13	-	-	-	-
247	$C_{12}H_{24}-C_5H_5N$	-	-	1,22	1,61	-	-	-
248	$C_{12}H_{25}-C_5H_5N$	-	-	1,25	0,58	-	-	-

У мас-спектрі ІР є всі леткі продукти з масовими числами, які характерні для піридину ($m/z = 79, 52, 51, 50, 78, 39, 53, 49, 38, 80$) [23]. До десяти летких продуктів із найбільшою питомою інтенсивністю входить також частина молекули ІР без угруповання BF_4^- , а саме іонні фрагменти (ІФ) із $m/z = 246$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) (табл. 2, табл. 3). У мас-спектрі за цієї температури реєстру-

ють фрагменти з $m/z = 232$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{21}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); 247 ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); 248 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), а також леткий компонент із $m/z = 20$, який можна ідентифікувати як фтористий гідроген (HF). Остання сполука входить до летких продуктів із найбільшою питомою інтенсивністю досліджуваної ІР за температури 400 °C (табл. 3).

Таблиця 3

Перелік найінтенсивніших іонних фрагментів у мас-спектрах СБ-β-ЦД, ІР та суміші й комплексу СБ-β-ЦД з ІР (1:1)

Склад зразків	Масове число (m/z) / Питома інтенсивність ($I \times 10^4$), ум. од.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
СБ-β-ЦД										
240 °C	18/ 2,81	44 / 0,96	17/ 0,57	60/ 0,47	42 / 0,46	57 / 0,39	43 / 0,38	73/ 0,33	41 / 0,31	28 / 0,29
295 °C	18/ 8,06	17/ 2,74	34/ 1,12	29/ 1,00	44/ 0,98	32/ 0,43	33/ 0,34	41 / 0,25	28 / 0,25	43 / 0,22
ІР										
310 °C	79 / 12,19	43 / 8,97	41 / 7,41	57 / 6,75	52 / 6,21	56 / 5,23	55 / 4,88	70/ 3,77	42 / 3,60	246 / 3,13
400 °C	43 / 0,59	55 / 0,43	41 / 0,39	57 / 0,38	56 / 0,34	18 / 0,31	20 / 0,29	70/ 0,26	42 / 0,23	69 / 0,22
Суміш СБ-β-ЦД з ІР (1:1)										
240 °C	18/ 7,10	44 / 2,16	79/ 2,05	43/ 1,93	247 / 1,61	52 / 1,54	17/ 1,32	42 / 1,24	41/ 1,20	57/ 1,17
300 °C	18/ 8,90	47 / 2,24	34/ 1,78	44/ 1,76	43 / 0,92	32/ 0,72	57 / 0,69	41 / 0,63	33 / 0,61	28 / 0,58
Комплекс СБ-β-ЦД з ІР (1:1)										
260 °C	18 / 7,59	44 / 3,97	43/ 2,74	42/ 2,40	17 / 2,30	60 / 2,16	57 / 1,84	29 / 1,73	28 / 1,66	54 / 1,43
300 °C	18 / 11,65	34/ 4,24	17 / 3,03	44 / 2,52	33 / 0,89	32/ 0,86	28 / 0,64	84 / 0,61	39 / 0,50	41 / 0,46

Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції суміші СБ- β -ЦД з ІР (1:1) (рис. 7, крива 3) містить три піки термо-розкладання. Невеликий пік спостерігається в області температур 25–150 °С із максимумом за 100 °С, коли утворюються 17 іонних фрагментів із загальним показником іонного струму $J=53$ ум.од. До складу ІФ у мас-спектрі суміші за 100 °С входять леткі продукти, які реєструють у мас-спектрах обох сполук ($m/z = 17, 18, 43, 55, 57, 69, 71, 97, 149$). Від 200 °С показник ЗІС стрімко зростає і за 240 °С становить 128 ум.од. У мас-спектрі за цієї температури реєструють 80 іонних фрагментів, утворених переважно за рахунок термодеструкції ІР, у тому числі леткі з $m/z = 18, 20, 44, 79, 43, 247, 52, 17, 42, 41, 57, 248$ та інші, але є й продукти, що належать до спектру СБ- β -ЦД: $m/z = 18, 31, 44, 45, 60, 73$ (табл. 2, 3). Від 240 °С до 320 °С показник ЗІС залишається в межах 128–131 ум.од., але невеликий пік спостерігаємо в межах 290–305 °С із максимумом за 300 °С. За температури 300 °С утворюються 57 летких продуктів із показником ЗІС $J=138$ ум.од. (табл. 1). У мас-спектрі суміші за 300 °С реєструють леткі, що входять до спектрів обох сполук, зокрема й характерні для сульфогрупи СБ- β -ЦД ($m/z = 32, 33, 34$) (табл. 2).

Термограма зразка 2 (рис. 7, крива 4) також налічує три піки терморозкладання. Як і для суміші, перший інтервал термодеструкції лежить у межах температур 25–150 °С із максимумом за 100 °С. Але кількість ІФ, які реєструють у мас-спектрі, більш ніж утричі менша, ніж у суміші (5 проти 17). На 20 °С зсувається у бік вищої температури максимум терморозкладання

на другій стадії (260 °С проти 240 °С). Такі результати можуть підтверджувати факт, що зразок 2 є комплексом включення між СБ- β -ЦД та ІР. Водночас кількість летких продуктів та їхня питома інтенсивність за 260 °С і 300 °С у зразку 2 більша порівняно зі зразком 1. Особливо зростає питома інтенсивність летких продуктів, характерних для СБ- β -ЦД. Наприклад, порівняно з вихідним СБ- β -ЦД цей показник зростає для леткого з $m/z = 31$ у 5 разів; із $m/z = 32$ у 2 рази; з $m/z = 33$ у 2,6 рази; з $m/z = 44$ у 4 рази; з $m/z = 451$ у 7 разів; з $m/z = 60$ у 4,6 рази. Натомість зменшується питома інтенсивність іонних фрагментів, характерних для ІР. Відсутні в мас-спектрі зразка 2 леткі фрагменти з масовими числами понад $m/z = 149$.

ВИСНОВКИ. Таким чином, аналізуючи одержані результати, можна стверджувати, що ІР та СБ- β -ЦД утворюють асоційований комплекс включення шляхом входження довгого алкільного ланцюга ІР у гідрофобну порожнину СБ- β -ЦД й, імовірно, може мати наступний вигляд:

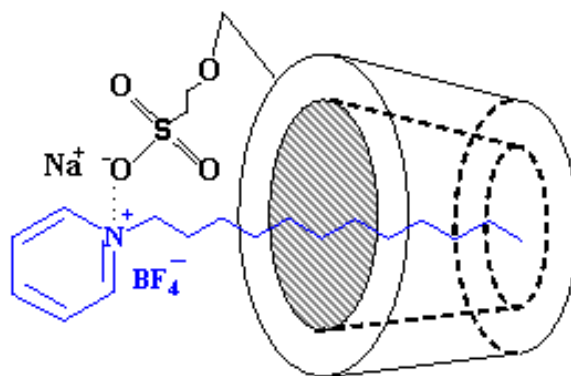


Рис. 8. Схема утворення асоційованого комплексу включення ІР та СБ- β -ЦД

Оскільки зв'язки сульфогрупи з глюкопіранозним циклом β -ЦД послаблюються, це може свідчити про додаткові взаємодії між ІР та СБ- β -ЦД.

Методом Хігучі і Коннора було визначено константу стійкості комплексу СБ- β -ЦД з ІР ($K = 72,4 \text{ M}^{-1}$), яка вказує на утворення доволі стійкої сполуки. Із використанням методу пластинки Вільгельмі зафіксовано зростання поверхневого натягу розчинів із різним вмістом СБ- β -ЦД, що може слугувати додатковим свідченням утворення асоційованого комплексу включення між СБ- β -ЦД та ІР. Аналіз результатів ТГА для вихідних ІР і СБ- β -ЦД, їхньої механічної суміші і досліджуваної сполуки є додатковим фактом, який підтверджує велику імовірність утворення асоційованого комплексу включення типу «гість – господар», тому що втрата фізично зв'язаної води становить 5 мас.%, що вказує на те, що порожнина циклодекстрину зайнята молекулою ІР. Результати ДСК-дослідження також фіксують асоціації між ІР та СБ- β -ЦД, наприклад, на термограмі нагрівання отриманої сполуки фіксуємо лише один ендопік в області 74°C , що підтверджує утворення нової супрамолекулярної системи, а саме асоційованого комплексу включення.



Роботу виконано в рамках Цільової програми наукових досліджень Відділення хімії НАН України «Фундаментальні дослідження за пріоритетними напрямками хімії», державний реєстраційний номер теми 0117U004028.

PECULIARITIES OF COMPLEX FORMATION IN THE SULFOBUTYL ETHER- β -CYCLODEXTRIN - IONIC LIQUID SYSTEM

L. Kobrina^{1*}, V. Boiko¹, H. Hliieva¹, S. Riabov¹, S. Rogalsky², K. Yanova³

¹ *Institute of Macromolecular Chemistry the National Academy of Sciences of Ukraine; Kharkiv highway, 48, Kyiv, 02160*

² *V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry the NAS of Ukraine; street Murmanska 1, Kyiv 02660*

³ *Ukrainian State University of Chemical Technology; ave. Gagarina, 8, Dnipro 49000, Dnipropetrovsk region*

**Email: kobrina.larisa@gmail.com*

The inclusion complexation of sulfobutyl ether- β -cyclodextrin sodium salt (SBECD) - ionic liquid (IL) has been investigated by a series of appropriate methods. The stability constant of the complex of SBECD-IL ($K = 72.4 \text{ m}^{-1}$) was determined by the method of Higuchi and Connors. An increase in the surface tension of solutions with different SBECD's content was recorded by using the method of Wilhelm's plate, which could serve as an additional evidence of the formation of inclusion complex between SBECD and IL. Analysis of the TGA results provided for the initial IL and SBECD, their mechanical mixture and the complex elaborated allows us to conclude that the "guest-host" type complexation is emerged. Differential scanning calorimetry (DSC) data also confirmed the formation of inclusion complex between SBECD and IL. While the guest molecule is incorporated into cyclodextrin cavity, its thermal properties are changed.

So, the loss of physically bonded water in the complex is equal to 5% by weight, indicating the IL's molecule being located in the SBECD's hydrophobic cavity. The thermogram of inclusion complex demonstrates just one endothermic peak at 74 °C. The complex is formed by entering the long alkyl chain of ionic liquid into the hydrophobic cavity of SBECD. Since the bonds of sulfo groups and β -CD's glucopyran cycles become weaker, this may testify an additional interactions between SBECD and IL. With thermogravimetric analysis (TGA) of the original IL and SBECD, their mechanical mixture and the test compound fixed the formation of not a classical complex, but an associated complex of inclusion type "guest-host", which is formed by entering a long alkyl chain IL in the hydrophobic cavity SBECD.

Key words: ionic liquid, sulfobutyl ether- β -cyclodextrin sodium salt, inclusion complex.

ЛІТЕРАТУРА

1. Dias A., Marceneiro S., Braga M., Coelho J., Ferreira A., Simões P., Veiga H., Tomé L., Marucho I., Esperança J., Matias A., Duarte C., Rebelo L., De Sousa H. Phosphonium-based ionic liquids as modifiers for biomedical grade poly(vinyl chloride). *Acta Biomater*, 2012. **3**. pp. 1366–1379.
2. Docherty K., Kulpa C. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chem.*, 2005. **7**. pp. 185–189.
3. Carson L., Chau P., Earle M., Gilea M., Gilmore B., Gorman S., McCann M., Seddon K. Antibiofilm activities of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids. *Green Chem*, 2009. **11**. pp. 492–497.
4. Coleman D., Špulák M., Garcia M. T., N. Gathergood N. Antimicrobial toxicity studies of ionic liquids leading to a 'hit' MRSA selective antibacterial imidazolium salt. *Green Chem.*, 2012. **14**. pp. 1350–1356.
5. Година Д. М., Метелиця Л. О., Пархоменко В. І., Рогальський С. П. Синтез та антимікробна активність водонерозчинних іонних рідин з катіоном 1 алкіл 3 метилімідазолію. *Ukrainica Bioorganica Acta*, 2014. **1**. pp. 18–23.
6. Yifeng He, Qingde Chen, Chao Xu, Jingjing Zhang, and Xinghai Shen Interaction between Ionic Liquids and β -Cyclodextrin: A Discussion of Association Pattern. *J. Phys. Chem. B.*, 2009. **113**. pp. 231–238.
7. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / под. ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.
8. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С., Кулик В. М. [и др.] Простой метод определения поверхностного натяжения и краевых углов смачивания гидкостей. *Коллоид. журнал*, 1970. **32**. С. 620–623.
9. Краткий справочник по химии / под ред. О. Д. Куриленко. Киев: Наукова думка, 1965. 835 с.
10. Смирнова Н. А., Сафонова Е. А. Ионные жидкости как поверхностно-активные вещества. *Журнал физической химии*, 2010. **84** (10). С. 1857–1867.
11. Panova I.G., et al. Structural arrangement of inclusion complexes of β -cyclodextrin with poly(propylene oxide). *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2001. **43**(7): 1228–1236.
12. Бейнон Дж. Мас-спектрометрия и ее применение в органической химии; пер. с англ. М.: Мир, 1964. 701 с.
13. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М. : Химия, 1980. – 280 с.
14. Рябов С. В., Бойко В. В., Бортницький В. І., Дмитрієва Т. В., Осташко В. В., Керча Ю. Ю. Дослідження методом піролітичної мас-спектрометрії комплексів включення між

- діючою речовиною лікарського препарату «німодіпін» та β -циклодекстринами. Журнал органічної та фармацевтичної хімії, 2011. **9** (1). С. 76–80.
15. Рябов С. В., Бойко В. В., Бортницький В. І., Дмитрієва Т. В., Бабич І. В., Керча Ю. Ю. Мас-спектрометричне дослідження комплексу включення β -циклодекстрину з альбуміном. Полімерний журнал, 2012. **34** (3). С. 283–286.
16. Рябов С. В., Бойко В. В., Бортницький В. І., Дмитрієва Т. В., Кобріна Л. В., Осташко В. В., Чарнецька Г. Г., Керча Ю. Ю. Дослідження методом піролітичної мас-спектрометрії комплексів включення β -циклодекстрину з 4-нітрофенолом та 1,5-дихлорпентаном. Полімерний журнал, 2009. **31** (4). С. 294–298.
17. Рябов С. В., Бойко В. В., Бортницький В. І., Дмитрієва Т. В., Кобріна Л. В., Керча Ю. Ю. Мас-спектрометричне дослідження одержаних у водному середовищі комплексів включення сіллірованого похідного β -циклодекстрину з органічними сполуками. Укр. хім. журнал, 2009. **75** (11). С. 58–63.
18. Рябов С. В., Бойко В. В., Бортницький В. І., Дмитрієва Т. В., Осташко В. В., Керча Ю. Ю. Дослідження комплексів включення між β -циклодекстринами та феноксатином методом піролітичної мас-спектрометрії. Полімерний журнал, 2010. **32** (2). С. 105–110.
19. Бабич І. В., Рябов С. В., Бойко В. В., Бортницький В. І., Дмитрієва Т. В., Керча Ю. Ю. Вплив замісників в β -циклодекстрині на стабільність його комплексів включення з феноксатином. Доповіді НАНУ, 2011. **5**. С. 145–149.
20. Бабич І. В., Рябов С. В., Бойко В. В., Бортницький В. І., Дмитрієва Т. В., Керча Ю. Ю. Комплекси включення циклодекстринів з альбуміном. Доповіді НАНУ, 2013. **1**. С. 118–122.
21. Кобріна Л. В., Рябов С. В., Бойко В. В., Сидельников С. І., Бортницький В. І., Бандуріна Д. Ю., Москаленко О. В. Дослідження комплексу включення карбоксиметильованого β -циклодекстрину з феноксатіном. Полімерний журнал, 2019. **41** (3). С. 107–110.
22. Бойко В. В., Кобріна Л. В., Бортницький В. І., Бандуріна Д. Ю., Рябов С. В. Дослідження комплексів включення карбоксиметильованого похідного β -циклодекстрину з лікарськими препаратами біфоназолом і клотримазолом методом піролітичної мас-спектрометрії. Полімерний журнал, 2020. **42** (3). С. 226–235.
23. Сидельников В. Н., Гурьянова Л. В., Уткин В. А., Малахов В. В., Кольчин А. М. Каталог сокращенных масс-спектров. Новосибирск: Наука, 1981. 187 с.

REFERENCES

1. Dias A., Marceneiro S., Braga M., Coelho J., Ferreira A., Simões P., Veiga H., Tomé L., Marucho I., Esperança J., Matias A., Duarte C., Rebelo L., De Sousa H. Phosphonium-based ionic liquids as modifiers for biomedical grade poly(vinyl chloride). *Acta Biomater.* 2012, **3**: 1366–1379.
2. Docherty K., Kulpa C. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chem.* 2005, **7**: 185–189.
3. Carson L., Chau P., Earle M., Gilea M., Gilmore B., Gorman S., McCann M., Seddon K. Antibiofilm activities of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids. *Green Chem.* 2009, **11**: 492–497.
4. Coleman D., Špulák M., Garcia M. T., Gathergood N. Antimicrobial toxicity studies of ionic liquids leading to a 'hit' MRSA selective antibacterial imidazolium salt. *Green Chem.* 2012, **14**: 1350–1356.
5. Hodyna D.M., Metelytsia L.A., Parkhomenko V.I., Rogalsky S.P. Synthesis and antimicrobial activity of water-insoluble ionic liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium cation. *Ukrainica Bioorganica Acta.* 2014, **1**: 18–23 (*in Ukrainian*).
6. Yifeng He, Qingde Chen, Chao Xu, Jingjing Zhang, and Xinghai Shen Interaction between

- Ionic Liquids and β -Cyclodextrin: A Discussion of Association Pattern. *J. Phys. Chem. B*. 2009, **113**: 231–238.
7. Poverhnostnye javlenija i poverhnostno-aktivnye veshhestva / Pod. red. A.A. Abramzona, E.D. Shhukina. L.: Himija, 1984. 392 (*in Russian*).
 8. Fajnerman A.E., Lipatov Ju.S., Kulik V.M. [i dr.] Prosto metod opredelenija poverhnostnogo natjazhenija i kraevyh uglov smachivanja gidrokostej. *Kolloid. Zhurnal*. 1970, **32**: 620–623 (*in Russian*).
 9. Kratkij spravocnik po himii / Pod red. O.D. Kurilenko. Kiev: Naukova dumka, 1965. 835 (*in Russian*).
 10. Smirnova N.A., Safonova E.A. Ionic liquids as surfactants. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2010, **84** (10): 1857–1867 (*in Russian*).
 11. Panova I.G., et al. Structural arrangement of inclusion complexes of β -cyclodextrin with poly(propylene oxide). *Polymer Science. Series A*. 2001; **43**(7): 1228–1236 (*in Russian*).
 12. Bejnon Dzh. Mas-spektrometrija i ee primenenie v organicheskoj himii. Per. sangl. M.: Mir, 1964. 701 (*in Russian*).
 13. Hmel'nickij R.A., Lukashenko I.M., Brodskij E.S. Piroliticheskaja mass-spektrometrija vysokomolekuljarnyh soedinenij. M.: Himija, 1980. 280 (*in Russian*).
 14. Ryabov S.V., Boyko V.V., Bortnitskiy V.I., Dmitrieva T.V., Ostashko V.V., Kercha Yu.Yu. Thermal mass spectrometry investigation of the inclusion complexes between the active substance 'nimodipine' and β -cyclodextrin. *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry*. 2011, **9** (1): 76–80 (*in Ukrainian*).
 15. Riabov S.V., Boyko V.V., Bortnitskiy V.I., Dmitrieva T.V., Babych I.V., Kercha Yu.Yu. Mass-spectrometry study of β -cyclodextrin inclusion complex with albumin. *Polymer Journal*. 2012, **34** (3): 283–286 (*in Ukrainian*).
 16. Riabov S.V., Boyko V.V., Bortnitskiy V.I., Dmitrieva T.V., Kobrina L.V., Ostashko V.V., Charnetskaya A.G., Kercha Yu.Yu. Thermal mass-spectrometry investigation of the inclusion complexes of β -cyclodextrin with 4-nitrophenol and 1, 5-dichloropentane. *Polymer Journal*. 2009, **31** (4): 294–298 (*in Ukrainian*).
 17. Riabov S.V., Boyko V.V., Bortnitskiy V.I., Dmitrieva T.V., Kobrina L.V., Kercha Yu.Yu. Mass spectrometric studies obtained in the aqueous medium of the inclusion of β -cyclodextrin derivatives with organic compounds. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2009, **75** (11): 58–63 (*in Ukrainian*).
 18. Riabov S.V., Boyko V.V., Bortnitskiy V.I., Dmitrieva T.V., Ostashko V.V., Kercha Yu.Yu. Thermal mass-spectrometry investigation of the inclusion complexes of β -cyclodextrins with Phenoxathiin. *Polymer Journal*. 2010, **32** (2): 105–110 (*in Ukrainian*).
 19. Riabov S. V., Boyko V. V., Bortnitskiy V. I., Dmitrieva T. V., Ostashko V. V., Babych I. V., Kercha Yu. Yu. Influence of substituent groups in β -cyclodextrin on the stability of its inclusion complexes with phenoxathiin. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2011, **5**: 145–149 (*in Ukrainian*).
 20. Babych I. V., Riabov S. V., Boyko V. V., Dmitrieva T. V., Bortnitskiy V. I., Kozlov A. V., Kercha Yu. Yu. Inclusion complexes of cyclodextrins with bovine serum albumin. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2013, **1**: 118–122 (*in Ukrainian*).
 21. Kobrina L.V., Boyko V.V., Riabov S.V., Sinelnikov S.I., Bortnitskiy V.I., Bandurina Daria, Moskalenko Oleg. Investigation of the inclusion complex of carboxymethylated β -Cyclodextrin with Phenoxathiin. *Polymer Journal*. 2019, **41** (3): 107–110 (*in Ukrainian*).
 22. Boyko V.V., Kobrina L., Bortnitskiy V.I., Bandurina D., Riabov S. Study of carboxymethylated- β -cyclodextrin' inclusion complexes with bifonazole and clotrimazole by thermal mass spectrometry. *Polymer Journal*. 2020, **42** (3): 226–235 (*in Ukrainian*).
 23. Sidel'nikov V.N., Gur'janova L.V., Utkin V.A., Malahov V.V., Kol'chin A.M. Katalog sokrashchennyh mass-spektrov. Novosibirsk: Nauka, 1981. 187 (*in Russian*).

Стаття надійшла 11.01.2022.

КАТАЛІЗ РЕАКЦІЇ ГІДРОДЕГАЛОГЕНУВАННЯ ГАЛОАРЕНІВ КАРБЕНОВИМИ РЕППСИ-КОМПЛЕКСАМИ ПАЛАДІЮ

В. Ш. Сабєров¹, О. С. Авксентьєв¹, Г. Ф. Раєнко², О. Б. Рябицький³,

В. І. Єня¹, М. М. Нечитайлов², М. І. Короткіх^{1,2*}

¹ Інститут органічної хімії НАН України; вул. Мурманська 5, Київ 02660, Україна

² Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України; Харківське шосе, 50, Київ 02160, Україна

³ ТОВ НВП І.Ф. Лаб, вул. Мурманська, 5, Київ 02660, Україна
email: nkorotkikh@ua.fm

Здійснено синтез низки карбенових РЕППСИ-комплексів паладію з різними піридиновими та карбеновими лігандами шляхом реакцій 1,3-біс-(2,6-добензгідрил-4-метилфеніл)імідазолій хлориду IPr^*HCl [сполуки **7a-c** $\text{IPr}^*\text{PdCl}_2\text{L}'$, де $\text{L}' = \text{піридин (a)}$, 3-хлорпіридин (**b**), 4-диметиламінопіридин (**c**)], 1,3-біс-(2,6-діізопропілфеніл)імідазолій перхлорату IPrHClO_4 [сполуки **8a,b** $\text{LPdCl}_2\text{L}'$, де $\text{L}' = 3\text{-хлорпіридин (a)}$, о-фенантролін (**b**)], 1,3-дифеніл-4-(2,6-діізопропілфеніл)-1,2,4-триазолій перхлорату LHClO_4 (комплекс **9** $\text{LPdCl}_2\text{L}'$, де $\text{L}' = 3\text{-хлорпіридин}$) та 1,3-дицетилімідазолій бромиду LHBr (комплекс **11** $\text{LPdCl}_2\text{L}'$, де $\text{L}' = \text{піридин}$) з паладій хлоридом у піридинах (піридин, 3-хлорпіридин) або ацетонітрилі (4-диметиламінопіридин, 1,10-фенантролін) в присутності карбонату калію. Виходи сполук – від високих (67–100 %) до помірних (36 %). Будова сполук підтверджена методами ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопії. Встановлено високий каталітичний ефект стерично екранованих комплексів **7a,b**, **8a,b** у реакції гідродегалогенування *n*-дихлорбензену та гексахлорбензену під дією трет-бутоксиду калію в ізопропанолі. Реакція має значення для промислового знешкодження стійких органічних забруднювачів.

Ключові слова: карбенові комплекси, РЕППСИ, каталіз, галоарени, гідродегалогенування.

ВСТУП. Карбени і карбенові комплекси перехідних металів останнім часом набувають все більшого значення у каталізі органічних реакцій [1, 2]. Одною з важливих органічних реакцій, які каталізують карбенові комплекси паладію і нікелю, є реакція гідродегалогенування галоаренів, що полягає в заміщенні атомів галогенів у гало-

аренах на водень під дією алкоксидів металів [3, 4]. Реакція перспективна як метод знешкодження галоаренових стійких органічних забруднювачів, дозволяючи проводити реакції кількісно у м'яких умовах.

Відомо про використання карбенових комплексів нікелю [5, 6] та паладію [7, 8] в цих реакціях. У роботі Cazin зі сп. [10]

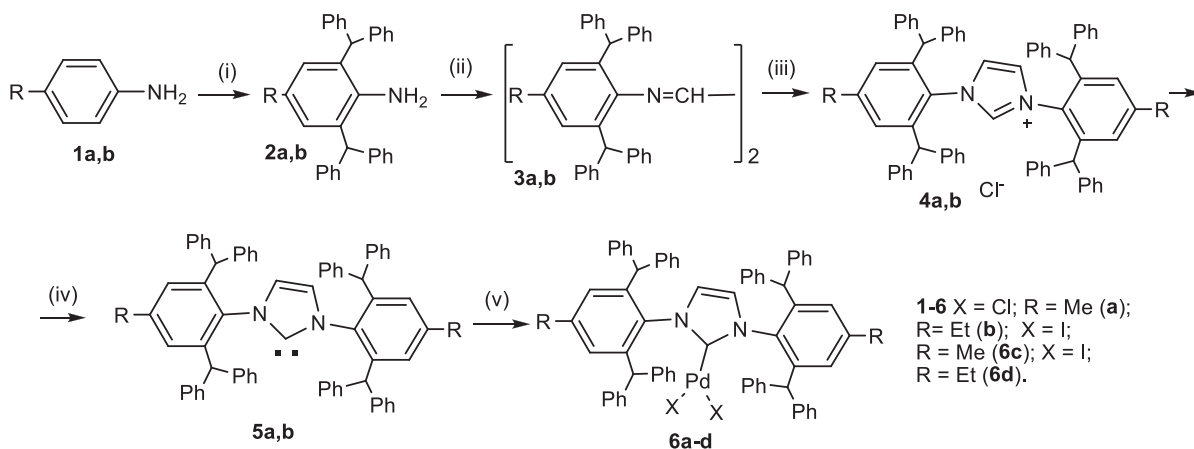
знайдено високу ефективність каталізу реакції комплексом 1,3-біс-(2,6-діізопропіл-феніл)-(dipp)-заміщеного імідазол-2-ілідену IPrPdCl_2 з паладій хлоридом (TON до 25 000 у реакції з *o*-дихлорбенzenом). Подальший розвиток досліджень у цій галузі призвів до ще кращих каталізаторів на основі стерично ускладнених систем 1,3-біс-(2,6-добензгідрил-4-*R*-феніл)імідазол-2-іліденів IPr^*PdX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) [11–13]. Каталізатори такого типу дозволяють досягти найвищого рівня ефективності каталізу реакції *n*-дихлорбензену (TON до 180 000) і гексахлорбензену (TON до 300 000).

Синтез таких комплексів (IPr^*PdX_2) містить: 1) отримання стерично захищених 2,6-добензгідрил-4-*R*-анілінів **2a,b** з анілінів **1a,b** та бензгідролу в присутності кислот, 2) їхнє перетворення у відповідні дііміни гліоксалу **3a,b**, 3) циклізацію діімінів **3a,b** під дією параформу в кислому середовищі у 1,3-біс-(2,6-добензгідрил-4-*R*-феніл)імідазолієві солі **4a,b** (IPr^* -

HCl) [12, 14], 4) отримання карбенів **5a,b** (IPr^*) депротонуванням вказаних солей **4a,b** гібридом натрію у ТГФ та 5) реакція карбенів **5a,b** із солями паладію з отриманням кінцевих комплексів **6a,b** (IPr^*PdX_2) [12] (схема 1).

Для проведення реакції в технологічному масштабі треба позбавитися важливого недоліку методу – отримання карбенів, які потребують спеціальних умов синтезу та зберігання. Таким шляхом могло бути пряме одержання карбенового комплексу **6** із відповідної карбеноїдної солі **4** під дією паладій хлориду і карбонату калію в піридині [15].

Продукти такої реакції, т. зв. PEPPSI-комплекси (Pyridine enhanced precatalyst, preparation, stabilization and initiation), містять крім карбенового ліганду також піридинові. Вперше їх було синтезовано і досліджено Органом і колегами [16–22], але досі не було апробовано в каталізі реакції гідродегалогенування галоаренів.



Реагенти: (i) Ph_2CHOH , ZnCl_2 , HCl ; (ii) $(\text{CHO})_2$, MgSO_4 / DCM ; (iii) $(\text{CH}_2\text{O})_n$, ZnCl_2 , HCl ; (iv) NaH / THF ; (v) PdCl_2 / THF

Схема 1. Синтез стерично екранованих карбенових комплексів паладію **6a-d**

У цій роботі ми взяли за мету синтез низки нових комплексів PEPPSI-типу та вивчення їхніх каталітичних властивостей в реакції гідродегалогенування галоаренів (*n*-дихлорбензену та гексахлорбензену).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Спектри ^1H ЯМР та ^{13}C ЯМР реєстрували, використовуючи спектрометр Bruker Avance II 400 (400 МГц для спектрів ^1H ЯМР і 100 МГц для спектрів ^{13}C ЯМР) у розчині CDCl_3 . Хімічні зсуви ^1H і ^{13}C ЯМР визначено щодо тетраметилсилану (ТМС). Тонкошарову хроматографію проводили на силікагелі з хлороформом або сумішшю 10:1 хлороформу і метанолу в ролі елюентів із подальшим проявленням йодом. Дослідження каталітичної ефективності PEPPSI-комплексів **7a-c**, **8a**, **b**, **9**, **11** реакції гідродегалогенування *n*-дихлорбензену та гексахлорбензену під дією *трет*-бутоксиду калію проводили за методикою роботи [12] за конверсією хлору в органічних сполуках, яку визначали за кількістю утвореного в реакції хлориду калію. Суміш 0,221 г (1,5 ммоль) *n*-дихлорбензену і 0,403 г (3,6 ммоль, 1,2 екв.) *трет*-бутоксиду калію в 10 мл ізопропанолу нагрівали при 80 °С протягом 24 год. У деяких експериментах до реакційної суміші додавали також 0,2 г поліетиленгліколю-2000. Осад відфільтровували і промивали 2 мл ізопропанолу і 2 мл гексану, сушили. Визначали вихід хлориду калію. Аналогічно проводили експеримент із гексахлорбенzenом, використовуючи 20% надлишок алкоксиду.

1,3-Біс(4-метил-2,6-добензгідрилфеніл)імідазол-2-іліден-(піридин)-паладій хлорид (7a)

Суміш 0,600 г (0,64 ммоль) 1,3-біс(4-метил-2,6-добензгідрилфеніл)імідазолій хлориду, 0,398 г (2,88 ммоль; 4,5 екв.) карбонату

калію та 0,102 г (0,58 ммоль; 0,91 екв.) паладій хлориду у 7 мл безводного піридину перемішували при 80 °С упродовж 50 годин. Розчинник випаровували у вакуумі та залишок розводили 30 мл дихлорметану. Дисперсію фільтрували через шар аеросилу та силікагелю, промивали дихлорметаном. Розчин випаровували, залишок розтирали з гексаном. Осад відфільтровували, промивали гексаном. Вихід 0,59 г (79 %). Перекристалізували з суміші гексану з дихлорметаном. Вихід очищеного продукту 0,45 г (60%). $T_{\text{пл}}$ 276 °С (розкл.) Продукт виділяли як світло-жовтий порошок. Знайдено, %: С 75,89; Н 5,30; Cl 6,10; N 3,61. $\text{C}_{74}\text{H}_{61}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$. Обчислено, %: С 75,99; Н 5,26; Cl 6,06; N 3,59. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ , м.ч.: 2,19 с (6H, CH_3C), 4,90 с (2H, $\text{C}^{4,5}\text{H}_{\text{im}}$), 6,40 с (4H, CHPh_2), 6,76 м (12H), 7,02 м (12H), 7,20 м (12H, Ar), 7,35 т (2H, J 7,6 Гц, $\text{C}^4\text{H}_{\text{py}}$), 7,45 м (8H, Ar), 9,10 д (2H, $\text{C}^{2,6}\text{H}_{\text{py}}$, J 5,2 Гц). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3), δ , м.ч.: 21,91 (CH_3C), 50,97 (CHPh_2), 124,13, 124,32, 126,12, 126,15, 127,88, 128,23, 129,55, 130,62, 131,00, 135,53, 138,04, 138,30, 141,69 (Ar), 144,04, 144,71 (ipso-C), 151,02 ($\text{C}^{2,6}\text{Py}$), 152,00 ($\text{C}^2\text{-Pd}$).

1,3-Біс(4-метил-2,6-добензгідрилфеніл)імідазол-2-іліден-(3-хлорпіридин)паладій хлорид (7b)

Суміш 0,30 г (0,32 ммоль) 1,3-біс(4-метил-2,6-добензгідрилфеніл)-імідазолій хлориду, 0,20 г (1,44 ммоль, 4,5 екв.) карбонату калію і 0,051 г (0,29 ммоль, 0,91 екв.) паладій хлориду в 3-хлорпіридині (1,2 мл) перемішували при 80 °С упродовж 17 год. Розчинник випаровували у вакуумі, залишок розводили 15 мл дихлорметану, фільтрували через шар аеросилу та силікагелю, промивали дихлорметаном. Розчин упарювали у вакуумі, залишок розтирали з гексаном

та осад відфільтровували, промивали гексаном. Вихід 0,39 г (100%). $T_{пл}$ 274 °С. Вихід очищеного продукту 0,31 г (79%). Продукт виділяли у вигляді біло-жовтого порошку. Знайдено, %: С 73,86; Н 5,00; Cl 8,84; N 3,46. $C_{74}H_{60}Cl_3N_3Pd$. Обчислено, %: С 73,82; Н 5,02; Cl 8,83; N 3,49. Спектр 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ , м.ч.: 2,19 с (6H, CH_3C), 4,92 с (2H, $C^{4,5}H_{lm}$), 6,37 с (4H, $CHPh_2$), 6,67 с (10H, Ar), 7,04 с (10H, Ar), 7,22 с (10H Ar+1H C^3Py), 7,45 м (6H, Ar), 7,78 с (1H, C^4Py), 9,06 с (1H, C^6Py), 9,19 с (1H, C^2Py). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м.ч.: 21,92 (CH_3C), 50,99 ($CHPh_2$), 124,29, 124,73, 126,22, 127,94, 128,28, 129,55, 130,60, 131,05, 132,56, 135,43, 138,06, 138,47, 141,72, 143,99 (Ar), 144,64 (*ipso-C*), 149,64 (C^6Py), 149,98 (C^2Py), 151,01 (C^2-Pd).

1,3-Біс-(4-метил-2,6-добензгідрилфеніл)імідазол-2-іліден-(4-N,N-диметиламінопіридин)паладій хлорид (7с)

Суміш 0,30 г (0,32 ммоль) 1,3-біс(4-метил-2,6-добензгідрилфеніл)імідазолій хлориду, 0,203 г (1,47 ммоль, 4,6 екв.) карбонату калію, 0,051 г (0,29 ммоль, 0,91 екв.) хлориду паладію та 0,12 г (0,96 ммоль, 3 екв.) N,N-диметиламінопіридину в 1,7 мл безводного ацетонітрилу перемішували за 80 °С протягом 20 год. Розчинник випаровували в вакуумі та залишок розводили 15 мл дихлорметану, фільтрували через шар аеросилу та силікагелю, промивали дихлорметаном. Розчин випаровували, залишок розтирали з гексаном. Осад відфільтровували, промивали гексаном. Вихід технічного продукту 0,26 г (67%). Перекристалізовували з гексану. Вихід очищеного продукту 0,17 г (44 %). $T_{пл}$ 293–294° С (розкл.). Знайдено, %: С 75,39; Н 5,45; Cl 5,82; N 4,57. $C_{76}H_{66}Cl_2N_4Pd$. Обчислено, %: С 75,27; Н 5,49; Cl 5,85; N 4,62. Спектр 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ , м.ч.:

2,19 с (6H, CH_3C), 3,01 с (6H, CH_3N), 4,90 с (2H, $C^{4,5}H_{lm}$), 6,45 с (7H, Ar+ $CHPh_2$), 6,77 (8H), 7,03 м (11H), 7,22 м (21H), 7,50 с (7H), 8,64 с (2H, $C^{2,6}$, 4- Me_2NPy). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м.ч.: 21,94 (CH_3C), 50,94 ($CHPh_2$), 106,43, 123,95, 126,04, 126,10, 127,87, 128,21, 129,62, 130,75, 131,02, 135,73, 138,09, 141,72 (Ar), 144,15, 144,92 (*ipso-C*), 150,83 (C^6Py), 153,14 (C^2Py), 154,73 (C^2-Pd).

1,3-Біс-(2,6-діізопропілфеніл)імідазол-2-іліден-(3-хлорпіридин)паладій хлорид (8а)

Суміш 0,30 г (0,61 ммоль) 1,3-біс-(2,6-діізопропілфеніл)імідазолій перхлорату, 0,098 г (0,55 ммоль, 0,91 екв.) паладій хлориду, 0,38 г (2,75 ммоль, 4,5 екв.) карбонату калію в 2,2 мл 3-хлорпіридину нагрівали за 80 °С протягом 16,5 год. Розчинник випаровували у вакуумі та залишок розводили 15 мл дихлорметану і фільтрували через шар суміші аеросилу та силікагелю, промивали дихлорметаном. Розчин упарювали у вакуумі досуха, розтирали з гексаном. Осад, що утворився, відфільтровували і сушили. Вихід 0,34 г (83%). Перекристалізовували з гексану з дихлорметаном. Вихід очищеного продукту 0,21г (51%). $T_{пл}$ 285 °С. Знайдено, %: С 62,72; Н 5,93; Cl 9,52; N 7,56. Обчислено, %: С 62,78; Н 5,94; Cl 9,50; N 7,51. Спектр 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ , м.ч.: 1,13 с (12H, CH_3C), 1,49 с (12H, CH_3C), 3,17 с (4H, CHC), 7,04–7,50 м (12H, Ar), 8,51 с, 8,59 с (2H, 2,6- CH_{py}). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м.ч.: 23,35, 26,44 (CH_3C), 28,85 (CHC), 124,15, 124,49, 125,27, 130,44, 132,02, 135,10, 137,57, 146,75 (Ar), 149,45 (6- C_{py}), 150,46 (2- C_{py}), 153,54 (C^2-Pd).

1,3-Біс-(2,6-діізопропілфеніл)імідазол-2-іліден-(о-фенантролін)паладій хлорид (8b)

Суміш 0,098 г (0,55 ммоль, 0,91 екв.) паладій хлориду, 0,146 г (0,73 ммоль, 1,2 екв.)

о-фенантролін-гідрату, 3 мл безводного ацетонітрилу перемішували при 80 °С протягом 3 год. До дисперсії додавали 0,30 г (0,61 ммоль, 1 екв.) 1,3-біс(2,6-діізопропілфеніл)імідазолій перхлорату і 0,380 г (2,75 ммоль, 4,5 екв.) карбонату калію і перемішували при 80 °С протягом 23 год. Розчинник випаровували в вакуумі та залишок розводили 15 мл дихлорметану. Отриманий розчин фільтрували через шар аеросилу та силікагелю, промивали дихлорметаном. Розчин випаровували у вакуумі, залишок розтирали з гексаном, розчиняли при нагріванні у гексані. Осад відфільтровували, промивали гексаном. Вихід 0,33 г (72%). Перекристалізовували з суміші гексану та дихлорметану (1:1). Вихід очищеного продукту 0,26 г (57%). $T_{пл}$ 203–204 °С. Знайдено, %: С 62,67; Н 5,96; Cl 9,57; N 7,53. Обчислено, %: С 62,78; Н 5,94; Cl 9,50; N 7,51. Спектр 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ , м.ч.: 0,75 с, 1,25 с (24H, CH_3C), 2,93 с, 3,08 (4H, CHC), 7,32–8,81 м (14H, Ar+phenant), 9,21 с (2H, 2,9-phenant). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м.ч.: 23,00, 23,09 (CH_3C), 26,73, 26,78 (CH_3C), 29,05, 29,35 (CHC), 124,54, 124,71, 125,49, 127,45, 127,56, 127,87, 128,39, 130,46, 130,75, 131,07, 134,11, 140,29, 140,52, 145,18, 145,62, 146,55 (Ar), 147,65, 149,45 (ipso-C, phenant), 152,42 ($C^{2,9}$ phenant), 156,15 (C^2 -Pd).

4-(2,6-Діізопропілфеніл)-1,3-дифеніл-1,2,4-триазол-5-іліден(3-хлорпіридин)паладій хлорид (9)

Суміш 0,30 г (0,62 ммоль) 4-(2,6-діізопропілфеніл)-1,3-дифеніл-1,3,4-триазолій перхлорату, 0,386 г (2,79 ммоль, 4,5 екв.) карбонату калію, 0,099 г (0,56 ммоль, 0,91 екв.) хлориду паладію та 0,07 мл (0,084 г, 0,74 ммоль, 1,2 екв.) 3-хлорпіридину у 3 мл безводного ацетонітрилу перемішували

при 80 °С протягом 17 год. Розчинник випаровували в вакуумі та залишок розводили 15 мл дихлорметану. Дисперсію фільтрували через шар аеросилу та силікагелю, промивали дихлорметаном. Розчин випаровували, залишок розтирали з гексаном. Осад відфільтровували, промивали гексаном. Вихід технічного продукту 0,15 г (36%). Перекристалізовували з суміші гексану та дихлорметану і отримували 0,13 г (31%) продукту. $T_{пл}$ 250° С. Знайдено, %: С 55,36; Н 4,70; Cl 15,86; N 8,26. $C_{31}H_{31}Cl_3N_4Pd$. Обчислено, %: С 55,38; Н 4,65; Cl 15,82; N 8,33. Спектр 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ , м.ч.: 1,63 с, 1,90 с, 2,07 с (12H, CH_3C), 2,51 с (4H, CHC), 6,90, 6,95 м (3H), 7,23 м (10H) (Ar+Py), 8,21 м (5H, Ar+ $C^{2,6}H_{py}$). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м.ч.: 18,93, 19,15 (CH_3C), 21,46, 21,53 (CHC), 125,21, 125,58, 127,52, 127,79, 128,03, 128,61, 128,69, 128,97, 129,03, 129,67, 129,94, 130,71, 132,28, 136,44, 136,63, 138,78, 139,23, 139,94, 140,94 (Ar), 174,25 (C^5 -Pd).

1,3-Дицетилімідазолій бромід (10)

Суміш 0,68 г (10 ммоль; 1 екв.) імідазолу і 7,33 мл (7,32 г, 24 ммоль, 2,4 екв.) гексадецилброміду в 3 мл безводного діоксану перемішували при 100 °С упродовж 1 год. До розчину додавали 0,821 г (10 ммоль; 1 екв.) ацетату натрію і перемішували при 100 °С протягом 16,5 год. Осад неорганічних солей відфільтровували. Розчин нагрівали до кипіння і охолоджували до кімнатної температури. Осад продукту відфільтровували, промивали гексаном і одержували у вигляді білого порошку. Сушили у вакуумі при 50° С. Вихід 4,47 г (75 %). $T_{пл}$ 65 °С. Знайдено, %: С 70,40; Н 11,65; Br 13,29; N 4,67. $C_{35}H_{69}BrN_2$. Обчислено, %: С 70,32; Н 11,63; Br 13,37; N 4,69. Спектр 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ , м. ч.: 0,71 с (6H, CH_3C), 1,08 м

(52H, CH₂C), 1,76 с (4H, CH₂CN), 4,20 с (4H, CH₂N), 7,49 с (2H, C^{4,5}H_{lm}), 10,07 с (2H, C²H_{lm}). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃), δ, м. ч.: 14,08 (CH₃C), 22,64 (C²H₂C), 26,22 (C³H₂C), 29,01 (C⁴H₂C), 29,32 (C⁵H₂C), 29,40 (C⁶H₂C), 29,51, 29,60, 29,62, 29,63, 29,66 (C⁷⁻¹³H₂C), 30,32 (CH₂CCN), 31,87 (CH₂CN), 49,99 (CH₂N), 122,41 (C^{4,5}_{lm}), 136,48 (C²N).

1,3-Дицетилімідазол-2-іліден(піридин) паладій хлорид (11)

Суміш 0,30 г (0,50 ммоль) 1,3-дицетилімідазолій броміду **10**, 0,311 г (2,25 ммоль, 4,5 екв.) карбонату калію і 0,082 г (0,46 ммоль, 0,91 екв.) хлориду паладію в 3,5 мл безводного піридину нагрівали при 80 °С протягом 23 год. Розчинник випаровували в вакуумі та залишок розводили 15 мл дихлорметану і фільтрували через шар аеросилу та силікагелю, промивали дихлорметаном. Розчин випаровували у вакуумі, залишок розчиняли при нагріванні в гексані та охолоджували до кімнатної температури. Осад (0,12 г) відфільтровували, промивали холодним гексаном і одержували у вигляді жовтого порошку. Додатково з маточного розчину виділяли ще 0,10 г продукту. Вихід 0,22 г (57 %). T_{пл} 71–72 °С. Знайдено, %: С 62,09; Н 9,48; Cl 9,14; N 5,52. C₄₀H₇₃Cl₂N₂Pd. Обчислено, %: С 62,12; Н 9,51; Cl 9,17; N 5,43. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ, м.ч.: 0,86 с (6H, CH₃C), 1,23 м (48H, CH₂C), 1,40 с (4H, CH₂CCN), 2,05 с (4H, CH₂CN), 4,48 с (4H, CH₂N), 6,89 с (2H, C^{4,5}H_{lm}), 7,31 (2H, C^{3,5}Py), 7,73 (1H, C⁴Py), 9,01 с (2H, C^{2,6}Py). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃), δ, м.ч.: 14,24 (CH₃C), 22,80 (C²H₂C), 26,86 (C³H₂C), 29,36 (C⁴H₂C), 29,47 (C⁵H₂C), 29,63 (C⁶H₂C), 29,76, 29,80 (C⁷⁻¹³H₂C), 30,25, 30,47, 30,69 (CH₂CCN), 32,03 (CH₂CN), 52,12, 52,29, 52,42 (CH₂N), 121,54, 121,61, 121,65 (C^{4,5}_{lm}), 124,52 (C^{3,5}Py), 137,86,

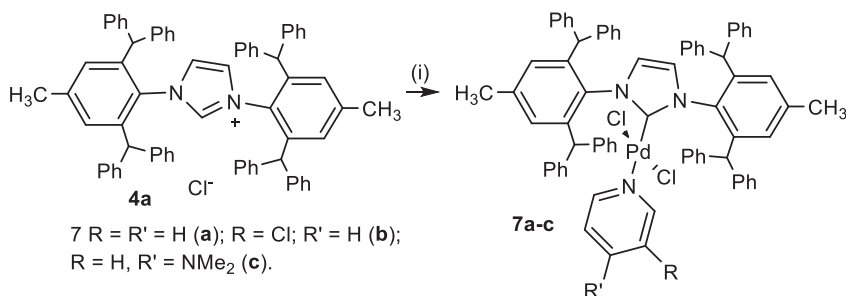
137,96, 138,06 (C⁴Py), 146,50, 147,19 (C²Pd), 151,33, 152,08, 152,69 (C^{2,6}Py).

1,3-Біс(4-метил-2,6-дибензгідрилфеніл)імідазол-2-іліденнікель хлорид (12).

Суміш 0,90 г (0,95 ммоль) 1,3-біс(4-метил-2,6-дибензгідрил)імідазолій хлориду, 0,592 г (4,28 ммоль; 4,5 екв.) карбонату калію та 0,111 г (0,86 ммоль; 0,91 екв.) нікель хлориду у 10 мл безводного піридину перемішували при 80 °С упродовж 24 год. Піридин відганяли у вакуумі. Суміш розводили 30 мл дихлорметану. Дисперсію фільтрували через шар аеросилу і силікагелю, промивали дихлорметаном. Розчин випаровували, залишок розтирали з гексаном. Осад (0,56 г) відфільтровували, промивали гексаном. Із маточного розчину виділяли ще 0,2 г комплексу. Загальний вихід 0,76 г (71 %). Перекристалізовували з гексану. T_{пл} 187 °С (розкл.) Продукт виділяли як світло-жовтий порошок. Знайдено, %: С 79,62; Н 5,40; Cl 6,70; N 2,65. C₆₉H₅₆Cl₂N₂Ni. Обчислено, %: С 79,47; Н 5,41; Cl 6,80; N 2,69. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ, м.ч.: 2,05 с, 2,20 (6H, CH₃C), 5,60 с (2H, C^{4,5}H_{lm}), 6,43 с, 6,66 с (4H, CHPh₂), 6,86–7,36 м (44H, Ar). Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃), δ, м.ч.: 21,16, 21,75 (CH₃C), 51,95, 52,51 (CHPh₂), 126,07, 126,40, 126,72, 126,84, 126,96, 128,19, 128,34, 128,42, 128,48, 128,61, 129,18, 129,42, 129,52, 129,67, 129,93 (Ar), 139,71, 141,99, 142,89, 143,54, 143,92, 143,99 (ipso-C), 159,86 (C²-Ni).

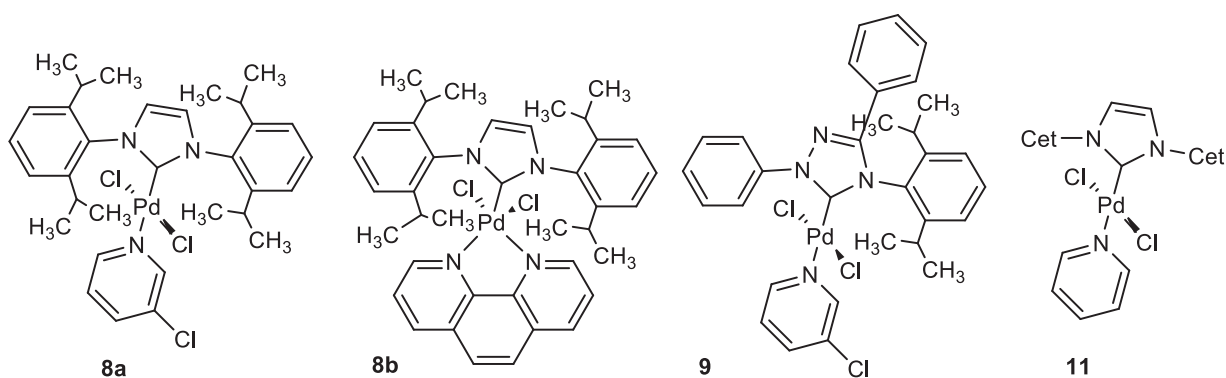
Синтез комплексів **7a-c** IPr*PdCl₂L' здійснювали за відомою схемою отримання РЕППСИ-комплексів [16]: реакцією відповідних імідазолієвих солей з паладій хлоридом у піридинах за присутності карбонату калію (схема 2).

Реагент: (i) PdCl₂, K₂CO₃, відповідний піридин (розчинник – піридин або CH₃CN).

Схема 2. Синтез PEPPSI-комплексів паладію **7a-c**

За аналогічною схемою отримано комплекси **8a,b** (IPrPdCl₂L'), **9** (LPdCl₂L'), для яких вихідними сполуками були 1,3-біс-(2,6-дізопропілфеніл)імідазолій перхлорат (IPrHCl) [23, 24] та 1,3-дифеніл-4-(2,6-дізопропілфеніл)-1,2,4-триазолій перхлорат (L'HCl) [25] (схема 3). В комплексі **8b** замість піри-

динів використовували *o*-(1,10)-фенантроліновий ліганд. Сполуку **7b** вперше синтезовано в роботі [15], **8b** – у роботі [16]. Виходи комплексів зафіксовано від високих (67–100 %, сполуки **7a-c**, **8a,b**) до помірних (36 %, сполука **9**).

Схема 3. PEPPSI-комплекси паладію **8a,b**, **9**, **11**

З метою порівняння властивостей стерично екранованих комплексів **7a-c**, **8a,b** зі стерично відкритими, але такими, що мають довгі аліфатичні замісники, синтезовано PEPPSI-комплекс **11** LPdCl₂L', що містить імідазол-2-ілідєн із цетильними замісниками L при атомі азоту та піридино-вий ліганд L'. Синтез вихідної солі **10** проводили при нагріванні імідазолу з цетил

бромідом (гексадецил бромідом) у діоксані за присутності натрій ацетату. Виходи сполук **10,11** – 75 і 56 % відповідно.

Склад і структуру отриманих сполук доведено методами елементного аналізу, спектрів ¹H і ¹³C ЯМР.

У спектрах ¹H ЯМР сполук **7a-c** характерними є сигнали протонів метильних груп CH₃C (δ 2,19 м. ч.), для сполуки **7c**

сигнал протонів CH_3N (δ 3,01 м. ч.), протонів CH бензгідрильної групи (δ 6,37–6,45 м. ч.), протонів $\text{C}^{4,5}\text{H}$ імідазольного ядра (δ 4,90–4,92 м. ч.), $\text{C}^{2,6}\text{H}$ протонів піридинового циклу (δ 8,64–9,19 м. ч.), причому в спектрі **7b** сигнали C^2H і C^6H спостерігають різні (δ 9,06 і 9,19 м. ч. відповідно). В спектрах ^{13}C ЯМР сполук **7a-c** специфічними є сигнали атомів вуглецю груп CH_3C (δ 21,91–21,94 м. ч.), бензгідрильних атомів CHPh_2 (δ 50,94–50,99 м. ч.), карбенового атома вуглецю (δ 151,0–154,7 м. ч.). Резонанс метильних протонів групи CH_3N сполуки **7c** проявляється при δ 39,35 м. ч.

У спектрах ^1H ЯМР сполук **8a,b** відзначають сигнали протонів двох нееквівалентних груп CH_3C ізопропільних фрагментів (δ 0,75–1,13 м. ч. і 1,25–1,49 м. ч.), причому особливо сильнопольні сигнали спостерігають для сполуки **8b**, яка містить екрануючий о-фенантроліновий ліганд. Сигнали CHC ізопропільних груп знайдено при δ 2,93–3,17 м. ч. також для сполуки **8b** зміщені в сильне поле. Резонанси протонів $\text{C}^{2,6}\text{H}$ -протонів піридинового ліганду сполуки **8a** спостерігають при δ 8,51 і 8,59 м. ч. Для фенантролінового ліганду слабопольний сигнал суміжних із атомом азоту протонів $\text{C}^{2,9}\text{H}$ знайдено при δ 8,59–9,21 м. ч. Їхня нееквівалентність, імовірно, пов'язана з різним стеричним оточенням у молекулі сполуки. У спектрах ^{13}C ЯМР сполук **8a,b** характерними є сигнали атомів вуглецю груп CH_3C в областях δ 23,0–23,3 і 26,4–26,8 м. ч., груп CHC при δ 28,9–29,4 м. ч., атомів вуглецю 2 і 6 піридинового циклу сполуки **8a** (δ 149,45 і 150,46 відповідно), атомів вуглецю 2 і 9 фенантролінового циклу сполуки **8b** (δ 152,4 м. ч.), карбенового атома вуглецю при δ 153,5 і 156,2 м. ч. відповідно.

У спектрі ^1H ЯМР сполуки **9** знайдено сигнали протонів метильних груп CH_3C ізопропільних фрагментів в області 1,63–2,07 м. ч., протонів CHC 2,51 м. ч., протонів $\text{C}^{2,6}\text{H}$ піридинового циклу (9,21 м. ч.). У спектрі ^{13}C ЯМР сполуки **9** специфічними є сигнали атомів вуглецю груп CH_3C при 18,93 і 19,15 м. ч. і CHC при 21,46, 21,53 м. ч., карбенових атомів вуглецю при 174,25 м. ч. $\text{C}^5\text{-Pd}$. Зі збільшення хімічного зсуву останнього по відношенню до C^2N імідазол-2-іліденових комплексів **7a-c**, **8a**, **b** можна зробити висновок про суттєве зниження впливу лігандів (в основному карбенового) на атом металу в комплексі **9**.

Структуру солі **10** можна підтвердити методами ^1H та ^{13}C ЯМР-спектроскопії. В ^1H ЯМР-спектрах сполук знайдено типовий сигнал протона C^2H при δ 10,1 м. ч., сигнали аліфатичного фрагменту спостерігають в області 0,71 м. ч. (CH_3C), 1,08 м. ч. (CH_2C), 1,76 м. ч. (CH_2CN), 4,20 м. ч. (CH_2N). Резонанс імідазольних $\text{C}^{4,5}\text{H}$ протонів сполуки **10** спостерігають при 7,49 м. ч. У спектрі ^{13}C ЯМР-сполуки **10** спостерігають сигнали атомів вуглецю C^2 при 136,5 м. ч., $\text{C}^{4,5}$ -атомів імідазольного кільця – при 122,41 м. ч., резонанси аліфатичних фрагментів 14,08 (CH_3C), 22,64 ($\text{C}^2\text{H}_2\text{C}$), 26,22 ($\text{C}^3\text{H}_2\text{C}$), 29,01 – 29,66 (інші CH_2C), 31,87 (CH_2CN), 49,99 м. ч. (CH_2N).

У спектрі ^1H ЯМР-комплексу **11** знайдено типові сигнали протонів імідазольного ядра при δ 6,89 м. ч. ($\text{C}^{4,5}\text{H}$), піридинового ліганду при δ 7,31 м. ч. ($\text{C}^{3,5}\text{Py}$), 7,73 м. ч. (C^4Py), 9,01 м. ч. ($\text{C}^{2,6}\text{Py}$), резонанси атомів вуглецю аліфатичних замісників при δ 0,86 м. ч. (CH_3C), 1,23 м. ч. (CH_2C), 1,40 м. ч. (CH_2CCN), 2,05 м. ч. (CH_2CN), 4,48 м. ч. (CH_2N). У спектрі ^{13}C ЯМР спо-

луки **11** виявлено сигнали атомів вуглецю імідазольного ядра при δ 121,54, 121,61, 121,65 м. ч. ($C^{4,5}_{Im}$), 147,19 м. ч. (C^2Pd), сигнали аліфатичних замісників при δ 14,24 (CH_3C), 22,80 (C^2H_2C), 26,86 (C^3H_2C), 29,36 (C^4H_2C), 29,47 (C^5H_2C), 29,63 (C^6H_2C), 29,76, 29,80 ($C^{7-13}H_2C$), 30,25, 30,47, 30,69 (CH_2CCN), 32,03 (CH_2CN), 52,12, 52,29, 52,42 м. ч. (CH_2N). Присутність потрібних сигналів для атомів $C^{4,5}_{Im}$ і CH_2N може бути пов'язана з наявністю в сполуці конформерів.

Каталітична ефективність комплексів 7a-c, 8a,b, 9, 11 у реакції гідродегалогенування галоаренів

Основні результати вимірювання конверсії органічного хлору у реакції *n*-дихлорбензену з *трет*-бутоксидом калію в ізопропанолі за 80 °С наведено в табл. 1. Вони показують, що найефективнішими катализаторами реакції є комплекси зі стерично екрануючими 1,3-біс-(2,6-добензгідрил-4-метилфеніл)імідазол-2-іліденовими лігандами **7a,b** (кількісні конверсії досягають із 0,013 моль% катализатора).

Таблиця 1

Каталітична ефективність комплексів 7a-c, 8a,b, 9, 11 у реакції гідродегалогенування гексахлорбензену *трет*-бутоксидом калію в ізопропанолі за 80 °С

Катализатор	Кількість, моль%	Конверсія органічного хлору, %
7a	0,013	100
7b	0,026	100
7c	0,026	22
8a	0,013	90
8a	0,026	100
8b	0,052	87
8b	0,078	100
9	0,130	13
11	1,50	100

Але сполука з 4-диметиламінопіридиновим лігандом **7c** має суттєво меншу ефективність (22% конверсії з вдвічі більшою кількістю катализатора). Комплекси з 1,3-біс-(2,6-діізопропілфеніл)імідазол-2-іліденовим лігандом **8a,b** наближаються за ефективністю до сполук **7a,b** (для **8a** кількісна конверсія досягається з 0,026 моль%). Фенантроліновмісний комплекс **8b** має меншу ефективність (кількісна конверсія

з 0,078 моль % катализатора), ніж комплекс **8a**. Комплекс **9** – значно менш ефективний (навіть з 0,13 моль% катализатора досягають 13 % конверсії). Сполука **11** добре каталізує реакцію тільки за кількості катализатора до 1,5 моль% (кількісна конверсія).

Особливо важливими є результати випробувань каталізу гідродегалогенування на прикладі типового стійкого органічного забруднювача (СОЗ) – гексахлорбензену

(ГХБ) (табл. 2). Всі відомі в літературі реакції з олігохлорзаміщеними СОЗ перебігають набагато повільніше, ніж з простішими хлораренами (див., наприклад, роботу [10], де в реакції з декахлорбіфенілом досягають ТОН всього 1000).

У реакції ГХБ при каталізі комплексом **7a** кількісна конверсія органічного хлору відбувається з 0,04 моль% каталізатора тільки в присутності поліетиленгліколю-2000, який виявився гарним сокаталізатором

процесу, 48 % конверсію спостерігають з 0,018 моль%. За відсутності останнього необхідно вже 0,11 моль% **7a**, 43% конверсії вже досягають із 0,033 моль% каталізатора.

Комплекс **8a** виявився менш ефективним у звичайних умовах (за відсутності ПЕГ). Нікельвмісна сполука **12**, яку отримано аналогічно PEPPSI-комплексам, не містить піридинових лігандів та виявляє низьку каталітичну ефективність в реакції з ГХБ.

Таблиця 2

Каталітична ефективність комплексів **7a, **8a** в реакції гідродегалогенування гексахлорбензену трет-бутоксидом калію в ізопропанолі за 80 °С**

Каталізатор	Кількість, моль%	Конверсія органічного хлору, %
7a	0,033	43
7a	0,110	100
7a ¹	0,018	48
7a ¹	0,036	96
7a ¹	0,040	100
8a	0,033	30
8a	0,062	54
8a	0,120	90
8a	0,160	100

Примітка: ¹ Реакція за присутності ПЕГ-2000 (50 % від маси ГХБ)

Таким чином, нами виявлено високоефективний каталіз практично всіх PEPPSI-карбенових комплексів паладію рядів **7**, **8** у реакції гідродегалогенування галоаренів. Сполуки **7a,b**, **8a** є найкращими PEPPSI-каталізаторами реакції, перспективними для промислового знешкодження стійких органічних забруднювачів (гексахлорбензену, ДДТ, діоксинів, поліхлорбіфенілів тощо).

ВИСНОВКИ. Здійснено синтез нових карбенових PEPPSI-комплексів паладію

на основі стерично екранованих імідазол-2-іліденів **7a-c**, **8a,b**, триарилзаміщеного 1,2,4-триазол-5-ілідену **9**, довголанцюгового імідазол-2-іліденового комплексу **11**. Виявлено високу каталітичну ефективність стерично екранованих комплексів **7a,b**, **8a,b** у реакції гідродегалогенування *n*-дихлорбензену та гексахлорбензену та сокаталітичний ефект поліетиленгліколю-2000.



Роботу виконано в рамках програми НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (грант 22–21).

CATALYSIS OF HYDRODEHALOGENATION REACTION OF HALOARENES BY CARBENE PEPPSI-PALLADIUM COMPLEXES

V.Sh. Saberov¹, A.S. Avksentiev¹,
G.F. Rayenko², A.B. Ryabitsky³,
V.I. Yenya¹, M.M. Nechitaylov²,
M.I. Korotkikh^{1,2*}

¹ Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine;
Murmanska, 5, Kyiv 02660, Ukraine

² The L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine;
Kharkiv road, 50, Kyiv 02160, Ukraine

³ Life Chemicals Inc., Ukraine;
Murmanska, 5, Kyiv 02660, Ukraine

The synthesis of a number of carbene PEPPSI-complexes of palladium with various pyridine and carbene ligands was carried out by reactions of 1,3-bis-(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)imidazolium chloride IPr^*HCl [compounds **7a-c** $\text{IPr}^*\text{PdCl}_2\text{L}'$, $\text{L}' = \text{pyridine (a)}$, 3-chloropyridine (**b**), 4-dimethylaminopyridine (**c**)], 1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium perchlorate IPrHClO_4 [compounds **8a,b** $\text{IPrPdCl}_2\text{L}'$, $\text{L}' = 3\text{-chloropyridine (a)}$, o-phenanthroline (**b**)], 1,3-diphenyl-4-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,4-triazolium perchlorate LHClO_4 (complex **9** $\text{LPdCl}_2\text{L}'$, $\text{L}' = 3\text{-chloropyridine}$) and 1,3-dicetylimidazolium bromide LHBr (complex **11** $\text{LPdCl}_2\text{L}'$, $\text{L}' = \text{pyridine}$) with palladium chloride in pyridines (pyridine,

3-chloropyridine), or acetonitrile in the presence of potassium carbonate. Yields of compounds – from high (67–100%) to moderate (36 %). The structure of the compounds was confirmed by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. Chemical shifts of carbene atoms in the ^{13}C NMR spectra of complexes **7a-c**, **8a**, **b**, **11** are in the region δ 151.0–156.2 ppm, for complex **9** – at δ 174.4 ppm. A high catalytic effect of sterically shielded complexes **7a**, **b**, **8a**, **b** in the hydrodehalogenation reaction of *p*-dichlorobenzene and hexachlorobenzene under the action of potassium *tert*-butoxide in isopropanol was established. 1,3-Bis-(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)-imidazol-2-ylidene complexes **7a**, **b** (quantitative conversions with *p*-dichlorobenzene are achieved with 0.013 mol% of catalyst) show the highest efficiency, but the compound with 4-dimethylaminopyridine ligand **7c** has significantly lower efficiency (22% conversion under these conditions). Complexes with 1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene ligand **8a**, **b** are close in efficiency to compounds **7a**, **b** (for **7a** quantitative conversion is achieved with 0.026 mol% of catalyst). Phenanthroline-containing complex **8b** is less effective than complex **8a** (87% conversion with 0.052 mol% of catalyst). Complex **9** is much less effective (even with 0.13 mol% of catalyst 13% conversion is achieved). Compound **11** catalyzes the reaction well only when the amount of catalyst is up to 1.5 mol% (100% conversion). Thus, compounds **7a**, **b**, **8a** are the best PEPPSI-catalysts for hydrodehalogenation of haloarenes promising for industrial decontamination of persistent organic pollutants (hexachlorobenzene, DDT, dioxins and polychlorinated biphenyls, etc.).

Keywords: Carbene complexes, PEPPSI, catalysis, haloarene hydrodehalogenation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Короткіх М. І., Швайка О. П. Карбеновий та карбенокомплексний каталіз органічних реакцій. Донецьк: ДонНУ, 2013. 372 с.
2. Korotkikh N.I., Shvaika O.P. Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes. LAP Lambert Academic Publishing, 2015. 385 p.
3. Cetinkaya B. Reduction Reactions with NHC-bearing Complexes. RSC catalysis. Chapt. 13, 2011. pp. 366–398.
4. Саберов В. Ш. Синтез карбеновых комплексов переходных металлов азольного ряда и их каталитические свойства в реакциях восстановления органических соединений: дис. канд. хим. наук. Киев, 2016. 165 с.
5. Davies C. J. E., Page M. J., Ellul C. E., Mahon M. F., Whittlesey M. K. Ni(I) and Ni(II) ring-expanded N-heterocyclic carbene complexes: C–H activation, indole elimination and catalytic hydrodehalogenation. *Chem. Commun.*, 2010. **46**. pp. 5151–5153.
6. Kuhl S., Schneider R., Fort Y. Catalytic carbon-fluorine bond activation with mono-coordinated nickel-carbene complexes: reduction of fluoroarenes. *Adv. Synth. Catal.*, 2003. **345**. pp. 341–343.
7. Viciu M. S., Grasa G. A., Nolan S. P. Catalytic dehalogenation of aryl halides mediated by a palladium/imidazolium salt system. *Organometallics*, 2001. **20**. pp. 3607–3612.
8. Navarro O., Marion N., Oonishi Y., Kelly R. A., Nolan S. P. Catalytic dehalogenation of aryl halides mediated by a palladium/imidazolium salt system *J. Org. Chem.* 2006. **71**: 685–692.
9. Navarro O., Kaur H., Mahjoor P., Nolan S. P. Cross-coupling and dehalogenation reactions catalyzed by (n-heterocyclic carbene) Pd(allyl)Cl complexes. *J. Org. Chem.*, 2004. **69**. pp. 3173–3180.
10. Akzinnay S., Bisaro F., Cazin C. S. J. Highly efficient catalytic hydrodehalogenation of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Chem. Commun.*, 2009. **38**. pp. 5752–5753.
11. Саберов В. Ш., Короткіх М. І., Глиняна Н. В., Кисельов А. В., Пехтерева Т. М., Раєнко Г. Ф., Попов А. Ф., Швайка О. П. Каталіз відновного дехлорування *n*-дихлорбензену карбеновими комплексами паладію. *Доп. НАН України*, 2013. **2**. С. 112–117.
12. Saberov V. Sh., Evans D. A., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Pekhtereva T. M., Popov A. F., Shvaika O. P. Exceptionally efficient catalytic hydrodechlorination of persistent organic pollutants: application of new sterically shielded palladium carbene complexes. *Dalton Trans.*, 2014. **43** (43). pp. 18117–18122.
13. Glinyanaya N. V., Saberov V. Sh., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Butorac R. R., Evans D. A., Pekhtereva T. M., Popov A. F., Shvaika O. P. Syntheses of sterically shielded stable carbenes of the 1,2,4-triazole series and their corresponding palladium complexes: efficient catalysts for chloroarene hydrodechlorination. *Dalton Trans.*, 2014. **43** (43). pp. 16227–16237.
14. Berthon-Gelloz G., Siegler M.A., Spek A. L., Tinant B., Reek J. N.H., Markó I. E. IPr*: A novel highly hindered n-heterocyclic carbene: synthesis, structure and complexes. *Dalton Trans.*, 2010. **39**. pp. 1444–1446.

15. Chartoire A., Frogneux X., Boreux A., Slawin A.M.Z., Nolan S.P. Pd(IPr*) (3-chloropyridinyl)Cl₂]: a novel and efficient PEPPSI precatalyst. *Organometallics*, 2012. **31**. pp. 6947–6951.
16. Organ M. G., Avola S., Dubovyk I., Hadei N., Kantchev E. A. B., O'Brien C. J., Valente C. A User-friendly, all-purpose pd-nhc (NHC=N-heterocyclic carbene) precatalyst for the Negishi reaction: a step towards a universal crosscoupling catalyst. *Chem. Eur. J.* 2006, **12**. pp. 4749–4755.
17. O'Brien C. J., Kantchev E. A. B., Valente C., Hadei N., Chass G. A., Lough A., Hopkinson A. C., Organ M. G. Easily prepared air- and moisture-stable pd-nhc (nhc=n-heterocyclic carbene) complexes: a reliable, user-friendly, highly active palladium precatalyst for the Suzuki–Miyaura reaction. *Chem. Eur. J.* 2006. **12**. pp. 4743–4748.
18. Organ M. G., Abdel-Hadi M., Avola S., Dubovyk I., Hadei N., Kantchev E. A. B., O'Brien C. J., Sayah M., Valente C. Pd-catalyzed aryl amination mediated by well defined, N-heterocyclic carbene (nhc)–pd precatalysts, PEPPSI. *Chem. Eur. J.* 2008. **14**. pp. 2443–2452.
19. Organ M. G., Çalimsiz S., Sayah M., Hoi K. H., Lough A. J. Pd-PEPPSI-IPent: An active, sterically demanding cross-coupling catalyst and its application in the synthesis of tetra-orthosubstituted biaryls. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009. **48**. pp. 2383–2387.
20. Çalimsiz S., Sayah M., Mallik D., Organ M. G. Pd-PEPPSI-IPent: low-temperature Negishi cross-coupling for the preparation of highly functionalized, tetra-ortho-substituted biaryls. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010. **49**. pp. 2014–2017.
21. Hoi K. H., Çalimsiz S., Froese R. D. J., Hopkinson A. C., Organ M. G. Amination with Pd–NHC complexes: rate and computational studies on the effects of the oxidative addition partner. *Chem. Eur. J.*, 2011. **17**. pp. 3086–3090.
22. Hoi K. H., Çalimsiz S., Froese R. D. J., Hopkinson A. C., Organ M. G. Amination with PdNHC complexes: rate and computational studies involving substituted aniline substrates. *Chem. Eur. J.*, 2012. **18**. pp. 145–151.
23. Arduengo A. J., III, Krafczyk R., Schmutzler R., Craig H. A., Goerlich J. R., Marshall W. J., Unverzagt M. Imidazolylienes, imidazolinylienes and imidazolidines. *Tetrahedron.*, 1999. **55**. pp. 14523–14534.
24. Jafarpour L., Stevens E. D., Nolan S. P. A sterically demanding nucleophilic carbene : 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) : thermochemistry and catalytic application in olefin metathesis. *J. Organomet. Chem.*, 2000. **606**. pp. 49–54.
25. Glinyanaya N. V., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Williams O., Jones R. A., Lynch V. M., Kiselyov A. V., Rayenko G. F., Derevenets M. A., Ryabitsky A. B., Esarte Palomero O., Shvaika O.P. Sterically shielded stable carbenes and biscarbenes of the 1,2,4-triazole series. a new method for the preparation of 1,3,4-triaryl-1,2,4-triazol-5-ylidenes. *Chemistry Select.*, 2018. **3**. pp. 5244–5248.

REFERENCES

1. Korotkikh N.I., Shvaika O.P. Carbene and metal carbene catalysis of organic reactions. Donetsk, DonNU, 2013. 372 p.
2. Korotkikh N.I., Shvaika O.P. Organic re-

- actions catalysis by carbenes and metal carbene complexes. LAP Lambert Academic Publishing, 2015. 385 p.
3. Cetinkaya B. Reduction Reactions with NHC-bearing Complexes. RSC catalysis. Chapt. 13, 2011. P. 366–398.
 4. Saberov V.Sh. Synthesis of carbene complexes of transition metals of the azole series and their catalytic properties in the reactions of reduction of organic compounds. Diss. PhD, Kyiv. 2016. 165 p.
 5. Davies C. J. E., Page M. J., Ellul C. E., Mahon M. F., Whittlesey M. K. Ni(I) and Ni(II) ring-expanded N-heterocyclic carbene complexes: C–H activation, indole elimination and catalytic hydrodehalogenation. *Chem. Commun.* 2010. **46**: 5151–5153.
 6. Kuhl S., Schneider R., Fort Y. Catalytic carbon-fluorine bond activation with mono-coordinated nickel-carbene complexes: reduction of fluoroarenes. *Adv. Synth. Catal.* 2003. **345**: 341–343.
 7. Viciu M. S., Grasa G. A., Nolan S. P. Catalytic dehalogenation of aryl halides mediated by a palladium/imidazolium salt system. *Organometallics*. 2001. **20**: 3607–3612.
 8. Navarro O., Marion N., Oonishi Y., Kelly R. A., Nolan S. P. Catalytic dehalogenation of aryl halides mediated by a palladium/imidazolium salt system *J. Org. Chem.* 2006. **71**: 685–692.
 9. Navarro O., Kaur H., Mahjoor P., Nolan S. P. Cross-coupling and dehalogenation reactions catalyzed by (N-heterocyclic carbene)Pd(allyl)Cl complexes. *J. Org. Chem.* 2004. **69**: 3173–3180.
 10. Akzinnay S., Bisaro F., Cazin C. S. J. Highly efficient catalytic hydrodehalogenation of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Chem. Commun.* 2009. **38**: 5752–5753.
 11. Saberov V. Sh., Korotkikh N. I., Glinyanaya N. V., Kiselyov A.V., Pekhtereva T. M., Rayenko G.F., Popov A. F., Shvaika O. P. Catalysis of reductive dechlorination of p-dichlorobenzene by palladium carbene complexes. Reports of Ukrainian Academy of Sciences. 2013. **2**: 112–117.
 12. Saberov V. Sh., Evans D. A., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Pekhtereva T. M., Popov A. F., Shvaika O. P. Exceptionally efficient catalytic hydrodechlorination of persistent organic pollutants: application of new sterically shielded palladium carbene complexes. *Dalton Trans.* 2014. **43** (43): 18117 – 18122.
 13. Glinyanaya N. V., Saberov V. Sh., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Butorac R. R., Evans D. A., Pekhtereva T. M., Popov A. F., Shvaika O. P. Syntheses of sterically shielded stable carbenes of the 1,2,4-triazole series and their corresponding palladium complexes: efficient catalysts for chloroarene hydrodechlorination. *Dalton Trans.* 2014. **43** (43): 16227–16237.
 14. Berthon-Gelloz G., Siegler M.A., Spek A. L., Tinant B., Reek J. N.H., Markó I. E. IPr*: A novel highly hindered N-heterocyclic carbene: synthesis, structure and complexes. *Dalton Trans.* 2010. **39**: 1444–1446.
 15. Chartoire A., Frogneux X., Boreux A., Slawin A.M.Z., Nolan S.P. Pd(IPr*) (3-chloropyridinyl)Cl₂]: a novel and efficient PEPPSI precatalyst. *Organometallics*. 2012. **31**: 6947–6951.
 16. Organ M. G., Avola S., Dubovyk I., Hadei N., Kantchev E. A. B., O'Brien C. J., Valente C. A User-friendly, all-purpose Pd–NHC (NHC=N-heterocyclic carbene)

- precatalyst for the Negishi reaction: a step towards a universal crosscoupling catalyst. *Chem. Eur. J.* 2006. 12: 4749–4755.
17. O'Brien C. J., Kantchev E. A. B., Valente C., Hadei N., Chass G. A., Lough A., Hopkinson A. C., Organ M. G. Easily prepared air- and moisture-stable Pd-NHC (NHC=N-heterocyclic carbene) complexes: a reliable, user-friendly, highly active palladium precatalyst for the Suzuki-Miyaura reaction. *Chem. Eur. J.* 2006. 12: 4743–4748.
18. Organ M. G., Abdel-Hadi M., Avola S., Dubovik I., Hadei N., Kantchev E. A. B., O'Brien C. J., Sayah M., Valente C. Pd-catalyzed aryl amination mediated by well defined, N-heterocyclic carbene (NHC)-Pd precatalysts, PEPPSI. *Chem. Eur. J.* 2008. 14: 2443–2452.
19. Organ M. G., Çalimsiz S., Sayah M., Hoi K. H., Lough A. J. Pd-PEPPSI-IPent: an active, sterically demanding cross-coupling catalyst and its application in the synthesis of tetra-orthosubstituted biaryls. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. 48: 2383–2387.
20. Çalimsiz S., Sayah M., Mallik D., Organ M. G. Pd-PEPPSI-IPent: low-temperature Negishi cross-coupling for the preparation of highly functionalized, tetra-ortho-substituted biaryls. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. 49: 2014–2017.
21. Hoi K. H., Çalimsiz S., Froese R. D. J., Hopkinson A. C., Organ M. G. Amination with Pd-NHC complexes: rate and computational studies on the effects of the oxidative addition partner. *Chem. Eur. J.* 2011. 17: 3086–3090.
22. Hoi K. H., Calimsiz S., Froese R. D. J., Hopkinson A. C., Organ M. G. Amination with PdNHC complexes: rate and computational studies involving substituted aniline substrates. *Chem. Eur. J.* 2012. 18: 145–151.
23. Arduengo A. J., III, Krafczyk R., Schmutzler R., Craig H. A., Goerlich J. R., Marshall W. J., Unverzagt M. Imidazolylienes, imidazolinylienes and imidazolidines. *Tetrahedron.* 1999. 55: 14523–14534.
24. Jafarpour L., Stevens E. D., Nolan S. P. A sterically demanding nucleophilic carbene: 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) : thermochemistry and catalytic application in olefin metathesis. *J. Organomet. Chem.* 2000. 606: 49–54.
25. Glinyanaya N. V., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Williams O., Jones R. A., Lynch V. M., Kiselyov A. V., Rayenko G. F., Derevenets M. A., Ryabitsky A. B., Esarte Palomero O., Shvaika O.P. Sterically shielded stable carbenes and biscarbenes of the 1,2,4-triazole series. a new method for the preparation of 1,3,4-triaryl-1,2,4-triazol-5-ylidenes. *Chemistry Select.* 2018. 3: 5244–5248.

Стаття надійшла 16.01.2022.