

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 84
февраль
2018

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- ЯНОВСЬКА Е.С., САВЧЕНКО І.О., ПОЛОНСЬКА Я.В., ОЛЬХОВИК Л.А., СТЕРНИК Д., КИЧ-КИРУК О.Ю. Сорбційні властивості щодо іонів токсичних металів сапоніту, *in situ* модифікованого полі[N-(4-карбоксифеніл)метакриламідом] 67
- ДЗЯЗЬКО О.Г., НЕДИЛЬКО С.А., ФЕСИЧ І.В., ВОЙТЕНКО Т.А., ПИЛИПЕНКО А.О., ЗЕЛЕНЬКО М.А. Надпровідні оксидні композити та їх стійкість 54
- ІЗЮМСЬКИЙ М.С., БАСКЕВИЧ О.С., МЕЛЬНИК С.Г., ШТЕМЕНКО О.В. Визначення стандартної ентальпії утворення дихлоротетра-μ-карбоксилатів диренію(III) 81

Органічна хімія

- ПОПОВА М.В., ДОБРИДНЄВ О.В., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Метил 2-[(вінілсульфоніл)аміно]-карбоксилати. Одержання та застосування в органічному синтезі 87
- ГЛІБОВ Є.К., МОСКВІНА В.С., ХИЛЯ В.П. Основи Маніха в ряду кумаринів у реакціях ацилювання 93
- ПОТІХА Л.М., КОВТУНЕНКО В.О. Перегрупування бензил похідних конденсованих 3-аміноізохінолінонів 102
- ВИШНЕВСЬКИЙ Д.Г., СИРОМЯТНИКОВ В.Г., КОЛЕНДО О.Ю. Синтез та фотолітичні властивості нових 3-гідроксиетил-пентаза-1,4-дієнів 108
- МОКРИНСЬКА О.В., СТУДЗИНСЬКИЙ С.Л., ЧУПРИНА М.Г., ТОНКОПЄВА Л.С. Голографічні реєструючі середовища на основі плівок електронодонорних олігомерів та коолігомерів 114
- КОВАЛЬЧУК А.І., КОБЗАР Я.І., ТКАЧЕНКО І.М., ШЕКЕРА О.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Синтез і оптичні властивості фторованого в ядро азовмісного *bis*-гідроксибензальдегіду 120

Содержание

Неорганическая химия

- ЯНОВСКАЯ Э.С., САВЧЕНКО И.О., ПОЛОНСКАЯ Я.В., ОЛЬХОВИК Л.А., СТЕРНИК Д., КИЧ-КИРУК О.Ю. Сорбционные свойства относительно ионов токсичных металлов сапонита, *in situ* модифицированного поли[N-(4-карбоксифенил)метакриламидом] 67
- ДЗЯЗЬКО А.Г., НЕДИЛЬКО С.А., ФЕСИЧ І.В., ВОЙТЕНКО Т.А., ПИЛИПЕНКО А.О., ЗЕЛЕНЬКО М.А. Сверхпроводящие оксидные композиты и их стойкость 74
- ІЗЮМСКИЙ М.С., БАСКЕВИЧ А.С., МЕЛЬНИК С.Г., ШТЕМЕНКО А.В. Определение стандартной энтальпии образования дихлоротетра-μ-карбоксилатов дирения(III) 81

Органическая химия

ПОПОВА М.В., ДОБРЫДНЕВ А.В., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Метил 2-[(винилсульфонил)-амино]карбоксилаты. Получение и использование в органическом синтезе	87
ГЛЕБОВ Е.К., МОСКВИНА В.С., ХИЛЯ В.П. Основания Манниха в ряду кумаринов в реакциях ацилирования	93
ПОТИХА Л.М., КОВТУНЕНКО В.А. Перегруппировка бензил производных конденсированных 3-аминоизохинолинонов	102
ВИШНЕВСКИЙ Д.Г., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г., КОЛЕНДО А.Ю. Синтез и фотолитические свойства новых 3-гидроксиэтил-пентаза-1,4-диенов	108
МОКРИНСКАЯ Е.В., СТУДЗИНСКИЙ С.Л., ЧУПРИНА М.Г., ТОНКОПИЕВА Л.С. Голографические регистрирующие среды на основе пленок электронодонорных олигомеров и соолигомеров	114
КОВАЛЬЧУК А.И., КОБЗАРЬ Я.Л., ТКАЧЕНКО И.М., ШЕКЕРА О.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Синтез и оптические свойства фторированного в ядро азосодержащего бис-гидроксibenзальдегида	120

Contents

Inorganic Chemistry

YANOVSKA E.S., SAVCHENKO I.O., POLONSKA Y.V., OL'KHOVIK L.A., STERNIK D., KYCH-KYRUK O.Yu. Sorption properties of saponite in situ modified by poly[N(4carboxyphenyl)-methacrylamide] on toxic metals ions	67
DZYAZKO O.G., NEDILKO S.A., FESYCH I.V., VOITENKO T.A., PYLYPENKO A.O., ZELENKO M.A. Superconducting oxide composites and their stability	74
IZIUMSKYI M.S., BASKEVICH A.S., MELNYK S.G., SHTEMENKO A.V. The study of enthalpy of formation for dirhenium(III) dichlorotetra- μ -carboxylates	81

Organic Chemistry

POPOVA M.V., DOBRYDNEV A.V., VOLOVENKO Yu.M. Methyl 2-[(vinylsulfonyl)amino]-carboxylates. Preparation and synthetic utility	87
GLIBOV E.K., MOSKVINA V.S., KHILYA V.P. Coumarins Mannich bases in acylation reactions	93
POTIKHA L.M., KOVTUNENKO V.O. Rearrangement of benzyl derivatives of condensed 3-aminoisoquinolinones	102
VYSHNEVSKY D.G., SYROMIATNIKOV V.G., KOLENDO A.Yu. Synthesis and photolysis of new 3-hydroxyethylpentaza-1,4-dienes	108
MOKRINSKA O.V., STUDZINSKY S.L., CHUPRINA M.G., TONKOPIEVA L.S. Holographic recording film media based on electron-donor oligomers and co-oligomers	114
KOVALCHUK A.I., KOBZAR Ya.L., TKACHENKO I.M., SHEKERA O.V., SHEVCHENKO V.V. Synthesis and optical properties of core-fluorinated azocontaining bis-hydroxybenzaldehyde	120

УДК 544.723

Е.С.Яновська^{1*}, І.О.Савченко¹, Я.В.Полонська¹, Л.А.Ольховик¹, Д.Стернік², О.Ю.Кичкирук³**СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ІОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ САПОНІТУ, *IN SITU* МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІ[N-(4-КАРБОКСИФЕНІЛ)МЕТАКРИЛАМІДОМ]**¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна² Університет імені М.Скłodовської-Кюрі, пл. М.Скłodовської-Кюрі, 2, Люблін, 20-031, Польська народна республіка³ Житомирський державний університет імені Івана Франка, вул. Пушкінська, 42, Житомир, 10008, Україна* e-mail: elina.yanovska@ukr.net

Шляхом *in situ* іммобілізації полі[N-(4-карбоксифеніл)метакриламід] на поверхні сапоніту Ташківського родовища отримано новий орґано-мінеральний композитний матеріал. За результатами термогравіметричного аналізу знайдено, що маса іммобілізованого полімеру складає 11.38 %. Зафіксовано підвищення сорбційної здатності мінералу після модифікації обраним полімером щодо йонів Cu(II), Cd(II) та Fe(III).

К л ю ч о в і с л о в а: сорбція, *in situ* модифікація, гетерогенна полімеризація, поліметакриламід 4-амінобензойної кислоти, орґано-мінеральні композити, йони токсичних металів.

ВСТУП. Наявність великих обсягів розсіяних у біосфері в результаті корозії та втрат у виробничих процесах токсичних металів робить актуальним пошук нових технологій їх вилучення із забрудненої води та ґрунту з метою повторного корисного використання чи надійної ізоляції від біосфери. У зв'язку з цим актуальним залишається пошук недорогих нетоксичних сорбентів, які можуть ефективно використовуватись для вилучення йонів токсичних металів зі стічної чи забрудненої природної води. З цією метою доцільно застосовувати поруваті природні мінерали, багатотонажні поклади яких знаходяться на території нашої країни, зокрема кліноптилоліти, бентоніти, сапонітові глини тощо.

Сапонітові глини — унікальні природні утворення вулканічного походження, промислові поклади яких уперше у світовій практиці виявлені в Україні. Найбільш перспективними для вирішення цілого ряду екологічних проблем виявились Ташківське та Варварівське родовища сапонітових глин у Хмельницькій області. Сапоніт Ташківського родовища сертифіко-

ваний в Україні як легкий поруватий наповнювач; як очищувач молочних та інших рідких харчових продуктів від солей важких металів і радіонуклідів; як комплексна мінеральна добавка до кормів у тваринництві, як біологічно активна добавка [1, 2].

З метою покращення сорбційних властивостей природних мінералів доцільно модифікувати їх поверхню мономерними чи полімерними (полііонени, полігексаметиленгуанідін та його похідні, поліанілін, поліакрилова кислота) поліфункціональними речовинами, здатними до комплексоутворення та йонного обміну, шляхом *in situ* формування іммобілізованого полімерного шару в присутності частинок природного мінералу [3–6]. Метод *in situ* полімеризації може бути успішно застосований для носіїв різної форми і жорсткості. Більше того, такий метод є єдиним способом отримання шару полімеру на пористих і порошкоподібних нанорозмірних носіях. Перевагою даного способу іммобілізації полімерів на твердих поверхнях є його універсальність щодо хімічної природи носія [4, 7].

З огляду сучасних літературних джерел

© Е.С.Яновська, І.О.Савченко, Я.В.Полонська, Л.А.Ольховик, Д.Стернік, О.Ю.Кичкирук, 2018

впливає, що закономірності іммобілізації та хімічного закріплення полімерів на поверхні носіїв різної хімічної природи з метою отримання речовин з новими цікавими і корисними властивостями остаточно не з'ясовані і їх дослідження залишаються актуальними.

У роботі [8] нами показано, що *in situ* іммобілізація полі[*N*-(4-карбоксифеніл)метакриламиду] на поверхні силікагелю дозволила отримати матеріал з сорбційною здатністю щодо іонів Cu(II), Pb(II) та Ni(II). Дана робота присвячена *in situ* модифікації поверхні сапоніту Ташківського родовища полі[*N*-(4-карбоксифеніл)метакриламідом] шляхом гетерофазної полімеризації та дослідженню сорбційних властивостей модифікованого мінералу щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості мінеральної поруватої основи для модифікації полімером використали сапоніт Ташківського родовища Славутського району Хмельницької області, хімічний склад та фізико-хімічні властивості якого описані у роботі [2]. *In situ* іммобілізацію полі[*N*-(4-карбоксифеніл)метакриламиду] на поверхні сапоніту здійснювали шляхом радикальної полімеризації *N*-(4-карбоксифеніл)метакриламиду з ініціатором азоізобутилонітрилом (AIBN) за наступною методикою.

4.18 г *N*-(4-карбоксифеніл)метакриламиду та 0.0836 г AIBN (2 % від маси мономера) розчиняли у 100 мл тетрагідрофурану (ТГФ), поміщали у термостійку колбу та при інтенсивному перемішуванні додавали 15.4 г сапоніту. Реакційну суміш нагрівали до 62 °С протягом 5 год. Далі синтезований композит видаляли з реактора, відфільтровували та сушили протягом доби. Реакцію полімеризації в ході *in situ* іммобілізації *N*-(4-карбоксифеніл)метакриламиду на поверхні сапоніту відображено на рис. 1.

ІЧ-спектри вихідного та модифікованого сапоніту реєстрували на ІЧ-спектрометрі Spectrum BX (Perkin Elmer, Німеччина) в області 500–4000 см⁻¹ у таблетках KBr.

Кількість іммобілізованого полімеру на поверхні модифікованого сапоніту оцінювали за результатами термогравіметричного аналізу, дані якого були отримані на синхронному TG/DTA аналізаторі Shimadzu DTG-60 H (Shimadzu, Япо-

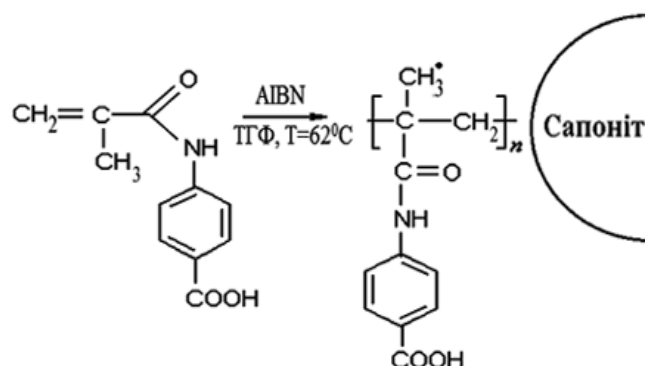


Рис. 1. Схема *in situ* іммобілізації полі[*N*-(4-карбоксифеніл)метакриламиду] на поверхні сапоніту.

нія) в області температур 15–1000 °С. Швидкість нагрівання зразків становила 10 град/хв.

Диференціальну скануючу калориметрію здійснювали на приладі STA 449 Jupiter F1 (Netzsch, Німеччина) з мас-спектроскопічною приставкою QMS 403C (Німеччина).

Значення питомої поверхні та середній діаметр пор розраховували за даними ізотерм низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту за допомогою програмного забезпечення сорбтометра ASAP 2420 V1.01 (Micromeritics, США). Перед вимірюванням проводилася дегазація зразків при 60 °С протягом 24 год.

Морфологію поверхні сапоніту до та після модифікації полімером досліджували методом скануючої електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопу SEM LEO 1430 VP (Carl Zeiss, Німеччина).

Сорбційні характеристики синтезованого матеріалу щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III) досліджували в статичному режимі. При цьому 0.1 г композиту контактував з 25–100 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів. Взаємодія відбувалась протягом 10, 30, 60, 90 хв та доби при постійному механічному струшуванні. Рівноважні концентрації іонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом.

Робочі розчини нітратів обраних металів для проведення досліджень сорбційних властивостей модифікованого сапоніту готували з наборів “Стандартних зразків розчинів” цих солей (виробництва ФХІ ім. А.В.Богатського, Одеса) на фоні 1 М HNO₃ з концентраціями 1 та 10 мг/мл.

Для створення середовища з pH 4 викорис-

товували фталатний буферний розчин з набору “Стандартних буферних розчинів” (ДСТУ 8.135: 2009, виробник ВАТ — Київський завод РІАП). Для приготування буферного розчину з рН 8.0 у мірну колбу ємністю 1 л наливали 17 мл 0.1 М оцтової кислоти та додавали 5 мл 6.5 М (25 %) розчину аміаку і доводили до мітки дистильованою водою. Значення рН робочих розчинів контролювали за допомогою рН-метра Hanna tester WP (Hanna instrument, China).

Ступінь сорбції (R) розраховували за формулою:

$$R = (m_{\text{сorb}}/m_0) \cdot 100 \% = (m_0 - [m])/m_0 \cdot 100\%, \quad (1)$$

де m_0 — маса металу в вихідному розчині; $m_{\text{сorb}}$ — маса сорбованого металу; $[m]$ — маса металу в рівноважному розчині після сорбції, яку розраховували як $[m] = [M] \cdot V$, де $[M]$ — рівноважна концентрація металу і V — об'єм рівноважного розчину.

Рівноважну концентрацію іонів відповідних металів визначали атомно-абсорбційним методом. Атомно-абсорбційні виміри проводили з використанням полум'яного атомно-абсорбційного спектрофотометра Сатурн (Україна) у полум'ї суміші повітря–пропан–бутан. Довжини хвиль вимірів становили: для купруму — 324.7, кадмію — 228.8, плюмбуму — 283.3, феруму — 248.3 нм, а ширина щілини дорівнювала 0.5 см. Рівноважні концентрації у розчині розраховували методом порівняння інтенсивностей їх ліній у спектрі з інтенсивністю ліній стандартних розчинів, які готували з концентраціями металів 0.1–1.5 мкг/мл.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Факт іммобілізації полі[*N*-(4-карбоксифеніл)метакриламід] на поверхні сапоніту встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів вихідного (крива 1) та модифікованого полімером (крива 2) сапоніту, зображених на рис. 2. З рисунку видно, що у спектрі модифікованого сапоніту, на відміну від вихідного, присутня широка смуга поглинання в області 2900 см^{-1} , яку можна віднести до валентних коливань (C–H)-зв'язків модифікованого полімеру. Смугою в області 1630 см^{-1} мо-

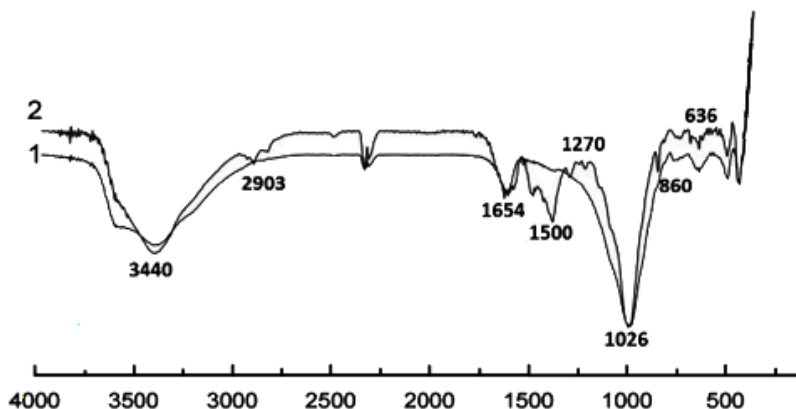


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідного (1) та модифікованого сапоніту (2).

жна віднести до $\nu(\text{CO})$ -зв'язків (амід I), смугу в області 1500 см^{-1} — до коливань системи амід 2 ($\nu(\text{C–N}) + \nu(\text{N–H})$), а смугу в області 1270 см^{-1} — до $\nu(\text{CO})$ -зв'язків карбоксильної групи [9].

З метою визначення кількості іммобілізованого полімеру був проведений термогравіметричний аналіз вихідного та модифікованого сапоніту (рис. 3). З порівняння одержаних термограм випливає, що переважна кількість іммобілізованого полімеру розкладається у температурному проміжку від 150 до 520°C . При цьому втрачається близько 11.38 % маси композиту і це дозволяє стверджувати, що саме така кількість полімеру знаходиться на поверхні сапоніту.

Порівняльний аналіз термогравіметричного і мас-спектрального досліджень синтезованого композиту засвідчує, що іммобілізований полімер руйнується переважно з утворенням CO_2 і N_2O , чому в мас-спектрі відповідає найінтенсивніший пік зі значенням маси 44, з невеликою домішкою CO та азоту, що відповідає у мас-спектрі піку невисокої інтенсивності з масою 28 (рис. 4).

Комп'ютерна обробка даних ізотерм адсорбції/десорбції азоту методом BET засвідчила зменшення питомої площі поверхні сапоніту в результаті модифікації полімером з 41 до $12 \text{ м}^2/\text{г}$. При цьому розміри пор змінюються несуттєво і після модифікації полімером поверхня мінералу має переважно мезопористий характер.

Зміни у морфології поверхні сапоніту в результаті модифікації полі[*N*-(4-карбоксифеніл)метакриламід] прослідкували за допомогою скануючої електронної мікроскопії. СЕМ-фото по-

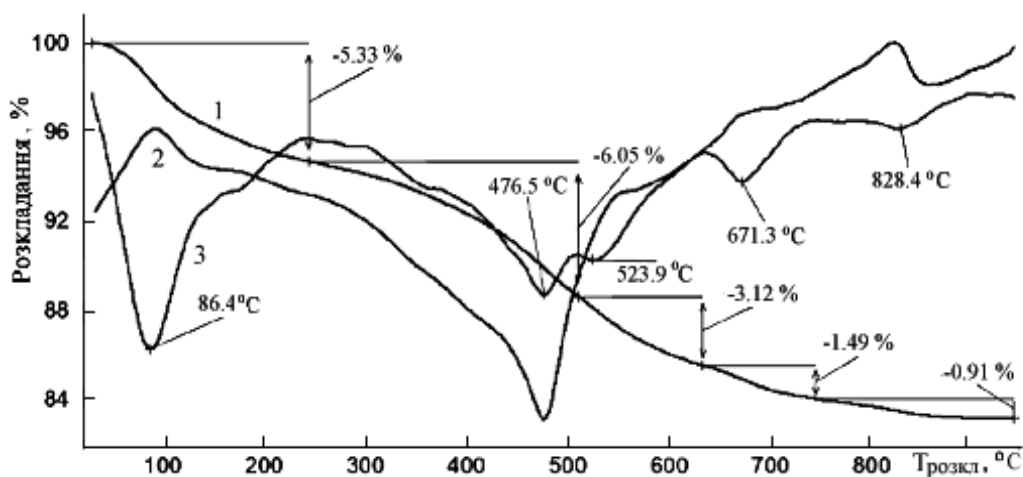


Рис. 3. Термограма модифікованого сапоніту: 1 — TG; 2 — DSC; 3 — DTG.

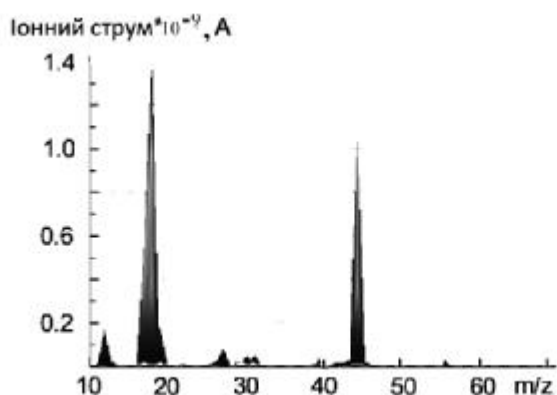


Рис. 4. 2D мас-спектр синтезованого композиту.

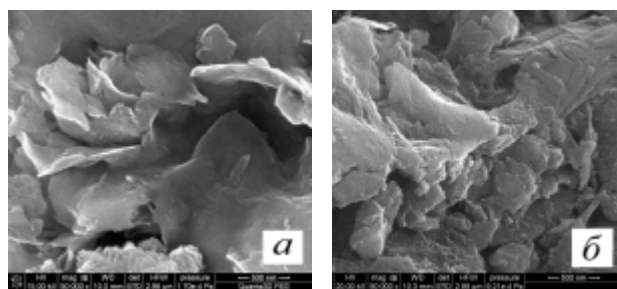


Рис. 5. СЕМ-зображення (x50 000) поверхні вихідного (а) та модифікованого (б) сапоніту.

верхні вихідного та модифікованого полімером сапоніту представлені на рис. 5. На фотографіях видно, що полімер на поверхні мінералу розміщений рівномірно у вигляді тонкої плівки, яка незначним чином зменшує пористість поверхні мінералу. Таким чином, отримані СЕМ-

фото добре узгоджуються з параметрами поверхні, розрахованими методом БЕТ.

Дослідження сорбційної здатності синтезованого композиту щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III) включали: визначення оптимального діапазону рН середовища сорбції; встановлення необхідного часу контакту фаз для досягнення сорбційної рівноваги у статичному режимі сорбції; побудову ізотерм сорбції відповідних металоіонів на поверхні синтезованого композиту; розрахунок сорбційної ємності щодо кожного з перерахованих іонів металів і порівняння з такою для вихідного сапоніту.

Результати досліджень сорбційної здатності сапоніту, *in situ* модифікованого полі[N-(4-карбоксифеніл)метакриламідом], щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III) при різних значеннях кислотності середовища наведено у табл. 1. Аналіз таблиці засвідчує, що синтезований композит виявляє максимальну сорбційну активність щодо мікрокількостей усіх досліджених металоіонів у нейтральному середовищі, кількісно сорбуючи до 100 мкг іонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) з їх нітратів.

Слід зазначити, що при контакті поверхні синтезованого композиту з розчином NaHCO₃ (рН 8.1) спостерігалось часткове змивання іммобілізованого полімеру, розчин набував яскраво-жовтого кольору.

Враховуючи усе згадане вище, подальші дослідження сорбційних властивостей модифікованого сапоніту проводили з вихідними роз-

Таблиця 1

Залежність ступеня сорбції іонів металів на поверхні сапоніту, *in situ* модифікованого полі[N-(4-карбоксифеніл)метакриламідом], від рН середовища *

рН	Ступінь сорбції, %			
	Pb(II)	Cd(II)	Cu(II)	Fe(III)
4.0 (фталатний буфер)	38.30	0	13.23	34.60
5.5 (дистильована вода)	99.99	93.13	99.99	99.99
8.0 (аміачно-ацетатний буфер)	99.99	51.72	92.72	0

* Умови досліду: $m_{\text{сорб}} = 0.1$ г; $V_{\text{розч}} = 25$ мл; $m_{0\text{М}} = 100$ мкг; час контакту 24 год.

чинами солей Cu(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) без додавання буферів.

На рис. 6 показані залежності ступеня сорбції іонів Cu(II), Pb(II), Fe(III) та Cd(II) на поверхні сапоніту, *in situ* модифікованого полі[N-(4-карбоксифеніл)метакриламідом], від часу контакту у статичному режимі. Як видно з цього рисунку, іони Pb(II) та Cd(II) максимально сорбуються протягом 30 хв контакту з композитом, після чого встановлюється сорбційна рівновага. А для іонів Cu(II) та Fe(III) протягом перших 30 хв контакту сорбується тільки половина від максимально можливої кількості (табл. 1) і сорбційна рівновага встановлюється через декілька годин контакту. Отримані залежності можуть свідчити про різні механізми сорбції цих пар іонів.

З метою встановлення значень сорбційної ємності модифікованого сапоніту щодо досліджених іонів металів були побудовані їх ізотерми сорбції та порівняні з такими для вихідного мінералу. Усі одержані ізотерми належать до 2L-виду, що свідчить про рівномірне розташування сорбованих металоіонів на твердій поверхні композиту, і дозволяють розрахувати сорбційну ємність для вихідного та модифікованого сапоніту [10].

Значення сорбційної ємності вихідного та модифікованого сапоніту щодо кожного з досліджених іонів металів, розраховані з даних ізотерм сорбції, зведені у табл. 2. Дані цієї таблиці дозволяють стверджувати, що сорбційна ємність сапоніту після модифікації полі[N-(4-кар-

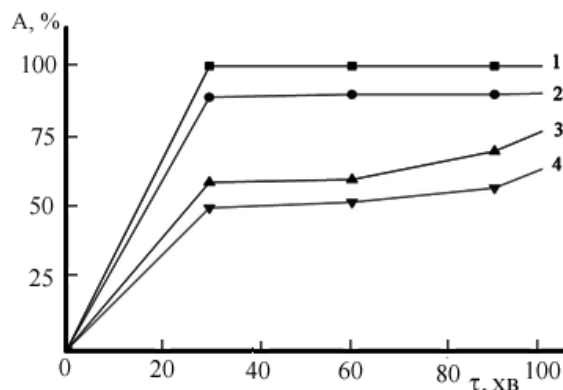


Рис. 6. Залежність ступеня сорбції (А) іонів Pb(II) (1), Cd(II) (2), Fe(III) (3) та Cu(II) (4) від часу контакту з синтезованим композитом у статичному режимі.

Таблиця 2

Порівняння сорбційної ємності модифікованого та вихідного сапоніту щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III)

Катіон	Вихідний сапоніт		Модифікований сапоніт	
	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г
Fe(III)	0.014	0.78	0.024	1.34
Pb(II)	0.016	3.31	0.018	3.73
Cd(II)	0.003	0.34	0.006	0.67
Cu(II)	0.017	1.09	0.033	2.11

боксифеніл)метакриламідом] у молярному співвідношенні зростає щодо іонів Fe(III) у 1.7 разів, іонів Cd(II) та Cu(II) — у 2 рази і залишається практично незмінною щодо іонів Pb(II). Зростання сорбційної ємності синтезованого композиту по відношенню до іонів Cu(II), Cd(II) та Fe(III) можна пояснити сорбцією за рахунок комплексоутворення з молекулами іммобілізованого полімеру.

ВИСНОВКИ. Шляхом гетерогенної полімеризації здійснено *in situ* модифікацію сапоніту Ташківського родовища полі[N-(4-карбоксифеніл)метакриламідом]. Факт закріплення полімеру на поверхні мінералу підтверджено за допомогою ІЧ-спектроскопії. Кількість іммобілізованого полімеру у складі синтезованого матеріалу за даними термогравіметричного аналізу становить 11.38 %. За результатами комп'ютерної обробки даних ізотерм адсорбції/десорбції азо-

ту методом БЕТ та з аналізу СЕМ-фото встановлено, що полімер на поверхні мінералу розміщений рівномірно у вигляді тонкої плівки, яка незначним чином зменшує пористість поверхні. У результаті порівняння сорбційних властивостей вихідного та модифікованого полімером сапоніту щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III) зафіксовано збільшення сорбційної ємності сапоніту після модифікації полімером щодо Cd(II), Cu(II) та Fe(III).

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОТНОСИТЕЛЬНО ИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ САПОНИТА, *IN SITU* МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИ[N-(4-КАРБОКСИФЕНИЛ)МЕТАКРИЛАМИДОМ]

Э.С.Яновская^{1*}, И.О.Савченко¹, Я.В.Полонская¹, Л.А.Ольховик¹, Д.Стерник², О.Ю.Кичкирук³

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

² Университет имени М.Скłodовской-Кюри, пл. М.Скłodовской-Кюри, 2, Люблин, 20-031, Польская народная республика

³ Житомирский государственный университет имени Ивана Франко, ул. Пушкинская, 42, Житомир, 10008, Украина

* e-mail: elina_yanovska@ukr.net

Методом *in situ* иммобилизации поли[N-(4-карбоксифенил)метакриламида] на поверхности сапонита Ташковського месторождения получен новый органо-минеральный композитный материал. По результатам термогравиметрического анализа найдено, что масса иммобилизованного полимера составляет 11.38 %. Зафиксировано повышение сорбционной способности минерала после модификации выбранным полимером относительно ионов Cu(II), Cd(II) и Fe(III).

К л ю ч е в ы е с л о в а: сорбция, *in situ* модификация, гетерогенная полимеризация, полиметакриламид 4-аминобензойной кислоты, органо-минеральные композиты, ионы токсичных металлов.

SORPTION PROPERTIES OF SAPONITE *IN SITU* MODIFIED BY POLY[N(4CARBOXYPHENYL)METHACRYLAMIDE] ON TOXIC METALS IONS

E.S.Yanovska^{1*}, I.O.Savchenko¹, Y.V.Polonska¹, L.A.Ol'khovik¹, D.Sternik², O.Yu.Kychkyruk³

¹ Taras Shevchenko Kyiv National University, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² Maria Curie-Skłodowska University, 2 Maria Curie-Skłodowska Sq., Lublin, 20-031, Poland

³ Ivan Franko Zhytomyr State University, 42 Pushkin Str., Zhytomyr, 10008, Ukraine
* e-mail: elina_yanovska@ukr.net

A new organo-mineral composite material has been synthesized by *in situ* immobilization of poly-[N(4carboxyphenyl)methacrylamide] on the Saponite of Tashkivsky occurrence surface. According to the results of thermogravimetric analysis it was found that the mass of immobilized polymer is 11.38 %. The increase in the sorption capacity of the mineral after its modification by the selected polymer with respect to the ions Cu(II), Cd(II) and Fe(III) was recorded.

K e y w o r d s: sorption, *in situ* modification, heterogeneous polymerization, polymethacrylamide 4-aminobenzoic acid, organo-mineral composites, toxic metals ions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гурін В.М., Бойко І.І., Рудиченко В.Ф. Використання природного мінералу сапоніту для знезараження води // Лікарська справа. -1995. -№ 5-6. -С. 177-179.
2. Кулик М.Ф. Засуха Т.В., Луцок М.Б. Сапоніт і аеросил у тваринництві та медицині. -Вінниця: ФОП Рогальська І.О., 2012.
3. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Wong C.S. et al. Preparation and characterization of chitosan-zeolite composites // J. Appl. Polym. Sc. -2012. -125. -P. 2417-2425.
4. Tang Z., Liu P., Guo J., Su Z. Preparation of polyaniline/vermiculite clay nanocomposites by *in situ* chemical oxidative grafting polymerization // Polymer Int. -2009. -58. -P. 552-556.
5. Ryabchenko K., Yanovska E., Melnyk M. et al. Adsorption properties of bentonite with *in situ* immobilized polyaniline towards anionic forms of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) // Materials Science. -2016. -22, № 2. -P. 249-255.
6. Budnyak T.M., Yanovska E.S., Kichkiruk O.Yu. et al. Natural Minerals Coated by Biopolymer Chitosan: Synthesis, Physicochemical and Adsorption Properties // Nanoscale Res. Lett. -2016. -11, № 1. -11:492, DOI 10.1186/s11671-016-1696-y.
7. Sapurina I., Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures // Polymer Int. -2008. -57. -P. 295-1325.
8. Yanovska E., Savchenko I., Sternik D. et al. In Situ Immobilization on the Silica Gel Surface and Adsorption Capacity of Poly[N-carboxyphenyl] methacrylamide on Toxic Metal ions // Nanoscale Res. Lett. -2017. -12:313, DOI 10.1186/s11671-017-2066-0.

9. Смит А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия. -М.: Мир, 1982 .
10. Parfitt G.D., Rochester C.H. Adsorption from solution at the solid/liquid interface. -М.: Mir, 1986.

REFERENCES

1. Girin V.M., Boyko I.I., Rudichenko V.F. Use of natural mineral saponite for disinfection of water. *Likarska Sprava*. 1995. (5–6): 177.
2. Kulik M.F., Zasuha T.V., Lutsyuk M.B. Saponite and aerosil in livestock and medicine. (Vinnytsya: IE Rogalskaya I.O., 2012).
3. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Wong C.S., Hanafiah M.A.K.M. Preparation and characterization of chitosan-zeolite composites. *J. Appl. Polym. Sc.* 2012. **125**: 2417.
4. Tang Z., Liu P., Guo J., Su Z. Preparation of polyaniline/vermiculite clay nanocomposites by *in situ* chemical oxidative grafting polymerization. *Polymer International*. 2009. **58**: 552.
5. Ryabchenko K., Yanovska E., Melnyk M., Sternik D., Kichkiruk O., Tertykh V. Adsorption properties of

- bentonite with *in situ* immobilized polyaniline towards anionic forms of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V). *Materials Science*. 2016. **22** (2): 249.
6. Budnyak T.M., Yanovska E.S., Kichkiruk O.Yu., Sternik D., Tertykh V.A. Natural Minerals Coated by Biopolymer Chitosan: Synthesis, Physicochemical and Adsorption Properties. *Nanoscale Research Letters*. 2016. **11** (1): 11:492, DOI 10.1186/s11671-016-1696-y.
7. Sapurina I., Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. *Polymer International*. 2008. **57**: 295.
8. Yanovska E., Savchenko I., Sternik D., Kichkiruk O., Ol'khovik L., Buriachenko I. *In Situ* Immobilization on the Silica Gel Surface and Adsorption Capacity of Poly[N-carboxyphenyl) methacrylamide on Toxic Metal ions. *Nanoscale Research Letters*. 2017. 12:313, DOI 10.1186/s11671-017-2066-0.
9. Smith A.L. *Applied IR spectroscopy*. (Moscow: Mir, 1982).
10. Parfitt G.D., Rochester. C.H. Adsorption from solution at the solid/liquid interface. (Moscow: Mir, 1986).

Надійшла 15.12.2017

УДК 546.562'64'42'4'87:546.62'888'882'831+549.5

О.Г.Дзязько*, С.А.Неділько, І.В.Фесич, Т.А.Войтенко, А.О.Пилипенко, М.А.Зеленько
НАДПРОВІДНІ ОКСИДНІ КОМПОЗИТИ ТА ЇХ СТІЙКІСТЬ

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна
* e-mail: dziazko@univ.kiev.ua*

Синтезовано композитні матеріали на основі високотемпературної надпровідної (ВТНП) кераміки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y-123), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.2}$ (Bi-2212). Як добавки використано Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 та Ta_2O_5 . Досліджено вплив добавок в одержаних композитах на процеси їх деградації під дією водяної пари та води при різних температурах, зміну фазового складу та електрофізичні характеристики зразків.

К л ю ч о в і с л о в а: ВТНП, Y-123, Bi-2212, легуючі домішки, композитні матеріали, деградація, резистивні властивості.

ВСТУП. Високотемпературні надпровідні (ВТНП) купрати є перспективними матеріалами для фундаментальних і прикладних досліджень при створенні електричних моторів, накопичувачів енергії, надпотужних магнітів, компонентів надвисокочастотного діапазону тощо [1]. Широкому практичному застосуванню ВТНП купратів заважають процеси деградації надпровідної кераміки, що призводять до зниження, а іноді й до втрати їх надпровідних властивостей. Тому актуальним завданням є стабілізація електрофізичних характеристик ВТНП та покращення однорідності їхньої структури шляхом введення легуючих домішок неорганічної компоненти. Введення іншої фази в надпровідну кераміку може призводити до незначного зниження температури переходу в надпровідний стан, але також може значно поліпшувати хімічну стійкість та механічні властивості кераміки. Зокрема, легуючі домішки сприяють утворенню ефективних центрів пінінгу та їх збільшенню, що позитивно позначається на струмонесучій здатності надпровідних оксидів. Так, з літературних джерел відомо вплив добавок арентуму [2], магнію [3], алюмінію [4] та бору [5] на властивості надпровідної сполуки Bi-2212 та Nb_2O_5 і WO_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 [6–8] як добавки до Y-123.

Дослідженням деградації ВТНП-купратів $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ [9,10] та $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [11] у

розчинах електролітів встановлено, що кислоти не тільки подавляють надпровідність, а й повністю руйнують кераміку. Дія лугів на ВТНП-кераміку відбувається дещо повільніше. При дії розчинів електролітів швидкість руйнування ВТНП-фази змінюється в наступному порядку: $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{SO}_4 \gg \text{NaOH}$.

Втрата надпровідних властивостей Y-123 та Bi-2212 у цих розчинах пов'язана з розчиненням і переходом у рідку фазу окремих іонів або усіх складових частин ВТНП-матеріалів.

При застосуванні виробів з ВТНП головним атмосферним чинником, що впливає на стабільність надпровідної кераміки є волога. Тому метою нашого дослідження було вивчення впливу неорганічних добавок оксидів Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 та Ta_2O_5 (температура топлення яких значно вища за температуру топлення надпровідної кераміки) на стабільність Y-123 і Bi-2212 ВТНП-кераміки при дії вологого середовища та водяної пари.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідними речовинами для синтезу надпровідної кераміки були оксиди бісмуту, купруму, ітрію; карбонати кальцію, стронцію та барію (ч.д.а.); оксиди алюмінію, цирконію, ніобію, танталу (х.ч.). Реактиви, які використовували для синтезу, були попередньо проаналізовані на вміст іонів відповідних металів. Аналіз ре-

© О.Г.Дзязько, С.А.Неділько, І.В.Фесич, Т.А.Войтенко, А.О.Пилипенко, М.А.Зеленько, 2018

човин здійснювали трилонометрично: ітрій та бісмут — прямим титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим; купрум — прямим титруванням з індикатором мурексидом; кальцій та стронцій — оберненим титруванням з індикатором еріохром чорним “Т”; барій аналізували гравіметричним методом. Вміст Cu^{2+} та Cu^{3+} в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ і $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ встановлювали методом йодометричного титрування [12, 13].

Синтез ВТНП-кераміки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ має деякі особливості, які обумовлені леткістю оксиду бісмуту. Для синтезу композитів на основі кераміки Bi-2212 нами був використаний двостадійний метод — метод прекурсору. На першій стадії золь-гель методом одержували прекурсор, який містив стронцій, кальцій та купрум. Формування ВТНП-фази відбувалось на другій стадії синтезу при взаємодії прекурсору з оксидом бісмуту традиційним керамічним методом. Щоб запобігти випаровуванню оксиду бісмуту, зразки пресували у вигляді таблеток. Композитні добавки додавали разом з оксидом бісмуту на другій стадії. Синтез здійснювали при температурі 810–830 °C впродовж 50 год.

Зразки неорганічних композитів синтезовано з додаванням 5, 10 і 15 % мас. добавок Nb_2O_5 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 і ZrO_2 .

Процес розкладу шихти при синтезі ВТНП-сполук та дослідження процесу деградації композитної кераміки контролювали рентгенографічним та ІЧ-спектроскопічним методами.

Фазовий склад зразків і параметри елементарної комірки знаходили методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з довжиною хвилі 1.54178 Å та Ni-фільтром.

Деградацію зразків під дією водяної пари та води вивчали на компактних зразках (у вигляді таблеток товщиною 1–2 мм та діаметром 15 мм). Контроль за процесами деградації здійснювали методом РФА, за допомогою якого встановлювали зміну відносної долі надпровідної фази. Розрахунок проводили за формулою:

$$X_{\text{Y-123(Bi-2212)}} = \frac{I_{\text{Y-123(Bi-2212)}}}{I_{\text{Y-123(Bi-2212)}} + I_{\text{деград}}}, \quad (1)$$

де $X_{\text{Y-123(Bi-2212)}}$ — відносна доля надпровідної фази Y-123 (або Bi-2212); $I_{\text{Y-123(Bi-2212)}}$ —

відносна інтенсивність максимальної дифракційної смуги Y-123 $\{d = 2.7345 (2\ 1\ 0)\}$ (або фази Bi-2212 $\{d = 2.6994 (1\ 1\ 0)\}$); $I_{\text{деград}}$ — відносна інтенсивність найбільш максимальної дифракційної смуги продуктів деградації.

Для дослідження процесу деградації використовували бідистильовану воду згідно з ДСТУ ISO 3696:2003.

ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу в області 400–4000 cm^{-1} записували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) у таблетках з KBr. Резистивні властивості отриманих зразків вимірювали стандартним чотирьохконтактним методом на приладі АСТС з використанням індій-галієвої евтектики в інтервалі температур 300–78 К.

Методом РФА знайдено, що зразки з вмістом більше 5 % мас. неорганічних домішок виявилися не однофазними, крім того, в них були відсутні надпровідні фази Y-123 та Bi-2212. Тому для подальшого дослідження використовували зразки з масовим вмістом 5 % добавок.

За даними РФА композити на основі Y-123 з оксидом алюмінію містять Y-123 фазу, Al_2O_3 і незначну кількість Y_2BaCuO_5 (Y-211). Для композитів на основі оксиду цирконію зразок містить фази Y-123, Y-211, BaZrO_3 та CuO . В композитах з добавкою оксиду ніобію основними є фази Y-123 та BaNb_7O_9 , також фіксується незначна кількість фази Y-123 та оксиду купруму. До складу зразка з добавкою оксиду танталу входять фази Y-123, Y-211, $\text{Ba}(\text{Y}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ та CuO . У всіх композитах домішки мало впливають на зміну параметрів кристалічної ґратки вихідної фази Y-123.

Додавання невеликої кількості оксиду цирконію призводить до суттєвого падіння температури переходу в надпровідний стан Y-123 фази, тоді як додавання Al_2O_3 та Ta_2O_5 її майже не змінюють, а введення Nb_2O_5 приводить навіть до незначного підвищення температури переходу в надпровідний стан (рис. 1).

Аналіз залежності T_c від вмісту нестехіометричного кисню для композитів Y-123 добре описується рівнянням Гомпертца (Gompertz Relation) $y = a \cdot \exp(-\exp(b - cx))$, де $a = 96.007516$, $b = 292.10356$, $c = 43.536814$, коефіцієнт кореляції 0.99.

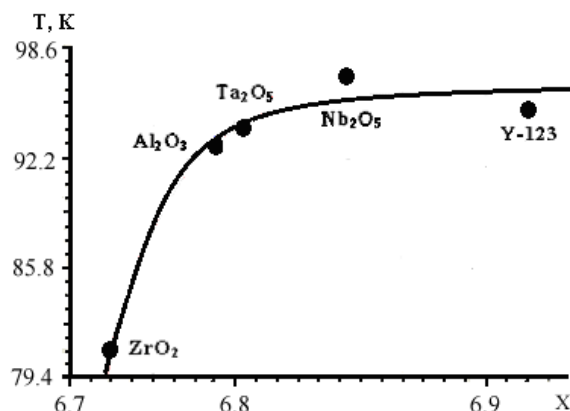


Рис. 1. Залежність температури переходу в надпровідний стан від кисневого індексу неорганічних композитів на основі Y-123 (5 % мас. добавок).

Таким чином, вплив домішок на стабілізацію переходу у надпровідний стан для композитів Y-123 можна виразити рядом: $ZrO_2 \leq Al_2O_3 \approx Ta_2O_5 \leq Nb_2O_5$.

Досліджено вплив оксидних добавок на властивості кераміки Bi-2212. Так, за даними РФА для композиту на основі Bi-2212 з Al_2O_3 виявлено його багатофазність: поряд з основною фазою Bi-2212 присутня фаза Bi-2201 і $Ca_3Al_2O_6$; у незначній кількості — смуги $SrAl_2O_4$ та $Ca_{0.5}Sr_{0.5}O$. У композиті з добавкою ZrO_2 ідентифіковано фази Bi-2212 та Bi-2201. Інших фаз не виявлено в межах похибки експерименту. Знайдено, що додавання диоксиду цирконію погіршує надпровідні властивості. Для композитів з добавками оксидів п'ятивалентних металів — ніобію і танталу — визначено, що зразки з 5 % мас. легуючої добавки практично повністю відповідають фазі Bi-2212. У незначному ступені присутні дифракційні смуги фази Bi-2201, а співвідношення фаз Bi-2201 до Bi-2212 збільшується при переході від оксиду ніобію до оксиду танталу.

Таким чином, введення композитних добавок Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 та Ta_2O_5 у Bi-вмісну кераміку призводить до зниження критичної температури переходу в надпровідний стан (рис. 2, а).

За своєю стабілізуючою дією до деградації композитних матеріалів на основі Bi-2212 неорганічні легуючі добавки можна розмістити в ряд: $ZrO_2 < Ta_2O_5 < Nb_2O_5 < Al_2O_3$. Помітний вплив на процес хімічної деградації ВТПН-кераміки мають температура і відносна вологість

навколишнього середовища. Підвищення температури збільшує швидкість хімічної взаємодії водяної пари з керамікою. Досліджено дію водяної пари при 100 °С на компактні керамічні зразки Y-123 з різними композитними добавками. Вже після 30 хв дії гарячої водяної пари на зразки відбувається їх деградація з погіршенням резистивних властивостей, а також перехід з орторомбічної до ненадпровідної тетрагональної форми Y-123, обумовлений втратою кисню. Усі зразки, до складу яких входять композитні добавки, втрачають надпровідні властивості і мають підвищений електричний опір, причиною якого може бути погіршення контактів між зернами кераміки внаслідок хімічної взаємодії кераміки з водою. Залежність електроопору від температури для композитних зразків набуває напівпровідниковий характер (рис. 2, б).

Збільшення часу взаємодії керамічних зразків із гарячою водяною парою приводить до

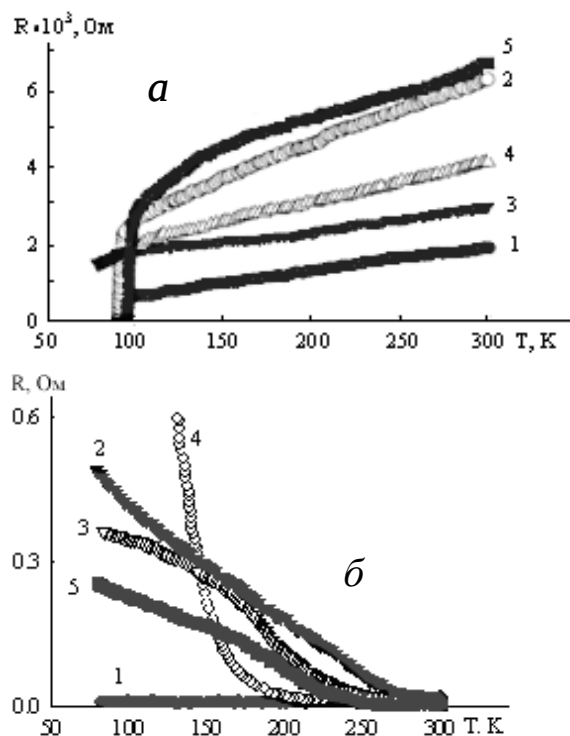
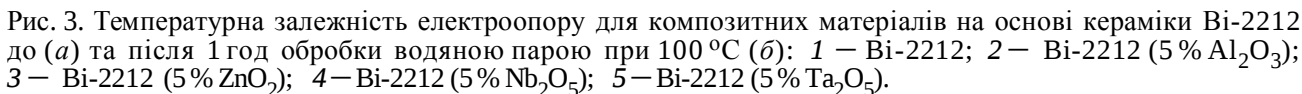
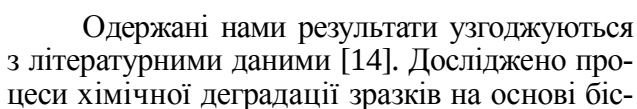
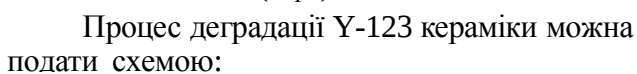


Рис. 2. Температурна залежність електроопору для композитних матеріалів на основі $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ до (а) та після 30-хвилинної обробки водяною парою при 100 °С (б): 1 — Bi-2212; 2 — Bi-2212 (5 % Al_2O_3); 3 — Bi-2212 (5 % ZnO_2); 4 — Bi-2212 (5 % Nb_2O_5); 5 — Bi-2212 (5 % Ta_2O_5).



За формулою (1) розраховано відносну зміну кількості фази Y-123 з часом при дії гарячої (100 °C) водяної пари. Додавання 5 % мас. композитних добавок Nb₂O₅, Ta₂O₅ та ZrO₂ зменшує швидкість руйнування надпровідної фази. Додавання Al₂O₃, навпаки, прискорює деградацію надпровідної кераміки. В літературі існує припущення [14], що висока здатність Y-123 до деградації пов'язана не з високим окислювальним потенціалом, а обумовлена наявністю вакансій V_O у кисневій підгратці:



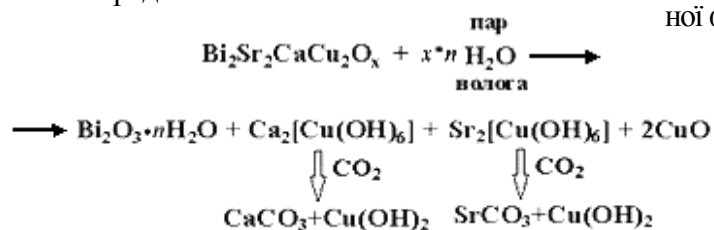
Після 1 год дії гарячої водяної пари на не-
 легований зразок та на зразки з легуючими до-
 бавками відбувається втрата надпровід-
 ності для всіх зразків. Навіть після по-
 лірування поверхні залежність електр-
 роопору від температури для всіх зраз-
 ків має напівпровідниковий характер. Залежність електроопору від темпера-
 тури переходу у надпровідний стан
 для зразків кераміки Ві-2212 до та пі-
 сля обробки водяною парою наведе-
 но на рис. 3. Збільшення часу взаємо-

дії зразків із водяною парою приводить до руйнування надпровідної фази та збільшення кількості продуктів деградації.

Композитні добавки по-різному впливають на стійкість керамічних зразків. Добавки оксиду танталу не впливають на процеси хімічної деградації надпровідної кераміки Bi-2212. Зразок із ZrO_2 реагує з водяною парою дещо швидше нелегованого зразка. Добавки оксидів ніобію та алюмінію, навпаки, підвищують стійкість зразків до дії водяної пари.

Аналіз фазового складу нелегованого зразка протягом процесу деградації показав, що з часом продукти деградації змінюються. Кількість Bi-2212 весь час зменшується. Протягом перших 2 год процесу взаємодії зразка з водяною парою кількість фази $Bi_2Sr_2CuO_x$ збільшується, але потім вона руйнується. Впродовж усього процесу деградації збільшується кількість фаз Ca_2CuO_3 та Sr_2CuO_3 . Проміжним продуктом взаємодії кераміки з водою зафіксовано фазу $CuBi_2O_4$.

Після 10 год дії водяної пари кераміка повністю руйнується. Зразки стають крихкими. Фазовий склад на поверхні та в середині зразків повністю ідентичний. Основними продуктами взаємодії кераміки з водою є Ca_2CuO_3 , Sr_2CuO_3 та Bi_2O_3 . Крім того, в незначному ступені присутні дифракційні смуги Ca_2CO_3 та Sr_2CO_3 . Наявність карбонатів кальцію та стронцію серед продуктів деградації пояснюється присутністю CO_2 у повітрі. Таким чином, процес хімічної деградації Bi-2212 під дією води чи водяної пари можна представити схемою:



При дослідженні органічних композитів на основі надпровідної кераміки Bi-2212 знайдено, що залежність електричного опору від температури одержаних нами композитів практично нічим не відрізнялася від властивостей вихідної ВТНП-кераміки. Як композитний, так і вихідний зразок мали різкий надпровідний перехід при 83 К.

Була оцінена стійкість композитного зразка в порівнянні з чистою керамікою Bi-2212.

Для цього досліджено процес хімічної деградації зразків під дією водяної пари. Чиста бісмутова кераміка є досить стійкою. Помітна зміна надпровідних властивостей починається лише після 30 діб перебування в атмосфері 87 %-ї вологості при температурі 24 °С.

На початок процесу деградації надпровідної кераміки вказує зменшення критичної температури переходу в надпровідний стан. Розрахунок відносної зміни кількості надпровідної фази (по рівнянню (1)) показав, що за 30 діб перебування у вологому середовищі кількість фази Bi-2212 у композитному зразку практично не змінилася. Тоді як чиста бісмутова кераміка зазнала певної руйнівної дії: за 30 діб кількість фази Bi-2212 зменшилась більш ніж на 10 %. Після 60 діб дослідження кількість надпровідної фази для чистої бісмутової кераміки не перевищувала 50 %. При цьому надпровідний перехід не спостерігається зовсім. Для зразка, що був просочений полімером, за 60 діб перебування у вологому середовищі кількість надпровідної фази зменшилась лише на 20 %.

Неорганічні домішки вводять на стадії формування надпровідної фази. Тому майже неможливо уникнути хімічної взаємодії між елементами ВТНП-фази та домішкою. Саме це і призводить до зменшення частки надпровідної фази та зниження критичної температури переходу в надпровідний стан. Дія неорганічних домішок полягає в збільшенні розмірів зерен надпровідної фази та в створенні ефективних центрів пінінгу.

ВИСНОВКИ. Синтезовано композитні матеріали на основі ВТНП-кераміки $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8.2}$ (Bi-2212) з неорганічними добавками — Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 та Ta_2O_5 . Показано, що за своєю стабілізуючою дією до деградації композитних матеріалів неорганічні легуючі добавки можна розмістити в ряд: $ZrO_2 \leq Al_2O_3 \approx Ta_2O_5 \leq Nb_2O_5$ (для Y-123), $ZrO_2 < Ta_2O_5 < Nb_2O_5 < Al_2O_3$ (для Bi-2212).

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ И ИХ СТОЙКОСТЬ

А.Г.Дзязько*, С.А.Неділько, И.В.Фесич, Т.А.Войтенко, А.О.Пилипенко, М.А.Зеленько

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,

ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: dziazko@univ.kiev.ua

Синтезированы композитные материалы на основе высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y-123), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.2}$ (Bi-2212). В качестве добавок использованы Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Исследовано влияние добавок в полученных композитах на процессы их деградации под действием водяного пара и воды при разных температурах, изменения фазового состава и электрофизические характеристики образцов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: ВТСП, Y-123, Bi-2212, легирующие примеси, композитные материалы, деградация, резистивные свойства.

SUPERCONDUCTING OXIDE COMPOSITES AND THEIR STABILITY

O.G.Dzyazko*, S.A.Nedilko, I.V.Fesych,
T.A.Voitenko, A.O. Pylypenko, M.A.Zelenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: dziazko@univ.kiev.ua

Composite materials based on high temperature superconducting (HTSC) ceramics, such as $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y-123) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.2}$ (Bi-2212) with inorganic have been synthesized. Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 and Ta_2O_5 were used as inorganic additives. The effect of additives on degradation of the composites under the action of water and its vapor at various temperatures, on a change of phase composition and electro-physical characteristics of the samples have been investigated.

K e y w o r d s: HTSC, Y-123, Bi-2212, dopants, composite materials, degradation, resistive properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Неділько С.А., Дзязько О. Г., Зеленько М.А. Високотемпературна надпровідність. -Київ: вид-во Київ. ун-ту, 2010.
2. Sobha A., Aloysius R.P., Guruswamy P. et al. Phase evolution in Ag, Ag_2O and AgNO_3 added (Bi,Pb)-2223 superconductor // Physica C. -1998. -**307**. -P. 277-283.
3. Ленников В., Митина И., Казин П. и др. Образование высокотемпературного сверхпроводящего композита $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}/\text{MgO}$ из сложных оксидов // Журн. неорган. химии. -2000. -**45**, № 1.-С. 36-37.
4. Galestani G., Francesconi M. Effects of MgO and Al_2O_3 additions on the formation of the high Tc

phase and superconducting properties in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramic system // J. Less-Common Metals. -1990. -**164-165**. - P. 635-642.

5. Gololobov E., Prytkova N., Tomilo Zh. et al. Properties of high Tc superconducting metal oxide $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ with boron nitride additives // Phys. Stat. Sol. (A). -1990. -**117**. -P. 121-125.
6. Ushakova A.V., Karpova I.V., Lepesheva A.A. et al. Study of magnetic flux pinning in granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{nano ZrO}_2$ composites // JETP Letters. -2014. -**99**, № 2. -P. 99-103.
7. Hikichi Y., Maruta T., Suzuki S. et al. Property and Structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ Composite // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. -**31**, Pt. 2, № 9A. -P. L1232-L1235.
8. Moutalbi N., Noudem J.G., M'Chirgui A. Size effects of nano-scale pinning centers on the superconducting properties of YBCO single grains // Physica C: Superconductivity and its Applications. -2014. -**503**, № 8. -P. 105-108.
9. Morrish A. H., Zhou X. Z., Raudsepp M. et al. Susceptibility, crystal-structure, and Mossbauer study of the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ doped with iron // Can. J. Phys. -1987. -**65**. -P. 808-809.
10. Неділько С.А., Воловик М.Н., Антонова Н.В. Химическая деградация висмутсодержащей высокотемпературной сверхпроводящей керамики // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 7. -С. 705-707.
11. Liu H.K., Dou S. X., Bourdillon A. J. et al. A comparison of the stability of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+y}$ in various solutions // Supercond. Sci. and Technol. -1988. -**1**, № 4. -P. 194-197.
12. Barkatt A., Hojaji H., Michael K. et al. A comparative study of sintered and melt-grown recrystallized $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Physica C. -1989. -**153-155**. -P. 735-742.
13. Tang H.S., Deng J.F., Jiang A.R. et al. The determination of oxygen and trivalent copper content in Y-Ba-Cu-O superconductors // Ibid -1988. -**153-155**. -P. 826-827.
14. Еремина Е.А., Олейников Н.Н., Нефедов В.И. и др. Деградация пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при пропускании электрического тока // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. -1989. **XXXIV**, № 4. -С. 528-537.
15. Grishin A.M., Korenivski V.N., Ul'yanov A.N. Critical state in the Y-Ba-Cu-O ceramics // Modern Phys. Lett. B. -1991. -**5**. № 17. -P. 1175-1178.

REFERENCES

1. Nedil'ko S.A., Dzjaz'ko G., Zelen'ko M.A. *High-temperature superconducting*. (Kyiv.: Kyivs'kij universitet., 2010). [in Ukrainian].
2. Sobha A., Aloysius R.P., Guruswamy P., Warriar K.G.K., Syamaprasad U. Phase evolution in Ag,

- Ag₂O and AgNO₃ added (Bi,Pb)-2223 superconductor. *Physica C*. 1998. **307**: 277.
3. Lennikov V., Mitina I., Kazin P., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D. Formation of a high-temperature composite superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}/MgO from mixed oxides. *Zhurn. neorganich. him.* 2000. **45**(1): 36.
4. Galestani G., Francesconi M. Effects of MgO and Al₂O₃ additions on the formation of the high Tc phase and superconducting properties in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramic system. *Journal of the Less-Common Metals*. 1990. **164–165**: 635.
5. Gololobov E., Prytkova N., Tomilo Zh., Turtsevich D.M., Tseluevskii M.S., Shimanskaya N.M. Properties of high Tc superconducting metal oxide Bi₂Sr₂CaCu₂O_y with boron nitride additives. *Phys. Stat. Sol. (A)*. 1990. **117**: 121.
6. Ushakova A.V., Karpova I.V., Lepesheva A.A., Petrov M.I., Fedorov L.Yu. Study of magnetic flux pinning in granular YBa₂Cu₃O_{7-y}/nanoZrO₂ composites. *JETP Letters*. 2014. **99**(2): 99.
7. Hikichi Y., Maruta T., Suzuki S., Miyamoto M., Okada S., Kudou K. Property and Structure of YBa₂Cu₃O_{7-x}-Nb₂O₅ Composite. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992. **31**, Pt. 2 (9A): L1232.
8. Moutalbi N., Noudem J.G., M'Chirgui A. Size effects of nano-scale pinning centers on the superconducting properties of YBCO single grains. *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 2014. **503**(8): 105.
9. Morrish A.H., Zhou X.Z., Raudsepp M., Pankhurst Q.A., Luo Y.L., Maartense I.I. Susceptibility, crystal-structure, and Mossbauer study of the high-temperature superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ} doped with iron. *Can. J. Phys.* 1987. **65**: 808.
10. Nedil'ko S.A., Volovik M.N., Antonova N.V. Chemical Degradation of Bi-Based High-Tc Superconducting Ceramics. *Ukr. Khim. Zhurn.* 1991. **57**(7): 705. [in Russian].
11. Liu H.K., Dou S.X., Bourdillon A.J., Sorrell C.C. A comparison of the stability of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+y} with YBa₂Cu₃O_{6.5+y} in various solutions. *Supercond. Sci. and Technol.* 1988. **1**(4): 194.
12. Barkatt A., Hojaji H., Michael K., Thorpe A.N. A comparative study of sintered and melt-grown recrystallized YBa₂Cu₃O_x. *Physica C*. 1989. **153–155**: 735.
13. Tang H.S., Deng J.F., Jiang A.R., Hua Z.Y. The determination of oxygen and trivalent copper content in Y-Ba-Cu-O superconductors. *Physica C*. 1988. **153–155**: 826.
14. Eremina E.A., Olejnikov N.N., Nefedov V.I., Sokolov A.N. The degradation of YBa₂Cu₃O_{7-x} films with the transmission of electric current. *Mendeleev Communications*. 1989. **XXXIV**(4): 528. [in Russian].
15. Grishin A.M., Korenivski V.N., Ul'yanov A.N. Critical state in the Y-Ba-Cu-O ceramics. *Modern Physics Letters B*. 1991. **5**(17): 1175.

Надійшла 15.12.2017

УДК 544.3; 546.719

М.С.Ізюмський*, О.С.Баскевич, С.Г.Мельник, О.В.Штеменко

ВИЗНАЧЕННЯ СТАНДАРТНОЇ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ ДИХЛОРОТЕТРА- μ -КАРБОКСИЛАТІВ ДИРЕНІЮ(III)

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”,
просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна

* e-mail: maksimizumsky@gmail.com

Вивчено реакції згорання дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) (загальної формули $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$, де R — C_2H_5 , C_3H_7 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$) на повітрі. Продукти згорання визначено методами аналітичної хімії. Згідно з кривими диференційно-термічного аналізу встановлено експериментальні значення стандартних теплот утворення $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$, які складають 77319, 112016, 85888, 115218 кДж/моль відповідно. Методом Полінга, за значеннями електронегативності атомів елементів, розраховано теоретичну стандартну ентальпію утворення досліджуваних комплексів.

К л ю ч о в і с л о в а: хлорокарбоксилат, кластер, реній, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса, термодинаміка, термодеструкція.

ВСТУП. Координаційна хімія кластерних галогенокарбоксилатних сполук диренію(III) за трохи більший період ніж півсторіччя свого існування отримала широкий розвиток завдяки унікальним властивостям такого класу сполук.

Кластерні галогенокарбоксилатні сполуки диренію(III) широко не застосовуються, зважаючи на їх ціну, але в перспективі можуть використовуватися для одержання металічного ренію високої чистоти, каталітичних та композиційних матеріалів [1–7], покриттів, нанесених хімічною газофазною металізацією [8] — CVD (Chemical Vapor Deposition), створення нових матеріалів, сплавів та як модельні системи для аналогічних сполук технецію.

Біядерні кластерні карбоксилатні комплекси ренію(III) з четверним зв'язком метал-метал відомі науці більш ніж 60 років [9–13]. Але на даний час термодинамічні властивості для цього класу сполук відображені в літературі недостатньо [14, 15]. Термодинамічні дослідження термічної деструкції біядерних кластерних карбоксилатів ренію(III) дуже важливі для встановлення механізму реакцій і є актуальними на сьогодні.

Наша робота присвячена отриманню зна-

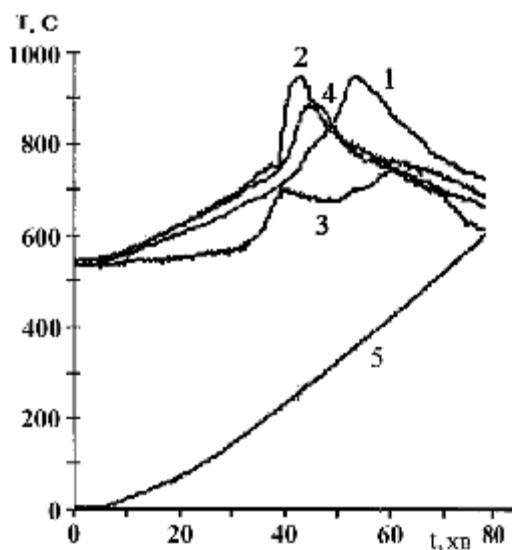
чень теплот реакцій термодеструкції і стандартних ентальпій утворення дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III). Розраховано термодинамічні параметри реакцій згорання і термічної деструкції хлорокарбоксилатів диренію(III) структурного типу “китайський ліхтарик”. Теплота поглинання в процесі реакції (Q_p), визначена за експериментальними кривими диференційно-термічного аналізу (ДТА), стандартна ентальпія утворення ($\Delta H_{f,298}^0$) — за другим законом термохімії та теоретично [16–18].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Одержано експериментальні криві ДТА згорання на повітрі дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) загальної формули $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$, де R — C_2H_5 , C_3H_7 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (рисунок).

Розраховано площі екзотермічних піків на кривих ДТА, які відповідають теплотам при згоранні комплексів ($\Delta H_{f,298,\text{згор}}^0$, кДж/моль) [19]: для $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4]$ — 77319, $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_4]$ — 112016, $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_4]$ — 85888.5, $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4]$ — 115218.

Зміну ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса для досліджуваних реакцій обчисле-

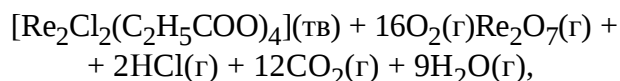
© М.С.Ізюмський, О.С.Баскевич, С.Г.Мельник, О.В.Штеменко, 2018



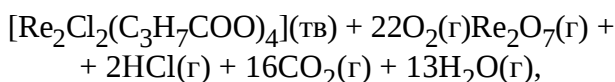
Експериментальні криві ДТА згорання на повітрі дихлоротетра-μ-карбоксилатів диренію (III): 1 — $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_4]$; 2 — $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4]$; 3 — $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_4]$; 4 — $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4]$; 5 — температура, °C. Відкритий тип тиглю; швидкість нагрівання — 10 °C/хв; Pt–PtRh — термомпара; маса наважки — 200 мг.

но за стандартними формулами [18].

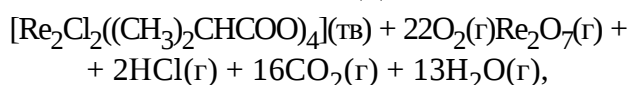
При згоранні комплексів відбуваються наступні реакції:



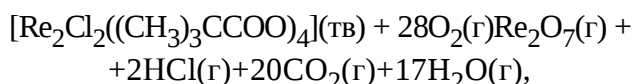
$$\Delta H = -85645 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H = -122882 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H = -96755 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H = -128626 \text{ кДж/моль}.$$

На основі другого закону термодинаміки та даних про термодинамічні властивості продуктів реакції [20] розраховано теплоти утворення вихідних дихлоротетра-μ-карбоксилатів диренію (III) (таблиця).

Використовуючи шкалу електронегативно-

сті елементів, яка складена на основі експериментально встановлених значень теплот утворення, можна розрахувати приблизну ентальпію утворення будь-якої сполуки методом Полінга [14]. Літературні дані значення енергій зв'язку для Re–Re становлять 115 ккал/моль [21], для C–C — 62.8 або 85 ккал/моль [22]. Дані розрахунків наведено в таблиці.

Експериментальні та теоретичні значення теплот утворення кластерних хлорокарбоксилатів диренію (III) структури "китайський ліхтарик"

Комплекс	$\Delta H_{f,298,\text{утв}}^0$, кДж/моль		Δ , %*
	експеримент	теорія	
$[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4]$	77319	79935	3.27
$[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_4]$	112016	112777	0.68
$[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_4]$	85888.5	87133.5	1.43
$[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4]$	115218	119429	3.50

* Δ — похибка в межах методів.

Перевіркою істинності визначення стандартної ентальпії утворення ($\Delta H_{f,298}^0$) є розрахунок ентальпії згорання ($\Delta H_{f,298,\text{згор}}^0$) дихлоротетра-μ-карбоксилатів диренію (III), згідно з другим наслідком закону Геса [23]:

$$\Delta H_{f,298,\text{згор}}^0([\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4]) = 85645 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298,\text{згор}}^0([\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_4]) = 122882 \text{ кДж/моль},$$

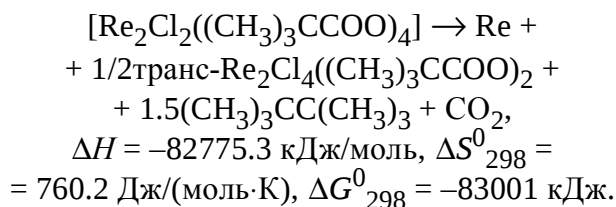
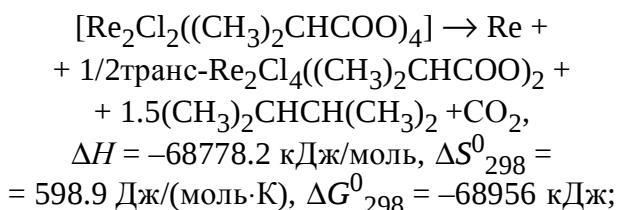
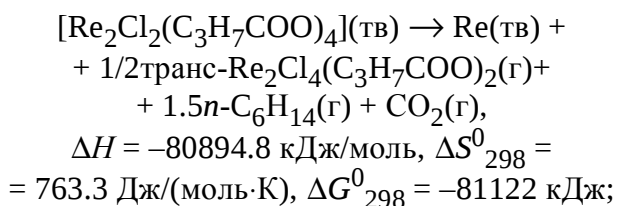
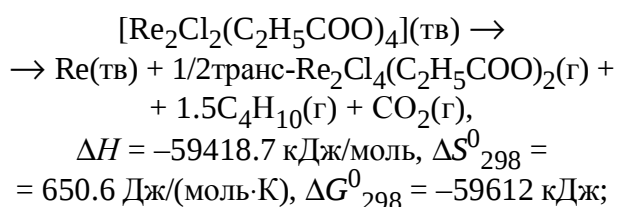
$$\Delta H_{f,298,\text{згор}}^0([\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_4]) = 96755 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298,\text{згор}}^0([\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4]) = 128626 \text{ кДж/моль}.$$

Враховуючи одержані значення ентальпій утворення, можна встановити закономірність підвищення стійкості до термічної деструкції в ряді хлорокарбоксилатів структурного типу "китайський ліхтарик", в залежності від кислотного залишку: $\text{C}_2\text{H}_5 < (\text{CH}_3)_2\text{CH} < (\text{CH}_3)_3\text{C}$. Аналогічні дані були наведені раніше для транс-карбоксилатів у роботах [14, 15] і добре узгоджуються з результатами даної роботи.

Отримання термодинамічного параметру, такого як стандартна теплота утворення речовини, для даного класу сполук дає можливість оцінки ймовірності перебігу процесу термодеструкції з виділенням металічного ренію та утворенням транс-ізомеру. Ця оцінка проводилася за допомогою зміни вільної енергії Гіббса. Ентропії комплексів розраховані теоретично [20] і складають, Дж/(моль·К): для $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4]$ – 418.2, $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_4]$ – 424.8, $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_4]$ – 424.8, $[\text{Re}_2\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_4]$ – 431.

З літератури достовірно відомо, що терморозклад дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) відбувається з виділенням металічного ренію та утворенням газоподібних продуктів, одним із яких є транс-ізомер [24]. З довідкової літератури [20] взято термодинамічні дані для бутану ($S_{298}^0 = 310.12$ Дж/моль·К; $\Delta H_{f,298}^0 = -126.15$ кДж/моль) та газоподібного гексану ($S_{298}^0 = 388.4$ Дж/моль·К; $\Delta H_{f,298}^0 = -167.19$ кДж/моль). Для 2,3-диметилбутану відомо, що $S_{298}^0 = 278.85$ Дж/моль·К [25], $\Delta H_{f,298}^0 = -177.8$ кДж/моль [26]. Для 2,2,3,3-тетраметилбутану $S_{298}^0 = 389.3$ Дж/моль·К [27], $\Delta H_{f,298}^0 = -226.2$ кДж/моль [28]. Одержані наступні термохімічні рівняння реакцій терморозкладу дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III):



Порівнюючи одержані значення теплот згорання кластерних дихлоротетра- μ -карбоксилатів диренію(III) з теплотами згорання палива, (наприклад, з бензином 25.5–26.2 МДж/кг [29]) одержимо відхилення в бік більших значень, які залежать від великої молекулярної маси біядерних кластерних карбоксилатів ренію(III) та наявності четверного зв'язку Re–Re.

У роботі використано спектрофотометр СФ-46 та дериватограф системи Паулік–Паулік–Ердеї Q1500D. Криві ДТА одержували при швидкості нагрівання 10 °С/хв з відкритим типом тиглю на повітрі. Транс-карбоксилат випаровувався та виносився потоком інертного газу із зони нагріву і десублімувався на холодних стінках кварцевої трубки (світло-блакитна речовина). Осад змивався абсолютним метанолом та був ідентифікований УФ-спектроскопією [10, 30]. Металоподобний продукт термолізу змивався концентрованим H_2O_2 , а надлишок пероксиду видалявся кип'ятінням. Утворена перенатна кислота визначена за реакцією калій роданіду (KSCN) та станум(II) хлориду (SnCl_2) (жовтувато-коричнева сполука) [31]. Утворення насичених вуглеводнів встановлено пропусканням реакційних газів через холодний розчин калій перманганату [32].

ВИСНОВКИ. Одержано експериментальні та теоретичні значення стандартної ентальпії утворення для ряду кластерних хлорокарбоксилатів диренію(III) структурного типу “китайський ліхтарик”. Встановлено ряд збільшення термодинамічної стабільності тетракарбоксилатів у залежності від замісника (кДж/моль):

$\text{C}_2\text{H}_5(77319) < (\text{CH}_3)_2\text{CH}(85888.5) < \text{C}_3\text{H}_7(112016) < (\text{CH}_3)_3\text{C}(115218) < \text{ймовірно } \text{C}_4\text{H}_9$. Розраховано вільну енергію Гіббса для процесів утворення транс-карбоксилатів та металічного ренію, яка підтвердила у поєднанні з експериментом термодинамічну можливість протікання досліджених процесів. Дані роботи мож-

на використовувати для прогнозування і контролю процесів у газовій фазі при отриманні металічного ренію та матеріалів на його основі.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДИХЛОРОТЕТРА-μ-КАРБОКСИЛАТОВ ДИРЕНИЯ(III)

М.С.Ізюмський, А.С.Баскевич, С.Г.Мельник, О.В.Штеменко

ДВУЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, просп. Гагарина, 8, Дніпр, 49005, Україна

* e-mail: maksimizumsky@gmail.com

Изучены реакции сгорания дихлоротетра-μ-карбоксилатов дирения(III) общей формулы $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$, где R — C_2H_5 , C_3H_7 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, на воздухе. Продукты сгорания определены методами аналитической химии. По экспериментальным кривым дифференциально-термического анализа рассчитаны значения стандартных теплот образования $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$, где R — C_2H_5 , C_3H_7 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, которые составили 77319, 112016, 85888 и 115218 кДж/моль соответственно. Методом Полинга, по значениям электроотрицательности атомов элементов, рассчитана теоретическая стандартная энтальпия образования исследуемых комплексов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: хлорокарбоксилат, кластер, рений, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, термодинамика, термодеструкция.

THE STUDY OF ENTHALPHY OF FORMATION FOR DIRHENIUM(III) DICHLOROTETRA-μ-CARBOXYLATES

M.S.Iziumskyi*, A.S.Baskevich, S.G.Melnyk, A.V.Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Avenue, Dnipro, 49005, Ukraine

* e-mail: maksimizumsky@gmail.com

Exothermic reactions for dirhenium(III) dichlorotetra-μ-carboxylates $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$, where R = C_2H_5 , C_3H_7 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, of burning in air were investigated. The products of burning by methods of chemical analysis were studied. Standard enthalpies of formation for $[\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{RCOO})_4]$, where R = C_2H_5 , C_3H_7 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, are 36966, 63531, 35541, 66350 kJ/mol by using the DTA curves of reactions of complexes burning were obtained. Theoretical enthalpies of complex formation were calculated by Linus Pauling semiempirical method.

К e y w o r d s: chlorocarboxylate, cluster, rhenium, enthalpy, entropy, Gibbs energy, thermodynamic, thermodestruction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ряшенцева М.А. Каталитические свойства рения и его соединений // Успехи химии. -1969. -38, № 11. -С. 2050–2074.
2. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. -М.: Наука, 1983.
3. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1973. -№ 7. -С. 1583–1587.
4. Анисимов С.Б., Крашенникова В.М., Платонов М.С. Исследование каталитических свойств рения и некоторых его соединений // Журн. орган. химии. -1935. -5. -С. 1059–1060.
5. Biloen P., Helle J.N., Verbeck H. et al. The role of rhenium and sulfur in platinum-based hydrocarbon-conversion catalysts // J. Catal. -1980. -63. -P. 112–118.
6. Antos G.G., Aitani A.M. Catalytic naphtha reforming. Second ed. Revised and expanded. -New York: Basel, 2004.
7. Iziumskyi M., Melnyk S., Shtemenko A. Polymetallic Copper-Rhenium Composite Material // Chem. Met. Alloys. -2013. -6, № 3/4. -P. 121–124.
8. Ізюмський М.С., Нейковський С.І., Мельник С.Г., Штеменко А.В. Кластерні хлоркарбоксилати дирения(III) як нові вихідні речовини для хімічного газозфазного методу нанесення ренийових покриттів // Вопросы химии и хим. технологии. -2013. -1. -С. 134–136.
9. Shtemenko A.V., Bovykin B.A. Chemistry of binuclear rhenium clusters // Int. symp. of rhenium and rhenium alloys. -Pennsylvania: TMS publ. Wiley-VCH Verlag, 1998. -29, № 18. -P. 189–197.
10. Штеменко А.В., Багиров Ш.А., Котельникова А.С. и др. Тетрагалогендиацетатные комплексы Re_2^{6+} транс-конфигурации // Журн. неорган. химии. -1981. -26, № 1. -С. 111–114.
11. Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A. et al. New octachlorodirhenate(III) salts: solid state manifestation for a certain conformational flexibility of the $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ion // Polyhedron. -2003. -22, № 12. -P. 1547–1552.
12. Штеменко А.В., Голиченко А.А., Кожура О.В. Особенности химического поведения биядерных кластерных соединений рения(III) // Вопросы химии и хим. технологии. -2000. -2. -С. 21–24.
13. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. Multiple bonds between metal atoms. -New York: Springer, 2005.
14. Iziumskyi M., Baskevich A., Melnyk S., Shtemenko A. Thermodynamic Properties of trans-Tetrachlorodi-

- μ -carboxylates Dirhenium(III) // *New J. Chem.* - 2016. -**40**. -Р. 10012–10015. DOI: 10.1039/c6nj02393b.
15. Ізюмський М.С., Баскевич О.С., Мельник С.Г., Штеменко О.В. Визначення стандартної ентальпії утворення транс-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилатів диренію(III) // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Хімія*. -2016. -**21**, № 4. -С. 65–72. DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4\(60\).83670](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4(60).83670)
16. Sestak Ja. Thermophysical properties of solids. Their measurements and theoretical thermal analysis. -Prague: Academia, 1984.
17. Павлова С.-С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1983.
18. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Руководство к выполнению термодинамических расчетов. -Л.: Ленинградский политехнический институт им. Калинина, 1975.
19. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. -Новосибирск: Наука, 1982.
20. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. десятое, испр. и дополн. -СПб.: Иван Федоров, 2003.
21. Trogler W.C., Cowman C.D., Gray H.B., Cotton F.A. Further studies of the electronic spectra of $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ and $\text{Re}_2\text{Br}_8^{2-}$. Assignment of the weak bands in the 600–350 nm region. Estimation of the dissociation energies of Metal–Metal quadruple bonds // *J. Amer. Chem. Soc.* -1977. -**99**, № 9. -Р. 2993–2996. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00451a023>
22. Казанская А.С., Скобло В.А., Панченков Г.М. Расчеты химических равновесий. -М.: Высш. шк., 1974.
23. Петров М.М., Михелев Л.А., Кукушкин Ю.Н. Неорганическая химия: Уч. пос. 3-е изд., перераб. -Л.: Химия, 1981.
24. Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Шрам В.Ц. и др. Термическое разложение биядерных галогенокарбоксилатов рения(III) // *Журн. неорган. химии*. -1985. -**30**, № 12. -С. 3085–3089.
25. Adachi K., Suga H., Seki S. Calorimetric study of the glassy state. Phase changes in crystalline and glassy-crystalline 2,3-dimethylbutane // *Bull. Chem. Soc. Japan*. -1971. -**44**. -Р. 78–89.
26. Prosen E.J., Rossini F.D. Heats of combustion and formation of the paraffin hydrocarbons at 25 °C // *J. Res. NBS.* -1945. -**5**. -Р. 263–267.
27. Scott D.W. 2,2,3,3-tetramethylbutane: heat capacity, heats of transition, fusion and sublimation, vapor pressure, entropy and thermodynamic functions // *J. Amer. Chem. Soc.* -1952. -**74**. -Р. 883–887.
28. Good W.D. The enthalpies of combustion and formation of *n*-octane and 2,2,3,3-tetramethylbutane // *J. Chem. Thermodyn.* -1972. -**4**. -Р. 709–714.
29. Кнунянц И.Л. Химический энциклопедический словарь. -М.: Советская энциклопедия, 1983.
30. Багиров Ш.А., Козьмин П.А., Котельникова А.С. и др. Синтез и предварительные данные о структуре соединения $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ // *Координац. химия*. -1977. -**3**, № 2. -С. 277–278.
31. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. -М.: Наука, 1974.
32. Feigl F. Spot tests in organic analysis. 6th edn. -New York: Elsevier, 1960.

REFERENCES

1. Riashenceva M.A. Catalytic properties of rhenium and its compounds. *Russ. Chem. Rev.* 1969. **38** (11): 2050. [in Russian].
2. Riashenceva M.A., Minachev H.M. *Rhenium and its compounds in heterogeneous catalysis*. (Moscow: High School, 1983). [in Russian].
3. Riashenceva M.A., Minachev H.M. Rhenium and its compounds in heterogeneous catalysis. *Proceedings of the Academy of Sciences of USSR*. 1973. **7**: 1583. [in Russian].
4. Anisimov S.B., Krashennikova V.M., Platonov M.S. Study of rhenium and some of its compounds catalytic properties. *Journal of Organic Chemistry*. 1935. **5**: 1059. [in Russian].
5. Biloen P., Helle J.N., Verbeck H., Dautzenberg F.M., Sachtler W.M.H. The role of rhenium and sulfur in platinum-based hydrocarbon-conversion catalysts. *J. Catal.* 1980. **63**: 112.
6. Antos G.G., Aitani A.M. *Catalytic naphtha reforming. Second edition. Revised and expanded*. (New York: Basel, 2004).
7. Iziunskyi M., Melnyk S., Shtemenko A. Polymetallic Copper–Rhenium Composite Material. *Chem. Met. Alloys*. 2013. **6** (3/4): 121.
8. Iziunskyi M.S., Neikovskiy S.I., Melnyk S.G., Shtemenko A.V. Cluster chlorokarboxylates of dirhenium(III) as a new starting materials for chemical vapor deposition method for obtaining rhenium coatings. *Ukrainian Journal Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2013. **1**: 134. [in Russian].
9. Shtemenko A.V., Bovykin B.A. Chemistry of binuclear rhenium clusters. *International symposium of rhenium and rhenium alloys. Pennsylvania: TMS publication. Wiley–VCH Verlag*. 1998. **29** (18): 189.
10. Shtemenko A.V., Bagirov Sh.A., Kotel'nikova A.S. Tetrahalodiacetato complexes of Re_2^{6+} trans-configurations. *Journal of Inorganic Chemistry*. 1981. **26** (1): 111. [in Russian].
11. Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A., Do-

- masevitch K.V. New octachlorodirhenate(III) salts: solid state manifestation for a certain conformational flexibility of the $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ion. *Polyhedron*. 2003. 22 (12): 1547.
12. Shtemenko A.V., Golichenko A.A., Kojura O.V. Features of chemical behavior binuclear cluster compounds of rhenium(III). *Ukrainian Journal Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2000. 2: 21. [in Russian].
13. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. *Multiple bonds between metal atoms*. (New York: Springer, 2005).
14. Iziumskyi M., Baskevich A., Melnyk S., Shtemenko A. Thermodynamic Properties of *trans*-Tetrachloro-di- μ -carboxylates Dirhenium(III). *New J. Chem*. 2016. 40: 10012. DOI: 10.1039/c6nj02393b.
15. Iziumskyi M.S., Baskevich A.S., Melnyk S.G., Shtemenko A.V. The study of enthalpy of formation for dirhenium(III) *trans*-tetrachloro-di- μ -carboxylates. *Odesa National University Herald. Chemistry*. 2016. 21 (4): 65. [in Ukrainian]. DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4\(60\).83670](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4(60).83670)
16. Sestak Ja. *Thermophysical properties of solids. Their measurements and theoretical thermal analysis*. (Prague: Academia, 1984).
17. Pavlova S.-S.A., Juravleva I.V., Tolchinsky U.I. *Thermal analysis of organic and high-molecular compounds. Methods of analytical chemistry*. (Moscow: Chemistry, 1983). [in Russian].
18. Morachevsky A.G., Sladkov I.B. *Handbook of thermodynamic calculations*. (Leningrad: Kalinin Leningrad polytechnic university, 1975). [in Russian].
19. Logvinenko V.A. *Thermal analysis of coordination complexes and clutrates*. (Novosibirsk: Science, 1982). [in Russian].
20. Ravdel A.A., Ponomareva A.M. *Quick reference of physiko-chemical quantities. Ten edition*. (St. Petersburg: Ivan Fedorov, 2003). [in Russian].
21. Trogler W.C., Cowman C.D., Gray H.B., Cotton F.A. Further studies of the electronic spectra of $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ and $\text{Re}_2\text{Br}_8^{2-}$. Assignment of the weak bands in the 600–350 nm region. Estimation of the dissociation energies of Metal–Metal quadruple bonds. *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. 99 (9): 2993.
22. Kazanskaja A.S., Skoblo V.A., Panchenkov G.M. *Calculations of chemical equilibria*. (Moscow: High School, 1974). [in Russian].
23. Petrov M.M., Mihelev L.A., Kukushkin U.N. *Inorganic Chemistry: Tutorial*. (Leningrad: Chemistry, 1981). [in Russian].
24. Shtemenko A.V., Bovykin B.A., Shram V.C. Thermal decomposition of binuclear halogenocarboxylates of rhenium(III). *Journal of Inorganic Chemistry*. 1985. 30 (12): 3085. [in Russian].
25. Adachi K., Suga H., Seki S. Calorimetric study of the glassy state. Phase changes in crystalline and glassy-crystalline 2,3-dimethylbutane. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1971. 44: 78.
26. Prosen E.J., Rossini F.D. Heats of combustion and formation of the parafin hydrocarbons at 25 °C. *J. Res. NBS*. 1945. 5: 263.
27. Scott D.W. 2,2,3,3-tetramethylbutane: heat capacity, heats of transition, fusion and sublimation, vapor pressure, entropy and thermodynamic functions. *J. Amer. Chem. Soc.* 1952. 74: 883.
28. Good W.D. The enthalpies of combustion and formation of *n*-octane and 2,2,3,3-tetramethylbutane. *J. Chem. Thermodyn*. 1972. 4: 709.
29. Knuniantc I.L. *Chemical encyclopedic dictionary*. (Moscow: Soviet Encyclopedia, 1983). [in Russian].
30. Bagirov Sh.A., Kozmin P.A., Kotel'nikova A.S. Synthesis and preliminary data of $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ compound structure. *Koordination Chemistry*. 1977. 3 (2): 277.
31. Borisova L.V., Ermakov A.N. *Analytical chemistry of rhenium*. (Moscow: Science, 1974). [in Russian].
32. Feigl F. *Spot tests in organic analysis*. 6th edn. (New York: Elsevier, 1960).

Надійшла 15.12.2017

УДК 547.789.3, 547.379.5, 547.326

M.V.Popova, A.V.Dobrydnev*, Yu.M.Volovenko

METHYL 2-[(VINYLSULFONYL)AMINO]CARBOXYLATES. PREPARATION AND SYNTHETIC UTILITY

Taras Shevchenko National University of Kiev,
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: alexey.pierrot@gmail.com

Methyl 2-[(vinylsulfonyl)amino]carboxylates were designed as multifunctional substrates, highly reactive towards both electrophiles and nucleophiles, namely in Michael addition sequences. The synthesis of these compounds was performed in a single step from widely available α -amino acid esters and 2-chloro-1-ethanesulfonyl chloride. Methyl 2-[(vinylsulfonyl)amino]carboxylates were alkylated at the nitrogen atom. 2,3,3-Trimethyl-5-(2-methyl-2-nitropropyl)-1 λ^6 -isothiazolidine-1,1,4-trione was obtained by addition of 2-nitropropane to methyl 2-methyl-2-[methyl(vinylsulfonyl)amino]propanoate followed by base-mediated intramolecular condensation. The work presented is of relevance to the chemists involved in organic synthesis and drug development.

K e y w o r d s: Sulfonamides, Amino acids, Alkylation, Michael reaction, Cyclization.

INTRODUCTION. Sulfonamides and sultams, are of enormous importance as organic synthetic intermediates, chiral auxiliaries [1] with considerable success, and privileged structures in drug discovery [2]. Sultams, although not found in nature, are present in a number of biologically active compounds. They are known to display a variety of pharmacological effects such as cardioprotective [3], lipoprotein disorders [4], antipsychotic [5], antifungal [6] and antibacterial [7]. A number of approved drugs have sultams incorporated in them such as ampiroxicam [8], (COX-2) sulthiame (antiepileptic) [9], and benzodithiazine dioxides (anti-HIV-1) [10].

Our research group is interested in chemistry of 1 λ^6 -isothiazolidine-1,1,4-triones (β -ketosultams) [11, 12] that are sulfur-containing isosters of Tetramic acid [13] (Fig. 1). In medicinal chemistry and biochemistry the sulfonamide group is known as a bioisosteric equivalent of the carboxamide group. The similarity between these two groups, which is based on consideration of electronic and conformational aspects, is a powerful instrument in drug discovery (the most classic example is the family of sulfonamide antibiotics).

Synthesis of 1 λ^6 -isothiazolidine-1,1,4-trio-

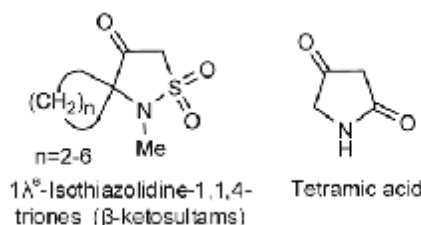


Fig. 1. Tetramic acid and its sulfur-containing isosters.

nes involves mesylation of amino acid ester hydrochlorides followed by methylation and cyclization in presence of potassium *tert*-butoxide as a base in DMF [11, 12]. We have extended the scope of this reaction by using 2-chloro-1-ethanesulfonyl chloride as a substrate to access the methyl 2-[(vinylsulfonyl)amino]carboxylates (Fig. 2). In general, vinylsulfonylamides are prevalent reagents in

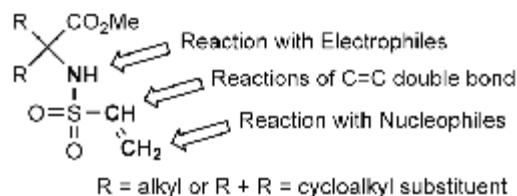
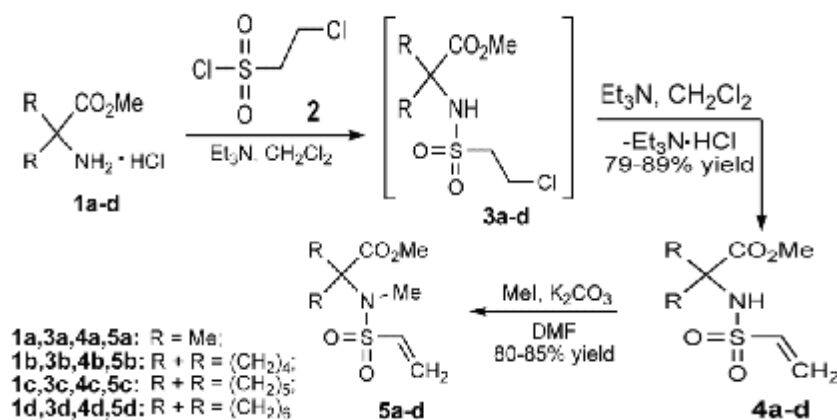


Fig. 2. Vinylsulfonylamines and their reaction centres chosen for further modification.

drug discovery projects as they possess an opportunity to further modification. Due to polyfunctionality, they are highly reactive towards both electrophiles and nucleophiles. Although methyl 2-[(vinylsulfonyl)amino]carboxylates have been known since 1964 [14] they have never been used in syntheses of β -ketosultams.

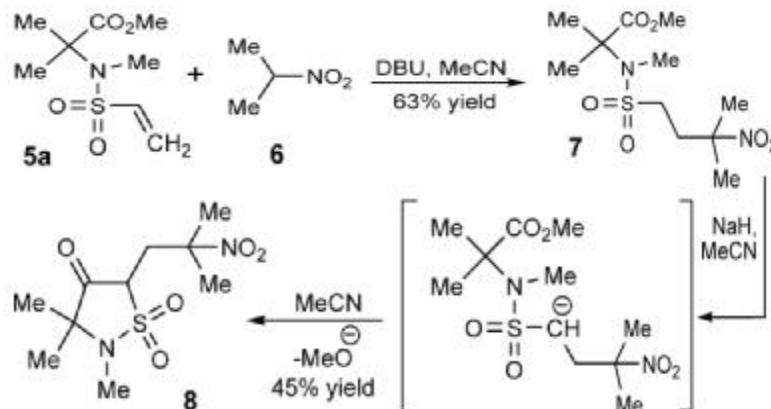
EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION. The starting α -amino acids were prepared and converted to corresponding esters according to known procedures [15–18]. Sulfonylation of esters **1a–d** with 2-chloro-1-ethanesulfonyl chloride **2** in dry CH_2Cl_2 in the presence of Et_3N initially provided corresponding β -chloroethanesulfonylamides **3a–d** that upon base-mediated elimination of HCl gave the desired methyl 2-[(vinylsulfonyl)amino]carboxylates **4a–d** in high yields (Scheme 1). It was found to be advantageous to allow the reaction mixture to remain r.t. at least overnight to ensure the completion of the sulfonylation and elimination processes.

Subsequent alkylation of **4a–d** with MeI in DMF in the presence of K_2CO_3 afforded methyl 1-[methyl(vinylsulfonyl)amino]carboxylates **5a–d** in good yields (Scheme 1).



Scheme 1.

Then methyl 2-methyl-2-[methyl(vinylsulfonyl)amino]propanoate (**5a**) was forced to react with 2-nitropropane (**6**) according to Michael reaction employing DBU (1,8-diazabicyclo(5.4.0)-undec-7-ene)-mediated conditions (Scheme 2). The



Scheme 2.

conversion of corresponding adduct **7** into the target isothiazolidine-1,1,4-trione **8** was achieved by treatment with the suspension of NaH in dry acetonitrile leading to intramolecular condensation and subsequent isothiazolidine ring formation (Scheme 2).

In summary, methyl 2-[(vinylsulfonyl)amino]carboxylates were designed as multifunctional substrates, highly reactive towards both electrophiles and nucleophiles. The synthesis of these compounds was performed in a single step from widely available α -amino acid esters and 2-chloro-1-ethanesulfonyl chloride. The ability of these substances to be alkylated and to serve as an α,β -unsaturated reactant in Michael addition sequences was demonstrated. Finally, 2,3,3-trimethyl-5-(2-methyl-2-nitropropyl)-1 λ^6 -isothiazolidine-1,1,4-trione (**8**) was obtained by intramolecular condensation of the Michael adduct which had been prepared from methyl 2-methyl-2-[methyl(vinylsulfonyl)amino]propanoate (**5a**) and 2-nitropropane.

With the reported syntheses of methyl 2-[(vinylsulfonyl)amino]carboxylate derivatives we believe that they will find practical application in drug discovery projects, especially in those where tetramic acid is involved.

The chemicals were purchased from Aldrich, Fluka or Enamine Ltd and, when necessary, were purified according to the reported procedure

[19]. The ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on Varian Mercury 400 spectrometer at 400.45 MHz and 100.61 MHz respectively using DMSO- d_6 or CDCl_3 as solvents and Me_4Si as an internal standard. LCMS spectra were recorded on Agilent 1100 Series with an Agilent LC/MSD SL detector by chemical ionization (CI). All melting points were determined in open capillary tubes in a Thiele apparatus and are uncorrected.

General procedure for the sulfonylation of amino acid ester hydrochlorides (1a–d) with 2-chloro-1-ethanesulfonyl chloride. Methyl 1-aminoalkylcarboxylate hydrochloride (1a–d) (50 mmol) was added to a magnetically stirred solution of Et_3N (15.2 g, 20.9 cm^3 , 150 mmol) in CH_2Cl_2 (250 cm^3). As soon as the solid phase dissolved (approximately 30 min required) the mixture was cooled with an ice water bath. Then a solution of $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ (2) (8.15 g, 50 mmol) in CH_2Cl_2 (50 cm^3) was added dropwise, maintaining the temperature below 5 °C. The ice water bath was allowed to melt, and the mixture was stirred at room temperature overnight. The excess CH_2Cl_2 and Et_3N were evaporated at reduced pressure, the residue was diluted with water (150 cm^3), acidified with HCl to pH = 3 and extracted in EtOAc (5×50 cm^3). The combined extracts were dried over Na_2SO_4 and evaporated at reduced pressure yielding the crude oily product. The pure product, the colorless oil (4a–c), was obtained by vacuum distillation or recrystallization from the corresponding solvent (4d). It should be noted that crystallization can be prolonged and initially the oily product precipitates.

Methyl 2-methyl-2-[(vinylsulfonyl)amino]propanoate (4a, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$). Yield 85 %; B.p. = 100–105 °C (0.1 Torr); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.56 (s, 6H, 2× CH_3), 3.80 (s, 3H, CO_2CH_3), 5.83 (s, 1H, NH), 5.88 (d, J = 9.8 Hz, 1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.21 (d, J = 16.5 Hz, 1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.69 (dd, J = 16.5 Hz, J = 10.1 Hz, 1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 26.44, 52.95, 59.28, 124.60, 139.76, 174.74 ppm; MS (CI): m/z = 208.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

Methyl 1-[(vinylsulfonyl)amino]cyclopentanecarboxylate (4b, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$). Yield 89 %; B.p. = 125–130 °C (0.1 Torr); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 1.63–1.77 (m, 4H, cyclopentyl), 1.93

–2.03 (m, 4H, cyclopentyl), 3.66 (s, 3H, CO_2CH_3), 5.80 (d, J = 10.0 Hz, 1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.99 (d, J = 16.5 Hz, 1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.60 (dd, J = 16.5 Hz, J = 10.0 Hz, 1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.69 (s, 1H, NH) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ = 23.71, 36.96, 52.36, 68.39, 123.54, 140.12, 174.41 ppm; MS (CI): m/z = 234.0 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

Methyl 1-[(vinylsulfonyl)amino]cyclohexanecarboxylate (4c, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$). Yield 83 %; B.p. = 135–140 °C (0.1 Torr); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 1.28 (m, 1H, cyclohexyl), 1.39–1.60 (m, 5H, cyclohexyl), 1.72 (m, 2H, cyclohexyl), 1.83 (m, 2H, cyclohexyl), 3.64 (s, 3H, CO_2CH_3), 5.80 (d, J = 10.0 Hz, 1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.97 (d, J = 16.5 Hz, 1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.58 (dd, J = 16.5 Hz, J = 10.0 Hz, 1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.55 (s, 1H, NH) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ = 21.63, 25.49, 33.44, 52.18, 61.35, 123.60, 139.93, 174.46 ppm; MS (CI): m/z = 248.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

Methyl 1-[(vinylsulfonyl)amino]cycloheptanecarboxylate (4d, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$). Yield 79 %; M.p. = 67–68 °C (Cyclohexane); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 1.41–1.57 (m, 8H, cycloheptyl), 1.85–1.91 (m, 2H, cycloheptyl), 1.95–2.01 (m, 2H, cycloheptyl), 3.65 (s, 3H, CO_2CH_3), 5.78 (d, J = 10.0 Hz, 1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.97 (d, J = 16.8 Hz, 1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.58 (dd, J = 16.5 Hz, J = 10.0 Hz, 1H, $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.53 (s, 1H, NH) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ = 22.48, 30.07, 36.75, 52.27, 65.16, 123.24, 140.29, 174.98 ppm; MS (CI): m/z = 262.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

General procedure for the alkylation of sulfonamides (4a–d) with methyl iodide. Methyl 2-[(vinylsulfonyl)amino]carboxylate (4a–d) (10 mmol) was dissolved in dry DMF (35 cm^3). K_2CO_3 (2.76 g, 20 mmol) and MeI (2.84 g, 1.25 cm^3 , 20 mmol) were added to the magnetically stirred solution in consecutive order at ambient temperature. The flask was equipped with a Dimroth condenser and sealed with a rubber balloon. A slight exotherm occurred. The mixture was allowed to equilibrate to room temperature and stirred overnight. The precipitate was filtered and washed twice with DMF (5 cm^3). The excess DMF was evaporated at reduced pressure, the residue was diluted with water (15 cm^3) and extracted in CH_2Cl_2 (5×15 cm^3). The combined extracts were dried over Na_2SO_4 and evaporated at reduced pre-

ssure yielding the crude oily product. The pure product, the light yellow oil was obtained by vacuum distillation (**5b,c**) or recrystallization from the corresponding solvent (**5a,d**). The crystallization can be prolonged and initially the oily product precipitates.

Methyl 2-methyl-2-[methyl(vinylsulfonyl)amino]propanoate (5a, C₈H₁₅NO₄S). Yield 82 %; M.p. = 50–51 °C (cyclohexane); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.44 (s, 6H, 2×CH₃), 2.71 (s, 3H, NCH₃), 3.67 (s, 3H, CO₂CH₃), 6.01 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H, SO₂CH=CH₂), 6.10 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H, SO₂CH=CH₂), 6.58 (dd, *J* = 16.5 Hz, *J* = 9.8 Hz, 1H, SO₂CH=CH₂) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 25.47, 30.78, 52.59, 62.88, 127.13, 136.67, 174.43 ppm; MS (CI): *m/z* = 222.1 ([M+H]⁺).

Methyl 1-[methyl(vinylsulfonyl)amino]cyclopentanecarboxylate (5b, C₁₀H₁₇NO₄S). Yield 83 %; B.p. = 120–125 °C (0.1 Torr); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.64–1.74 (m, 4H, cyclopentyl), 1.99–2.05 (m, 2H, cyclopentyl), 2.18–2.34 (m, 2H, cyclopentyl), 2.82 (s, 3H, NCH₃), 3.68 (s, 3H, CO₂CH₃), 5.98 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H, SO₂CH=CH₂), 6.06 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H, SO₂CH=CH₂), 6.59 (dd, *J* = 16.5 Hz, *J* = 10.0 Hz, 1H, SO₂CH=CH₂) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 23.73, 33.16, 37.00, 52.48, 72.76, 126.46, 136.80, 174.10 ppm; MS (CI): *m/z* = 248.2 ([M+H]⁺).

Methyl 1-[methyl(vinylsulfonyl)amino]cyclohexanecarboxylate (5c, C₁₁H₁₉NO₄S). Yield 85 %; B.p. = 140–145 °C (0.1 Torr); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.24–1.37 (m, 1H, cyclohexyl), 1.48–1.62 (m, 5H, cyclohexyl), 1.82–1.88 (m, 2H, cyclohexyl), 2.01–2.06 (m, 2H, cyclohexyl), 2.79 (s, 3H, NCH₃), 3.67 (s, 3H, CO₂CH₃), 5.97 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H, SO₂CH=CH₂), 6.07 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H, SO₂CH=CH₂), 6.57 (dd, *J* = 16.3 Hz, *J* = 9.8 Hz, 1H, SO₂CH=CH₂) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 22.90, 25.28, 31.76, 33.63, 52.29, 66.18, 126.42, 137.07, 173.41 ppm; MS (CI): *m/z* = 262.2 ([M+H]⁺).

Methyl 1-[methyl(vinylsulfonyl)amino]cycloheptanecarboxylate (5d, C₁₂H₂₁NO₄S). Yield 80 %; M.p. = 59–60 °C (0.1 Torr); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.55–1.66 (m, 8H, cycloheptyl), 1.91–1.96 (m, 2H, cycloheptyl), 2.15–2.21 (m, 2H, cycloheptyl), 2.75 (s, 3H, NCH₃), 3.67 (s, 3H, CO₂CH₃), 6.00 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H, SO₂CH=CH₂),

6.08 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H, SO₂CH=CH₂), 6.55 (dd, *J* = 16.5 Hz, *J* = 10.0 Hz, 1H, SO₂CH=CH₂) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 23.87, 29.92, 31.54, 36.40, 52.33, 69.53, 126.83, 136.80, 174.28 ppm; MS (CI): *m/z* = 276.3 ([M+H]⁺).

Methyl 2-methyl-2-{methyl[(3-methyl-3-nitrobutyl)sulfonyl]amino}propanoate (7, C₁₁H₂₂N₂O₆S). Methyl 2-methyl-2-[methyl(vinylsulfonyl)amino]propanoate (**5a**) (1.83 g, 8.27 mmol) and 2-nitropropane (**6**) (1.47 g, 1.50 cm³, 16.5 mmol) were dissolved in acetonitrile (10 cm³) then DBU (1.52 g, 1.49 cm³, 10 mmol) was added. The resulting mixture was refluxed for 3 h, cooled to room temperature and evaporated at reduced pressure. The remainder was triturated with water (5 cm³), acidified with 2N HCl to pH = 1, filtered and washed with water (3×3 cm³). The product thus obtained was pure and no further purification was required.

Yield 1.61 g, 5.19 mmol, 63 %; M.p. = 97–98 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.46 (s, 6H, C(CO₂CH₃)(CH₃)₂), 1.61 (s, 6H, CNO₂[−](CH₃)₂), 2.28–2.32 (m, 2H, SO₂CH₂CH₂), 2.81 (s, 3H, NCH₃), 3.06–3.10 (m, 2H, SO₂CH₂CH₂), 3.67 (s, 3H, CO₂CH₃) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 25.41, 25.91, 31.36, 33.66, 48.61, 52.55, 63.28, 87.44, 174.28 ppm; MS (CI): *m/z* = 311.2 ([M+H]⁺).

2,3,3-Trimethyl-5-(2-methyl-2-nitropropyl)-1λ⁶-isothiazolidine-1,1,4-trione (8, C₁₀H₁₈N₂O₅S). The solution of methyl 2-methyl-2-{methyl[(3-methyl-3-nitrobutyl)sulfonyl]amino}propanoate (**7**) (0.6 g, 1.93 mmol) in dry acetonitrile (5 cm³) was added dropwise to stirred suspension of 60 % NaH (0.2 g, 5.0 mmol) in dry acetonitrile (5 cm³). The reaction mixture was allowed to stir at room temperature overnight then it was quenched with acetic acid (0.36 g, 0.36 cm³, 6.0 mmol) and concentrated in vacuo. The remainder was triturated with water (5 cm³), filtered and consistently washed with water (2×3 cm³) and hexane (2×3 cm³). The solid was placed in a sublimator and heated to 60 °C at 0.1 Torr for 4 h. The sublimed product is pure 2,3,3-trimethyl-5-(2-methyl-2-nitropropyl)-1λ⁶-isothiazolidine-1,1,4-trione (**8**) and no further purification was required.

Yield 0.24 g, 0.87 mmol, 45 %; M.p. = 92–94 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.29 (s,

3H, (CO)C(CH₃)₂), 1.36 (s, 3H, (CO)C(CH₃)₂), 1.66 (s, 3H, CNO₂(CH₃)₂), 1.68 (s, 3H, CNO₂(CH₃)₂), 2.23 (dd, ²J = 15.9 Hz, ³J = 7.8 Hz, 1H, COCHCH₂), 2.75 (s, 3H, NCH₃), 2.78 (d, ²J = 15.9 Hz, COCHCH₂), 3.67 (d, J = 7.2 Hz, COCHCH₂) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 21.04, 22.93, 23.20, 25.37, 28.06, 34.97, 59.74, 68.14, 85.77, 201.90 ppm; MS (CI): m/z = 279.2 ([M+H]⁺).

МЕТИЛ 2-[(ВИНИЛСУЛЬФОНИЛ)АМИНО]КАРБОКСИЛАТЫ. ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

М.В.Попова, А.В.Добрыднева*, Ю.М.Воловенко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: alexey.pierrot@gmail.com

Метил 2-[(винилсульфонил)амино]карбоксилаты разработаны как многофункциональные субстраты, взаимодействующие и с электрофилами, и с нуклеофилами, в частности, способные вступать в реакции присоединения по Михаэлю. Данные соединения синтезированы в одну стадию взаимодействием легкодоступных эфиров α-аминокислот и 2-хлор-1-этансульфонилхлорида. Метил 2-[(винилсульфонил)амино]карбоксилаты алкилируются по атому азота. 2,3,3-Триметил-5-(2-метил-2-нитропропил)-1λ⁶-изотиазолидин-1,1,4-трион получен присоединением 2-нитропропана к метил 2-метил-2-[метил(винил-сульфонил)амино]пропаноату с последующей внутримолекулярной конденсацией.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сульфониламини, аминокислоты, алкилирование, реакция Михаэля, циклизация.

МЕТИЛ 2-[(ВИНИЛСУЛЬФОНИЛ)АМИНО]КАРБОКСИЛАТЫ. ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ В ОРГАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ

М.В.Попова, О.В.Добриднева*, Ю.М.Воловенко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: alexey.pierrot@gmail.com

Метил 2-[(вінілсульфоніл)аміно]карбоксилати розроблено як багатофункціональні субстрати, що взаємодіють і з електрофілами, і з нуклеофілами, зокрема, здатні вступати в реакції приєднання по Міхаєлю. Дані сполуки синтезовано в одну стадію взаємодією легкодоступних естерів α-амінокислот з 2-хлор-1-етансульфонілхлоридом. Метил 2-[(ві-

нілсульфоніл)аміно]карбоксилати алкілюються по атому нітрогена. 2,3,3-Триметил-5-(2-метил-2-нітропропіл)-1λ⁶-ізотіазолідін-1,1,4-трион отримано приєднанням 2-нітропропану до метил 2-метил-2-[метил(вінілсульфоніл)аміно]пропаноату та подальшою внутрішньомолекулярною конденсацією.

К л ю ч о в і с л о в а: сульфониламіни, амінокислоти, алкілювання, реакція Міхаєля, циклізація.

REFERENCES

- Huang C.-Y., Doyle A.G. Electron-Deficient Olefin Ligands Enable Generation of Quaternary Carbons by Ni-Catalyzed Cross-Coupling. *J. Amer. Chem. Soc.* 2015. **137**: 5638.
- Spaltenstein A., Almond M.R., Bock W.J., Cleary D.G., Furfine E.S., Hazen R.J., Kazmierski W.M., Salituro F.G., Tung R.D., Wright L.R. Novel inhibitors of HIV protease: design, synthesis and biological evaluation of picomolar inhibitors containing cyclic P1/P2 scaffolds. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2000. **11**: 1159.
- Cherney R.J., Mo R., Meyer D.T., Hardman K.D., Liu R.Q., Covington M.B., Qian M., Asserman Z.R., Christ D.D., Trzaskos J.M., Newton R.C., Decicco C.P. Sultam Hydroxamates as Novel Matrix Metalloproteinase Inhibitors. *J. Med. Chem.* 2004. **47**: 2981.
- Patent EP 0213295A1. Binder D. Thieno-1,2-thiazole derivatives, process for their preparation, and pharmaceutical compositions containing them. 1987.
- Patent US 4732984A. Abou-Gharbia M.A., Schieffer G.A., Childress S.J. Piperazinoisothiazolones with psychotropic activity. 1988.
- Patent EP 0352946A1. Gymer G.E., Narayanaswami S., Richardson K. Triazole antifungal agents. 1990.
- Patent WO 2001032657 A1. Anderson D.J., Hester J.B.Jr. Antibiotic sultam and sultone derived oxazolidinones. 2001.
- Carty T.J., Marfat A., Moore P.F., Falkner F.C., Twomey T.M., Weissman A. Ampiroxicam, an anti-inflammatory agent which is a prodrug of piroxicam. *Agents Actions.* 1993. **39**: 157.
- Hansen J.M., Kristensen M., Skovsted L. Sulthiame (Ospolot) as inhibitor of diphenylhydantoin metabolism. *Epilepsia.* 1968. **9**: 17.
- Brozozowski F., Saczewski F., Neamati N. Synthesis and anti-HIV-1 activity of a novel series of 1,4,2-benzodithiazine-dioxides. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006. **16**: 5298.
- Popova M.V., Dobrydnev A.V., Dyachenko M.S., Duhayon C., Listunov D., Volovenko Yu.M. Synthesis of a series of tetraminic acid sulfone analogues. *Monats. Chem.* 2017. **148**: 939.

12. Dobrydnev A.V., Popova M.V., Saffon-Merceron N., Listunov D., Volovenko Yu.M. Synthesis of the First Representatives of Spiro-1 λ^6 -isothiazolidine-1,1,4-triones. *Synthesis*. 2015. **47**: 2523.
13. Schobert R., Schlenk A. Tetramic and tetronic acids: an update on new derivatives and biological aspects. *Bioorg. Med. Chem.* 2008. **16**: 4203.
14. Patent BE 639251. Farbwerke Hoechst AG. Water-soluble azo dyestuffs. 1964.
15. Palacin S, Chin D.N., Simanek E.E., MacDonald J.C., Whitesides G.M., McBride M.T., Palmore G.T.R. Hydrogen-Bonded Tapes Based on Symmetrically Substituted Diketopiperazines: A Robust Structural Motif for the Engineering of Molecular Solids. *J. Amer. Chem. Soc.* 1997. **119**: 11807.
16. Henze H.R., Speer R.J. Identification of carbamoyl compounds through conversion into hydantoin. *J. Amer. Chem. Soc.* 1942. **64**: 522.
17. Tsang J.W., Schmied B., Nyfeler R., Goodman M. Peptide sweeteners. 6. Structural studies on the C-terminal amino acid of L-aspartyl dipeptide sweeteners. *J. Med. Chem.* 1984. **27**: 1663.
18. Schiller P.W., Weltrowska G., Nguyen T.M.D., Lemieux C., Chung N.N., Marsden B.J., Wilkes B.C. Conformational restriction of the phenylalanine residue in a cyclic opioid peptide analog: effects on receptor selectivity and stereospecificity. *J. Med. Chem.* 1991. **34**: 3125.
19. Perrin D.D., Armarego I.F., Perrin D.R. *Purification of laboratory chemicals*. 2nd ed. (New York: Pergamon Press, 1980).

Received 15.12.2017

УДК 547.814.1, 547.304.2, 547.31/-39

Є.К.Глібов, В.С.Москвіна*, В.П.Хиля

ОСНОВИ МАНІХА В РЯДУ КУМАРИНІВ У РЕАКЦІЯХ АЦИЛЮВАННЯ

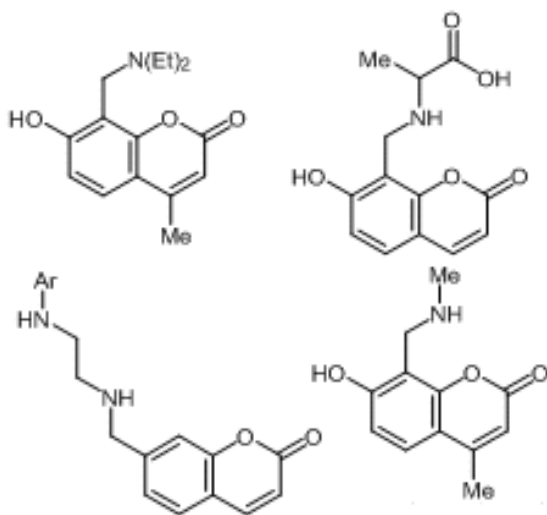
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: v.moskvina@gmail.com

Досліджено реакції ацилювання основ Маніха на основі кумаринів (4-фенілкумаринів або неофлавонів та 4-метилкумаринів), у результаті якої утворюються відповідні ацетоксипохідні кумаринів. Встановлено, що реакція проходить за умови основного каталізу, з використанням ацетату калію, та супроводжується кількісним виходом продуктів взаємодії. Отримані похідні є потенційними біологічно активними сполуками з різною дією та зручними вихідними реагентами для наступної структурної модифікації кумаринового фрагменту з метою введення фармакофорних замісників.

К л ю ч о в і с л о в а: кумарин, основи Маніха, бісдиетиламінометан, ацилювання.

ВСТУП. Синтетичні трансформації біоактивних рослинних метаболітів — один із актуальних напрямків сучасної органічної хімії, пов'язаних із синтезом нових біологічно активних сполук та сполук нових структурних типів, перспективних для медицини. Введення основної амінофункції до кумаринового фрагмента також приводить до появи різноманітних корисних властивостей [1–4]. Нижче наведені приклади таких кумаринів:



В свою чергу, основи Маніха є легкодоступними інтермедіатами для синтезу інших кла-

сів сполук — спиртів, аміноспиртів, естерів тощо.

Незважаючи на перспективність даних сполук, синтезована велика кількість основ Маніха в ряду кумаринів. Але зовсім не досліджувалися властивості та подальші синтетичні трансформації цих сполук шляхом введення фармакофорних груп до кумаринової системи.

Таким чином, розробка препаративних методів синтезу, дослідження хімічних та фізико-хімічних особливостей основ Маніха в ряду кумаринів є актуальною задачею, оскільки такі сполуки можуть бути використані для подальшої модифікації та пошуку біорегуляторів різноманітної дії.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідні кумарини **1–12** отримані за реакцією Пехмана при конденсації фенолів з ацетооцтовим та етилбензоїлацетатом відповідно у присутності сірчаної кислоти в якості конденсуючого агенту, що відображено на схемі 1, де також наведені виходи цільових сполук.

Будова одержаних сполук підтверджена мас-спектрами та спектрами ^1H ЯМР, зареєстрованих у $\text{DMSO}-d_6 + \text{CCl}_4$ (1:1). У спектрі ^1H ЯМР сигнали H-3 бензопіран-2-онової системи спостерігаються в межах 5.87–6.04 м.ч. у вигляді вузького синглету; протони H-5 та H-6 знаходяться при 6.68–7.48 м.ч., H-8 — при 6.51–

© Є.К.Глібов, В.С.Москвіна, В.П.Хиля, 2018

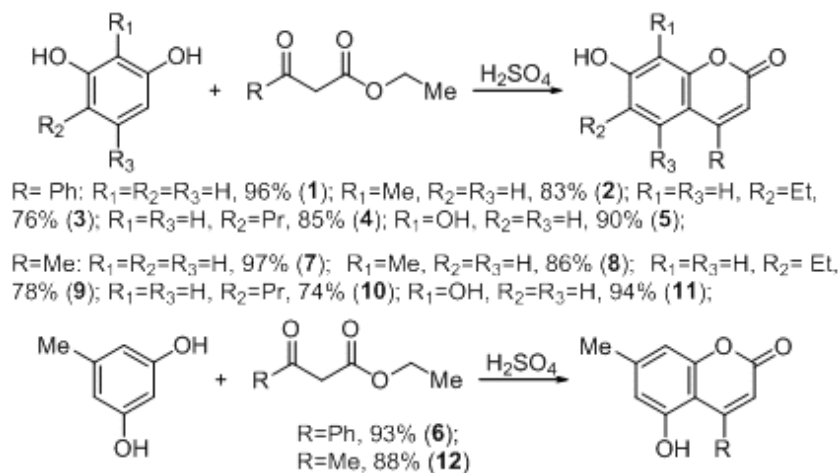


Схема 1.

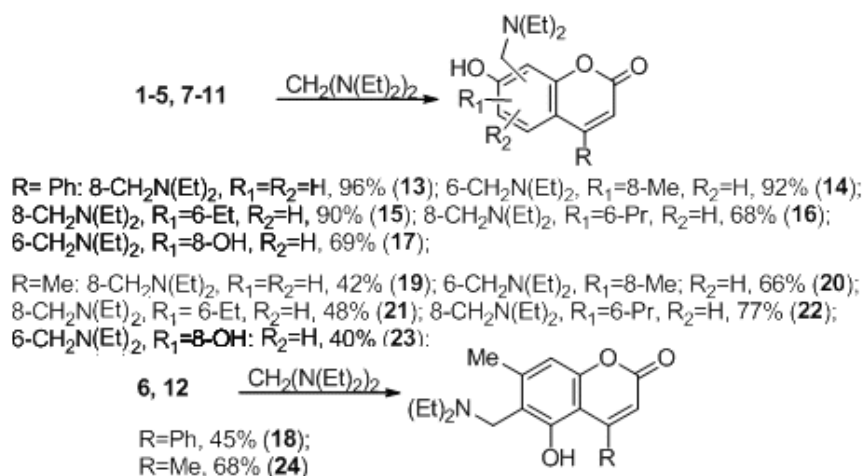


Схема 2.

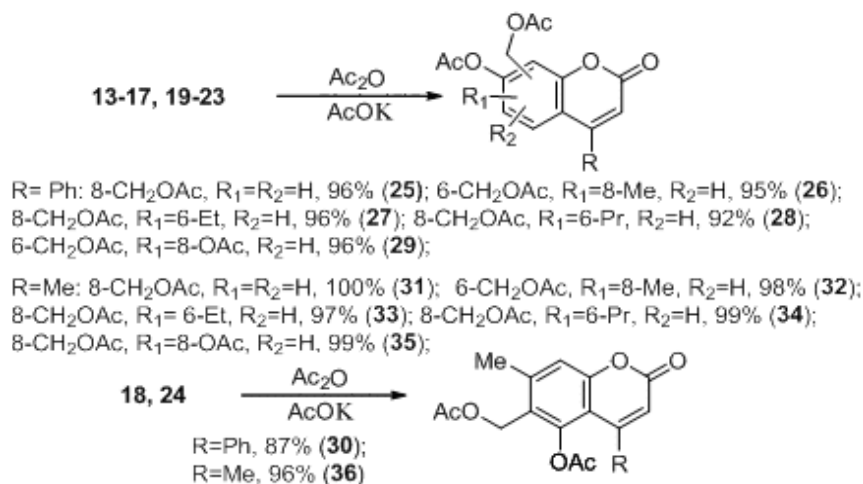


Схема 3.

7.8 м.ч. у вигляді синглету. Сигнал фенольного гідроксилу спостерігається як уширений синглет при 9.69–10.39 м.ч. та легко обмінюється при додаванні D₂O. Спектральні характеристики сполук **1–12** наведені в табл. 1.

Використовуючи отримані гідроксикумарини **1–12**, ми синтезували амінометильні похідні — сполуки **13–24** за реакцією Маніха (схема 2). В якості амінометильної компоненти був використаний бісдиетиламінометан. Реакцію проводили при нагріванні суміші реагентів у співвідношенні 1:1:1 у діоксані протягом 3–5 год; контроль реакції здійснювали за допомогою ТПХ.

У спектрах ¹H ЯМР сполук **13–24** наявні сигнали, характерні для бензопіран-2-онової системи, а нововведена диетиламінометильна група спостерігається у вигляді серії сигналів — синглету при 3.76–4.03 м.ч., характерного для метиленової компоненти та триплету при 1.03–1.17 м.ч. (від CH₃CH₂-) і кватерту при 2.5–2.73 м.ч. (CH₃-CH₂-), характерних для диетиламіногрупи (табл. 2).

При введенні основ Маніха **13–24** в реакцію ацилювання нами отримані ацильні похідні **25–36** (схема 3). Ми дослідили та знайшли оптимальні умови перебігу реакції ацилювання. Було встановлено, що найкраще проходить реакція за умови основного каталізу, з використанням ацетату калію. Так, при еквівалентному співвідношенні реагентів 1:3:15 (основа Маніха, калію ацетат та оцтовий ангідрид відповідно) отримані ацетокси похідні кумаринів з кількісними вихода-

Таблиця 1

Дані спектрів ^1H ЯМР гідроксикумаринів 1–12 (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6 + \text{CCl}_4$ (1:1), δ , м.ч., J , Гц)

Сполука	H-3	H-5	H-6	HO-7	H-8	4-R	Інші сигнали
1	6.04 (1H, c)	6.69 (1H, д, $J=8.4$)	7.25 (1H, д, $J=8.4$)	10.37 (1H, c)	6.76 (1H, c)	R=Ph: 7.46 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.51 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	—
2	6.02 (1H, c)	6.77 (1H, д, $J=8.8$)	7.09 (1H, д, $J=8.8$)	10.22 (1H, c)	—	R=Ph: 7.45 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.51 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	8-CH_3 : 2.25 (3H, c)
3	6.0 (1H, c)	6.81 (1H, c)	—	10.39 (1H, c)	7.8 (1H, c)	R=Ph: 7.46 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.52 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	$\text{6-CH}_2\text{CH}_3$: 1.1 (3H, т, $J=7.2$, CH_2CH_3); 2.52 (2H, д, CH_2CH_3)
4	6.0 (1H, c)	6.81 (1H, c)	—	10.36 (1H, c)	7.06 (1H, c)	R=Ph: 7.46 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.53 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	$\text{6-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: 0.89 (3H, т, $J=7.2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.52 (2H, секс, $J=7.2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.48 (2H, кв, $J=7.2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
5	6.01 (1H, c)	6.70 (2H, кв, $J=8.8$)	—	9.79 (1H, c)	—	R=Ph: 7.43 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.49 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	8-OH: 9.25 (1H, c)
6	5.87 (1H, c)	—	6.42 (1H, c)	—	6.62 (1H, c)	R=Ph: 7.31 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.34 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	5-OH: 9.86 (1H, c); 7-CH_3 : 2.34 (3H, c)
7	6.01 (1H, c)	6.73 (1H, д, $J=8.4$)	7.48 (1H, д, $J=8.4$)	10.25 (1H, c)	6.65 (1H, c)	R=Me: 2.37 (3H, c)	—
8	5.99 (1H, c)	6.80 (1H, д, $J=8.4$)	7.31 (1H, д, $J=8.4$)	10.0 (1H, c)	—	R=Me: 2.36 (3H, c)	8-CH_3 : 2.18 (3H, c)
9	5.95 (1H, c)	6.68 (1H, c)	—	10.17 (1H, c)	7.28 (1H, c)	R=Me: 2.36 (3H, c)	$\text{6-CH}_2\text{CH}_3$: 1.19 (3H, т, $J=7.2$, CH_2CH_3); 2.6 (2H, кв, $J=7.2$, CH_2CH_3)
10	5.96 (1H, c)	6.68 (1H, c)	—	10.17 (1H, c)	7.26 (1H, c)	R=Me: 2.36 (3H, c)	$\text{6-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: 0.94 (3H, т, $J=7.2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.36 (2H, секс, $J=7.6$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.56 (2H, т, $J=7.6$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
11	6.01 (1H, c)	6.75 (1H, д, $J=8.4$)	6.99 (1H, д, $J=8.4$)	9.69 (1H, c)	—	R=Me: 2.37 (3H, c)	8-OH: 9.15 (1H, c)
12	5.88 (1H, c)	—	6.51 (1H, c)	—	6.51 (1H, c)	R=Me: 2.29 (3H, c)	5-OH: 10.18 (1H, c); 7-CH_3 : 2.56 (3H, c)

Т а б л и ц я 2

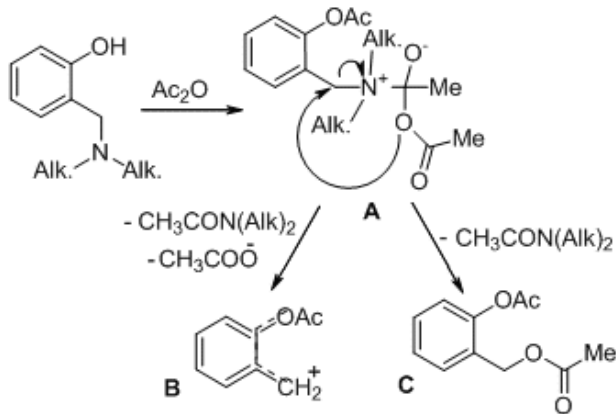
Дані спектрів ^1H ЯМР основ Маніха в ряду гідроксикумаринів — сполук 13–24 (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$ + CCl_4 (1:1), δ , м.ч., J , Гц)

Спо- лука	H-3	H-5	H-6	HO-7	H-8	4-R	Інші сигнали
13	6.02 (1H, c)	6.56 (1H, д, $J=8.8$)	7.18 (1H, д, $J=8.8$)	—	—	R=Ph: 7.43 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.53 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	8-CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂ : 1.17 (6H, т, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 2.73 (4H, кв, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂); 4.1 (2H, c, CH ₂ N)
14	6.0 (1H, c)	6.89 (1H, c)	—	—	—	R=Ph: 7.43 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.51 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	6-CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂ : 1.09 (6H, т, $J=6.8$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 2.6 (4H, кв, $J=6.8$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 3.76 (2H, c, CH ₂ N); 8-Me: 2.23 (3H, c)
15	5.98 (1H, c)	7.0 (1H, c)	—	—	—	R=Ph: 7.44 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.52 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	6-CH ₂ CH ₃ : 1.07 (3H, т, $J=7.2$, CH ₂ CH ₃); 2.50 (2H, д, CH ₂ CH ₃); 8-CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂ : 1.17 (6H, т, $J=6.4$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 2.73 (4H, кв, $J=6.8$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 4.1 (2H, c, CH ₂ N)
16	5.98 (1H, c)	6.98 (1H, c)	—	—	—	R=Ph: 7.43 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.52 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	6-CH ₂ CH ₂ CH ₃ : 0.88 (3H, т, $J=6.8$, CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1.48 (2H, кв, $J=6.8$, CH ₂ CH ₂ CH ₃); 2.44 (2H, т, $J=7.6$, CH ₂ CH ₂ CH ₃); 8-CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂ : 1.17 (6H, т, $J=6.4$, N(CH ₂ - CH ₃) ₂), 2.72 (4H, кв, $J=6.4$, (CH ₂ CH ₃) ₂), 4.1 (2H, c, CH ₂ N)
17	5.99 (1H, c)	6.52 (1H, c)	—	—	—	R=Ph: 7.44 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.52 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	6-CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂ : 1.09 (6H, т, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 2.54 (4H, кв, $J=6.0$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 3.74 (2H, c, CH ₂ N)
18	5.87 (1H, c)	—	—	—	6.62 (1H, c)	R=Ph: 7.31 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.36 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	6-CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂ : 1.05 (6H, т, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 2.57 (4H, кв, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 3.83 (3H, c, CH ₂ N); 7-Me: 2.3 (3H, c)
19	6.0 (1H, c)	6.62 (1H, д, $J=8.4$)	7.43 (1H, д, $J=8.8$)	8.01 (1H, уш. c)	—	R=Me: 2.37 (3H, c)	8-CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂ : 1.15 (6H, т, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 2.68 (4H, кв, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 4.03 (2H, c, CH ₂ N)
20	5.99 (1H, c)	7.18 (1H, c)	—	—	—	R=Me: 2.36 (3H, c)	6-CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂ : 1.12 (6H, т, $J=6.8$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 2.64 (4H, кв, $J=6.8$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 3.84 (2H, c, CH ₂ N); 8-Me: 2.19 (3H, c)
21	5.97 (1H, c)	7.25 (1H, c)	—	—	—	R=Me: 2.37 (3H, c)	6-CH ₂ CH ₃ : 1.17 (3H, т, CH ₂ CH ₃), 2.57 (4H, кв, $J=6.8$, CH ₂ CH ₃); 8-CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂ : 2.66 (4H, кв, $J=10.8$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 1.17 (6H, т, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂), 4.03 (2H, c, CH ₂ N)

Сполука	H-3	H-5	H-6	HO-7	H-8	4-R	Інші сигнали
22	5.97 (1H, c)	7.23 (1H, c)	—	—	—	R=Me: 2.37 (3H, c)	6-CH ₂ CH ₂ CH ₃ : 0.94 (3H, т, $J=7.2$, CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1.57 (2H, кв, $J=7.6$, CH ₂ CH ₂ CH ₃); 2.54 (2H, кв, $J=6.8$, CH ₂ CH ₂ CH ₃); 8-CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂ : 1.14 (6H, т, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂); 2.69 (4H, кв, $J=6.8$, N(CH ₂ CH ₃) ₂); 4.03 (2H, c, -CH ₂ N)
23	5.99 (1H, c)	6.85 (1H, c)	—	—	—	R=Me: 2.35 (3H, c)	6-CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂ : 1.11 (6H, т, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂); 2.64 (4H, кв, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂); 3.82 (3H, c, -CH ₂ N)
24	5.86 (1H, c)	—	—	—	6.63 (1H, c)	R=Me: 2.36 (3H, c)	6-CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂ : 1.03 (6H, т, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂); 2.58 (4H, кв, $J=7.2$, N(CH ₂ CH ₃) ₂); 3.84 (3H, c, -CH ₂ N); 7-Me: 2.4 (3H, c)

ми. При проведенні реакції без основного каталізу або з іншими співвідношеннями реагентів (1:3:3; 1:6:6; 1:9:9) продукт не утворювався або утворювався у малій кількості, що приводило до значного ускладнення виділення та очистки продукту реакції від домішок.

Реакція, швидше за все, відбувається за наступним механізмом:



В першу чергу утворюється інтермедіат А. У випадку відсутності нуклеофільного реагенту — при ацетилюванні, утворюються ацетоксипохідні типу С. При нуклеофільній атаці, достатньо сильної для відриву діалкіламіногрупи від основи Маніха, утворюється карбокатион типу В.

У спектрах ¹H ЯМР метильні групи ацетильних залишків (5-(або 7-,8-)-ОАс-) проявляються у вигляді синглетів у діапазоні 2.32–2.53 м.ч., а для фрагмента CH₂ОАс відповідні сигнали знаходяться при 1.22–2.03 м.ч. Сигнал від метиленової групи CH₂ОАс проявляється при 4.95–5.26 м.ч. — зсувається на 1 м.ч. у слабе поле, відносно сигналу основ Маніха 13–24. Інші сигнали суттєвих змін не зазнають у порівнянні з вихідними сполуками (табл. 3).

Загальна методика отримання вихідних 7-гідроксикумаринів 1–12. До розчину 0.1 моль відповідного фенолу, 0.1 моль ацетооцтового ефіру (або етилбензоїлацетату) в 20 мл етилового спирту при перемішуванні додавали краплинами концентровану сульфатну кислоту в кількості двох об'ємів ацетооцтового ефіру (або етилбензоїлацетату). Утворену суміш витримували протягом 12 год при кімнатній температурі, переносили в 500 г льоду. Випавший осад відфільтровували та кристалізували з пропанолу-2.

7-Гідрокси-4-феніл-2Н-хромен-2-он (1). Брутто-формула C₁₅H₁₀O₃. Мг = 238.24, вихід 96 %, т.пл. 242 °С.

7-Гідрокси-8-метил-4-феніл-2Н-хромен-2-он (2). Брутто-формула C₁₆H₁₂O₃. Мг = 252.26, вихід 83 %, т.пл. 262 °С.

6-Етил-7-гідрокси-4-феніл-2Н-хромен-2-

Т а б л и ц я 3
Дані спектрів ^1H ЯМР ацетоксикумаринів 25–36 (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6 + \text{CCl}_4$ (1:1), δ , м.ч., J , Гц)

Спо- лука	H-3	H-5	H-6	AcO-7	4-R	Інші сигнали
25	6.35 (1H, c)	7.08 (1H, д, $J=8.8$)	7.52 (1H, д, $J=8.8$)	2.32 (3H, c)	<u>R=Ph:</u> 7.49 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.54 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	<u>8-CH₂OC(O)CH₃:</u> 2.01 (3H, c, <u>C(O)CH₃</u>); 4.95 (2H, c, <u>CH₂OC(O)CH₃</u>)
26	6.33 (1H, c)	7.38 (1H, c)	—	2.37 (3H, c)	<u>R=Ph:</u> 7.48 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.56 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	<u>6-CH₂OC(O)CH₃:</u> 1.94 (3H, c, <u>C(O)CH₃</u>), 4.95 (2H, c, <u>CH₂OC(O)CH₃</u>); <u>8-CH₃:</u> 2.24 (3H, c)
27	6.35 (1H, c)	7.37 (1H, c)	—	2.36 (3H, c)	<u>R=Ph:</u> 7.48 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.56 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	<u>8-CH₂OC(O)CH₃:</u> 2.02 (3H, c, <u>C(O)CH₃</u>), 5.26 (2H, c, <u>CH₂OC(O)CH₃</u>); <u>6-CH₂CH₃:</u> 1.09 (3H, т, $J=7.2$, <u>CH₂CH₃</u>), 2.47 (2H, т, $J=7.6$, <u>CH₂CH₃</u>)
28	6.35 (1H, c)	7.34 (1H, c)	—	2.36 (3H, c)	<u>R=Ph:</u> 7.49 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.57 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	<u>6-CH₂CH₂CH₃:</u> 0.9 (3H, т, $J=7.2$, <u>CH₂CH₂CH₃</u>), 1.49 (2H, кв, $J=7.2$, <u>CH₂CH₂-CH₃</u>), 2.4 (2H, т, $J=7.2$, <u>CH₂CH₂CH₃</u>); <u>8-CH₂OC(O)CH₃:</u> 2.02 (2H, c, <u>C(O)CH₃</u>), 5.25 (2H, c, <u>CH₂OC(O)CH₃</u>)
29	6.39 (1H, c)	7.38 (1H, c)	—	2.37 (3H, c)	<u>R=Ph:</u> 7.47 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.57 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	<u>8-OC(O)CH₃:</u> 2.43 (3H, c, <u>OC(O)CH₃</u>); <u>6-CH₂OC(O)CH₃:</u> 1.96 (3H, c, <u>CH₂OC(O)CH₃</u>), 5.02 (2H, c, <u>CH₂OC(O)CH₃</u>)
30	6.11 (1H, c)	—	—	—	<u>R=Ph:</u> 7.3 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.47 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H)	<u>6-CH₂OC(O)CH₃:</u> 1.24 (3H, c, <u>CH₂OC(O)CH₃</u>), 5.03 (2H, д.уш, <u>CH₂OC(O)CH₃</u>); <u>5-OC(O)CH₃:</u> 2.53 (3H, c, <u>OC(O)CH₃</u>); <u>7-CH₃:</u> 1.9 (3H, c)
31	6.32 (1H, c)	7.13 (1H, д, $J=8.8$)	7.79 (1H, д, $J=8.8$)	2.32 (3H, c)	<u>R=Me:</u> 2.46 (3H, c)	<u>8-CH₂OC(O)CH₃:</u> 1.88 (3H, c, <u>C(O)CH₃</u>), 5.24 (2H, c, <u>CH₂OOCCH₃</u>)
32	6.03 (1H, c)	7.67 (1H, c)	—	2.36 (3H, c)	<u>R=Me:</u> 2.46 (3H, c)	<u>8-CH₃:</u> 2.19 (3H, c); <u>6-CH₂OC(O)CH₃:</u> 2.01 (3H, c, <u>CH₂OC(O)CH₃</u>), 5.05 (2H, c, <u>CH₂OOCCH₃</u>)
33	6.31 (1H, c)	7.64 (1H, c)	—	2.35 (3H, c)	<u>R=Me:</u> 2.47 (3H, c)	<u>8-CH₂OC(O)CH₃:</u> 1.99 (3H, c, <u>CH₂OC(O)CH₃</u>); 5.21 (2H, c, <u>CH₂OC(O)CH₃</u>); <u>6-CH₂CH₃:</u> 1.22 (3H, т, $J=7.6$, <u>CH₂CH₃</u>), 2.56 (2H, кв, $J=7.6$, <u>CH₂CH₃</u>)

Спо- лука	H-3	H-5	H-6	AcO-7	4-R	Інші сигнали
34	6.31 (1H, c)	7.62 (1H, c)	—	2.34 (3H, c)	R=Me: 2.46 (3H, c)	8-CH ₂ OC(O)CH ₃ : 1.98 (3H, c, C(O)CH ₃), 5.19 (2H, c, CH ₂ OC(O)CH ₃); 6-CH ₂ CH ₂ CH ₃ : 0.95 (3H, т, J=7.2, CH ₃ CH ₂ CH ₃), 1.6 (2H, кв, J=7.6, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2.52 (2H, т, CH ₂ CH ₂ CH ₃)
35	6.38 (1H, c)	7.81 (1H, c)	—	2.39 (3H, c)	R=Me: 2.39 (3H, c)	8-OC(O)CH ₃ : 2.39 (3H, c, OC(O)CH ₃); 6-CH ₂ OC(O)CH ₃ : 2.03 (3H, c, CH ₂ OC(O)CH ₃), 5.1 (2H, c, CH ₂ OOCCCH ₃)
36	6.26 (1H, c)	—	—	—	R=Me: 2.45 (3H, c)	6-CH ₂ OC(O)CH ₃ : 1.22 (3H, c, CH ₂ OC(O)CH ₃), 5.02 (2H, д.уш, CH ₂ OC(O)CH ₃); 5-OC(O)CH ₃ : 2.51 (3H, c, OC(O)CH ₃); 7-CH ₃ : 1.86 (3H, c)

-он (3). Брутто-формула C₁₇H₁₄O₃. Мг = 266.29, вихід 76 %, т.пл. 235 °С.

7-Гідрокси-4-феніл-6-пропіл-2Н-хромен-2-он (4). Брутто-формула C₁₈H₁₆O₃. Мг = 280.32, вихід 85 %, т.пл. 205 °С.

7,8-Дигідрокси-4-феніл-2Н-хромен-2-он (5). Брутто-формула C₁₅H₁₂O₄. Мг = 254.23, вихід 90 %, т.пл. 139 °С, М/z: [255⁺], [253⁻] — 99.38 %.

5-Гідрокси-7-метил-4-феніл-2Н-хромен-2-он (6). Брутто-формула C₁₆H₁₂O₃. Мг = 252.26, вихід 93 %, т.пл. 210 °С, М/z: [253⁺], [250⁻] — 97.72 %.

7-Гідрокси-4-метил-2Н-хромен-2-он (7). Брутто-формула C₁₀H₈O₃. Мг = 176.17, вихід 97 %, т.пл. 189 °С.

7-Гідрокси-4,8-диметил-2Н-хромен-2-он (8). Брутто-формула C₁₁H₁₀O₃. Мг = 190.19, вихід 86 %, т.пл. 251 °С.

6-Етил-7-гідрокси-4-метил-2Н-хромен-2-он (9). Брутто-формула C₁₂H₁₂O₃. Мг = 204.22, вихід 78 %, т.пл. 240 °С, М/z: [205⁺], [203⁻] — 100 %.

7-Гідрокси-4-метил-6-пропіл-2Н-хромен-2-он (10). Брутто-формула C₁₃H₁₄O₃. Мг = 218.25, вихід 74 %, т.пл. 177 °С, М/z: [219⁺], [217⁻] — 100 %.

7,8-Дигідрокси-4-метил-2Н-хромен-2-он

(11). Брутто-формула C₁₀H₈O₄. Мг = 192.16, вихід 94 %, т.пл. 234 °С.

5-Гідрокси-4,7-диметил-2Н-хромен-2-он

(12). Брутто-формула C₁₁H₁₀O₃. Мг = 190.19, вихід 88 %, т.пл. 240 °С, М/z: [191⁺], [189⁻] — 97.34 %.

Загальна методика синтезу основ Маніха 13–23. До розчину 1 екв кумарину 1–12 у діоксані додавали 1.1 екв бісдиетиламінометану та кип'ятили зі зворотнім холодильником 3–5 год (ТШХ-контроль перебігу реакції). Після перебігу реакції вміст колби випаровували під тиском. Утворене в'язке масло обробляли гексаном, осад відфільтровували та кристалізували з пропанолу-2.

8-[(Диетиламіно)метил]-7-гідрокси-4-феніл-2Н-хромен-2-он (13). Брутто-формула C₂₀H₂₁NO₃. Мг = 323.39, вихід 96 %, т.пл. 110–114 °С.

6-[(Диетиламіно)метил]-7-гідрокси-8-метил-4-феніл-2Н-хромен-2-он (14). Брутто-формула C₂₁H₂₃NO₃. Мг = 337.41, вихід 92 %, т.пл. 125–127 °С.

8-[(Диетиламіно)метил]-7-гідрокси-6-етил-4-феніл-2Н-хромен-2-он (15). Брутто-формула C₂₂H₂₅NO₃. Мг = 351.43, вихід 90 %, т.пл. 117–120 °С.

8-[(Диетиламіно)метил]-7-гідрокси-6-пропіл-4-феніл-2Н-хромен-2-он (16). Брутто-формула $C_{23}H_{27}NO_3$. $M_r = 365.47$, вихід 68 %, т.пл. 90–94 °С.

6-[(Диетиламіно)метил]-7,8-дигідрокси-4-феніл-2Н-хромен-2-он (17). Брутто-формула $C_{20}H_{21}NO_4$. $M_r = 339.39$, вихід 69 %, т.пл. 145–150 °С, M/z : [340.2⁺] – 94.45 %.

6-[(Диетиламіно)метил]-5-гідрокси-7-метил-4-феніл-2Н-хромен-2-он (18). Брутто-формула $C_{21}H_{23}NO_3$. $M_r = 37.41$, вихід 45 %, т.пл. 130–133 °С.

8-[(Диетиламіно)метил]-7-гідрокси-4-метил-2Н-хромен-2-он (19). Брутто-формула $C_{15}H_{19}NO_3$. $M_r = 261.32$, вихід 42 %, т.пл. 70–74 °С, M/z : [262⁺], [260⁺] – 100 %.

6-[(Диетиламіно)метил]-7-гідрокси-4,8-метил-4-феніл-2Н-хромен-2-он (20). Брутто-формула $C_{16}H_{21}NO_3$. $M_r = 323.39$, вихід 66 %, т.пл. 130–133 °С.

8-[(Диетиламіно)метил]-6-етил-7-гідрокси-4-метил-2Н-хромен-2-он (21). Брутто-формула $C_{17}H_{23}NO_3$. $M_r = 289.37$, вихід 48 %, т.пл. 85–88 °С, M/z : [290⁺], [288⁺] – 97.26 %.

8-[(Диетиламіно)метил]-7-гідрокси-4-метил-6-пропіл-2Н-хромен-2-он (22). Брутто-формула $C_{18}H_{25}NO_3$. $M_r = 303.39$, вихід 77 %, т.пл. 75–77 °С.

6-[(Диетиламіно)метил]-7,8-дигідрокси-4-метил-2Н-хромен-2-он (23). Брутто-формула $C_{15}H_{19}NO_4$. $M_r = 277.32$, вихід 40 %, т.пл. 143–155 °С.

6-[(Диетиламіно)метил]-5-гідрокси-7-метил-4-метил-2Н-хромен-2-он (24). Брутто-формула $C_{21}H_{23}NO_3$. $M_r = 337.41$, вихід 68 %, т.пл. 135–137 °С.

Загальна методика ацетилювання основ Маніха 25–36. До розчину 1 екв основи Маніха 13–24 в 15 екв оцтового ангідриду додавали 3 екв ацетату калія та кип'ятили зі зворотним холодильником 5 год. (ТШХ-контроль перебігу реакції). Розчин залишали на 12 год при кімнатній температурі, після чого виливали в 500 мл холодної води. Утворений осад відфільтровували.

8-[(Ацетилокси)метил]-2-оксо-4-феніл-2Н-хромен-7-іл ацетат (25). Брутто-формула $C_{20}H_{16}O_6$. $M_r = 352.34$, вихід 96 %, т.пл. 124–127 °С.

6-[(Ацетилокси)метил]-8-метил-2-оксо-4-феніл-2Н-хромен-7-іл ацетат (26). Брутто-формула $C_{21}H_{18}O_6$. $M_r = 366.36$, вихід 95 %, т.пл. 134–137 °С.

[7-(Ацетилокси)-6-етил-2-оксо-4-феніл-2Н-хромен-8-іл]метил ацетат (27). Брутто-формула $C_{22}H_{20}O_6$. $M_r = 380.39$, вихід 96 %, т.пл. 140–144 °С.

[7-(Ацетилокси)-6-пропіл-2-оксо-4-феніл-2Н-хромен-8-іл]метил ацетат (28). Брутто-формула $C_{23}H_{22}O_6$. $M_r = 394.42$, вихід 92 %, т.пл. 135–137 °С.

6-[(Ацетилокси)метил]-2-оксо-4-феніл-2Н-хромен-7,8-диіл ацетат (29). Брутто-формула $C_{22}H_{18}O_8$. $M_r = 410.37$, вихід 96 %, т.пл. 167–170 °С.

6-[(Ацетилокси)метил]-7-метил-2-оксо-4-феніл-2Н-хромен-5-іл ацетат (30). Брутто-формула $C_{21}H_{18}O_6$. $M_r = 366.36$, вихід 87 %, т.пл. 140–143 °С.

8-[(Ацетилокси)]-4-метил-2-оксо-2Н-хромен-7-іл]метил ацетат (31). Брутто-формула $C_{15}H_{14}O_6$. $M_r = 290.27$, вихід 100 %, т.пл. 130–132 °С.

[6-(Ацетилокси)-4,8-диметил-2-оксо-2Н-хромен-6-іл]метил ацетат (32). Брутто-формула $C_{16}H_{16}O_6$. $M_r = 304.29$, вихід 98 %, т.пл. 140–146 °С.

[8-(Ацетилокси)-6-етил-4-метил-2-оксо-2Н-хромен-8-іл]метил ацетат (33). Брутто-формула $C_{17}H_{18}O_6$. $M_r = 318.32$, вихід 97 %, т.пл. 160–161 °С.

8-[(Ацетилокси)метил]-4-метил-2-оксо-6-пропіл-2Н-хромен-7-іл ацетат (34). Брутто-формула $C_{18}H_{20}O_6$. $M_r = 332.35$, вихід 99 %, т.пл. 120–124 °С.

8-[(Ацетилокси)метил]-4-метил-2-оксо-2Н-хромен-7,8-диіл ацетат (35). Брутто-формула $C_{17}H_{16}O_8$. $M_r = 348.30$, вихід 99 %, т.пл. 113–114 °С.

6-[(Ацетилокси)метил]-7-метил-2-оксо-4-метил-2Н-хромен-5-іл ацетат (36). Брутто-формула $C_{15}H_{14}O_6$. $M_r = 290.27$, вихід 96 %, т.пл. 122–123 °С.

ВИСНОВКИ. Таким чином, нами вперше показано, що ацилювання основ Маніха на основі кумаринів відбувається з утворенням ацетильних похідних кумаринів. Розроблена нами

методика проведення ацилювання відповідних основ Маніха дозволила отримати ацетильні похідні з кількісними виходами. Наразі досліджуються біологічні властивості отриманих сполук та вивчаються можливості наступної структурної модифікації кумаринового фрагменту з метою введення фармакофорних замісників.

Завершення реакцій та чистоту одержаних сполук контролювали методом ТШХ на пластинках Merck 60 F₂₅₄. В якості елюента використовували суміш хлороформ–метанол (9:1 та 95:5). Температуру плавлення визначали на блоці Кофлера. Спектри ЯМР вимірювали на спектрометрі Mercury Varian з робочою частотою для ¹H 400 МГц відносно ТМС (внутрішній стандарт). Дані спектрів ¹H ЯМР сполук **1–12**, **13–24**, **25–36** наведені в табл. 1–3 відповідно. Мас-спектри було зареєстровано за допомогою приладу Agilent 1100 LCMSD SL з хімічною іонізацією (CI).

ОСНОВАНИЯ МАННИХА В РЯДУ КУМАРИНОВ В РЕАКЦИЯХ АЦИЛИРОВАНИЯ

Е.К.Глебов, В.С.Москвина*, В.П.Хиля

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: v.moskvina@gmail.com

Исследована реакция ацилирования оснований Манниха на основе кумаринов (4-фенилкумаринов или неофлавонов и 4-метилкумаринов), в результате которой образуются соответствующие ацетоксипроизводные кумаринов. Обнаружено, что реакция проходит в условиях основного катализа, с использованием ацетата калия, и сопровождается количественным выходом продуктов взаимодействия. Полученные производные являются потенциальными биологически активными соединениями с разным действием, а также удобными исходными реагентами для последующей структурной модификации кумаринового фрагмента с целью введения фармакофорных заместителей.

К л ю ч е в ы е с л о в а: кумарин, основания Манниха, бисдиэтиламинометан, ацилирование.

COUMARINS MANNICH BASES IN ACYLATION REACTIONS

E.K.Glibov, V.S.Moskvina,* V.P.Khilya

Taras Shevchenko Kyiv National University, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: v.moskvina@gmail.com

The reactions of acylation of Mannich bases based on coumarins (4-phenylcoumarins or neoflavones and 4-methylcoumarins), which result in the corresponding acetoxy derivatives of coumarins, are studied. It was found that the reaction was carried out under conditions of basic catalysis using potassium acetate and was accompanied by a quantitative yield of the reaction products. Derivatives obtained are potential biologically active compounds with different effects, as well as convenient initial reagents for subsequent structural modification of the coumarin moiety to introduce pharmacophore substitutes.

K e y w o r d s: coumarin, Mannich bases, bisdiethylaminomethane, acylation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. SU 914017. Plant growth regulator / Babin V.V., Shibanov G.N., Isakova L.I., Palchikov V.A., Morozovskij V.V., Buriy V.S., Kuznetsova M.A., Khlistovskaya S.G., Shepelev V.I., Guzenko E.G. -Опубл. 1982.
2. Shah S., Vyas R., Mehta R.H. // J. Indian Chem. Soc. -1991. -**68**. -P. 411–412.
3. Пат. US 6020364. Compounds and method of treating psychosis and schizophrenia / Connor D.T., Johnson S.J., Kesten S.R., Miller S.R., Unangst P.C., Wise L.D. -Опубл. 2000.
4. Rao T.K., Raju M.S., Raju K.M. // J. Indian. Chem. Soc. -1981. -**58**. -P. 1021–1023.

REFERENCES

1. Patent SU 914017. Babin V.V., Shibanov G.N., Isakova L.I., Palchikov V.A., Morozovskij V.V., Buriy V.S., Kuznetsova M.A., Khlistovskaya S.G., Shepelev V.I., Guzenko E.G. Plant growth regulator. 1982.
2. Shah S., Vyas R., Mehta R.H. J. Indian Chem. Soc. 1991. **68**: 411.
3. Patent US 6020364. Connor D.T., Johnson S.J., Kesten S.R., Miller S.R., Unangst P.C., Wise L.D. Compounds and method of treating psychosis and schizophrenia. 2000.
4. Rao T.K., Raju M.S., Raju K.M. J. Indian. Chem. Soc. 1981. **58**: 1021.

Надійшла 15.01.2018

УДК 547.833.6 + 547.856.1

L.M.Potikha*, V.O.Kovtunenکو

REARRANGEMENT OF BENZYL DERIVATIVES OF CONDENSED 3-AMINOISOQUINOLINONES

Taras Shevchenko Kyiv National University, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: potikha.l.m@gmail.com

A new method for constructing the benzo[*b*]phenanthridine system is proposed. Melting of benzimidazo[1,2-*b*]isoquinoline-11(5*H*)-one or 5,13-dihydro-11*H*-isoquino[3,2-*b*]quinazolin-11-one with [2-(bromomethyl)phenyl]acetonitrile leads to the formation of *C*-benzylation products, which is accompanied by intramolecular acylation over the β -Carbon of the enamine fragment of the molecules. Heating the fusion product in the presence of an acid provokes splitting of the isoquinoline ring and rearrangement to the 12,12*a*-dihydrobenzo[*b*]phenanthridine-5(6*H*)-one derivatives. The features of the spatial structure of reaction products and their chemical behavior are considered.

Key words: Benzo[*b*]phenanthridine, 3-Aminoisoquinolinone, Enamine, Alkylation, Acylation, Rearrangement.

INTRODUCTION. Isoquinolines constitute an important branch of heterocyclic compounds. Condensed isoquinolines are valuable substrates for the synthesis of potentially biologically active compounds with structural features different from those of the existing drugs [1–5]. In this connection, the increased interest in condensed along the face [*b*] 3-aminoisoquinolines is due to their high reactivity, which is a consequence of the presence of a structural fragment of the secondary enamine [6]. It determines the main directions and ways of modifying their structure. Within the framework of the study of properties of benzimidazo[1,2-*b*]isoquinoline-11(5*H*)-one (1) and 5,13-dihydro-11*H*-isoquino[3,2-*b*]quinazolin-11-one (2) (Fig. 1) we have

previously studied in detail their reactions with a variety of alkylating and acylating reagents [6]. The use of bifunctional reagents makes it possible to cyclize over the enamine fragment of these heterosystems.

In this paper we describe the results of studying the reactions of compounds 1 and 2 with [2-(bromomethyl)phenyl]acetonitrile. The latter is a representative of a group of 1,5-dielectrophilic reagents, which have been used successfully for the synthesis of benzazepine derivatives in reactions with 1,3-dinucleophiles, which also include enamines.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION. Recently, we have described the synthesis of a series of imidazoisquinolinones and isoquinoquinazo-

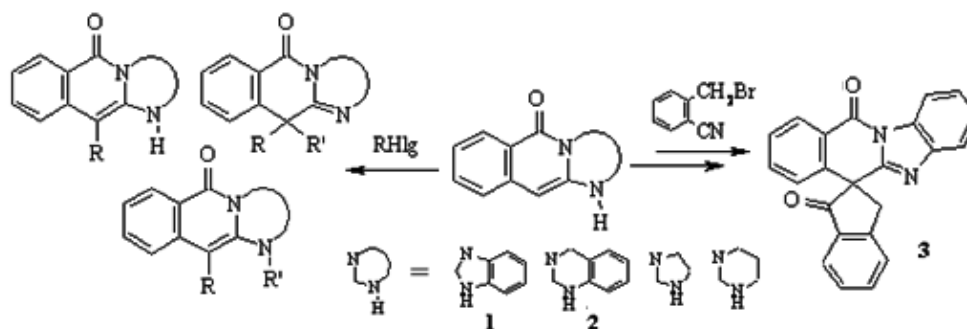


Fig. 1. Known examples of alkylation of condensed 3-aminoisoquinolinones.

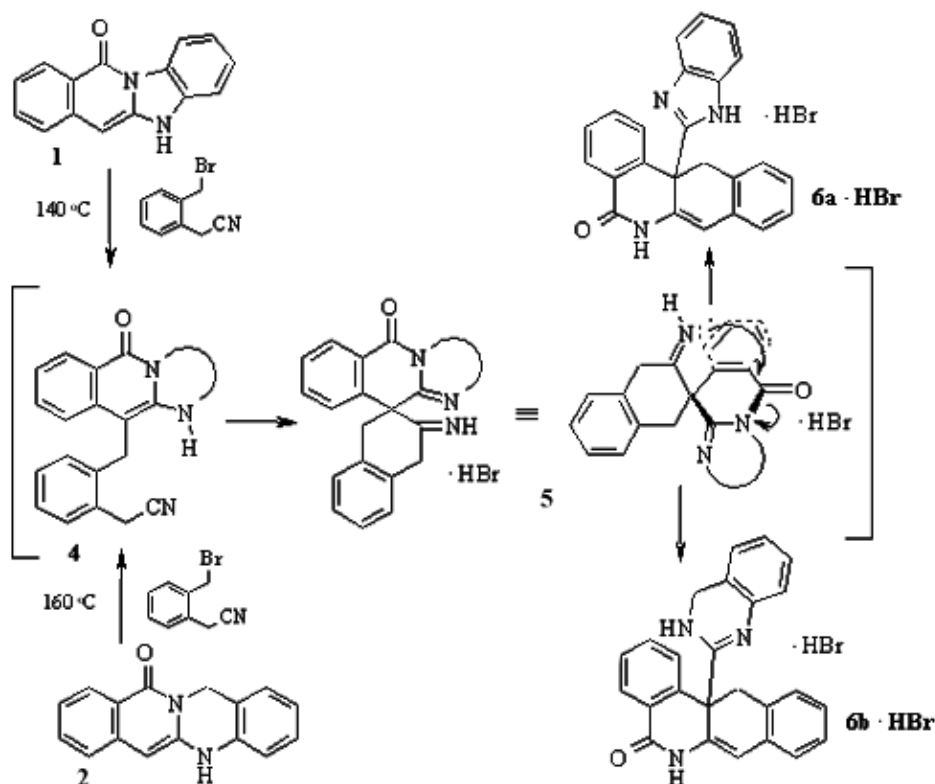


Fig. 2. Mechanism of the conversion of condensed 3-aminoisoquinolin-1(2*H*)-ones into benzo[*b*]phenanthridine derivatives.

linones *C*- and *N*-substituted, which are easily formed in reactions with various benzyl halides [7]. Condensed 3-aminoisoquinolones are capable of forming three types of mono- and dibenylation products (Fig. 1), depending on the conditions, the relationship and the structure of the reagents [6–8]. The optimal condition for obtaining mono-*C*-benzyl derivatives in both cases was the use of an equivalent mixture of reagents in the absence of an additional base. This procedure was also effective when using [2-(bromomethyl)phenyl]acetonitrile. The reaction with compounds **1** and **2** was carried out by melting at 135 °C for 30–40 min, and the crystalline products were obtained after recrystallization from AcOH with high yields (64–70 %). However, at the stage of identifying the structure of the reaction products, it became clear that in this case the conversion proceeds more complexly than in the case of the remaining benzyl halides.

Previously [7], when using 2-(bromomethyl)benzonitrile, we completed the completion of the spiroindanone fragment to the molecule of benzi-

midazo[1,2-*b*]isoquinoline-11(5*H*)-one. The transformation proceeds as an acid-mediated intramolecular acylation in the corresponding [(benzimidazoisquinoliny)methyl] benzonitrile (**3**) (Fig. 1). We assumed that a similar sequence of transformations with the participation of a cyano group also occurred in the case of an intermediate-forming ariacetonitrile (**4**) (Fig. 2).

Transformation catalyzes HBr, which is released in the reaction of benzyl bromide with benzimidazoisquinoline **1**, and the result of the reaction is 3'-imino-3',4'-dihydro-1'*H*,11*H*-spiro[benzimidazo[1,2-*b*]isoquinoline-6,2'-naphthalen]-11-one (**5**). However, the pattern of proton resonance in the NMR ¹H spectrum of the proposed product **5** did not correspond to the known data for 6,6-dibenzyl derivatives of benzimidazoisquinoline. They are characterized by the presence of signals of nonequivalent protons of two methylene groups of benzyl fragments. In the case of structure **5**, these are groups in positions 1' and 4' of the spironaphthalene fragment. But in the resulting reaction product we

observed a signal of nonequivalent protons of only one methylene group with a geminal spin–spin coupling constant 16.0 Gz (at ~4.0 ppm) and a single-proton singlet of the methine proton (6.5 ppm). Taking into account the low stability of the isoquinolinone ring to the action of bases, we assumed that in our case the transformation also includes a stage of cleavage of the pyridine ring, which can be terminated by recyclization with the participation of the 3'-imino group of the naphthalene moiety. Such a rearrangement of the unstable spiro-naphthalene eventually leads to the 12*a*-(1*H*-benzimidazol-2-yl)-12,12*a*-dihydrobenzo[*b*]phenanthridin-5(6*H*)-one (**6a**). The known [6] ability of the 3-aminoisoquinolin-1(2*H*)-one derivatives to recycle the isoquinoline ring in the amide bond C(11)–N(12) under the action of amines is consistent with the proposed mechanism for the formation of a product of type **6**.

Obviously, a similar type of rearrangement based on the recycling of the isoquinoline ring is possible for derivatives of benzimidazo[1,2-*b*]isoquinoline-11(5*H*)-one. As in the case of compound **1**, the reaction of isoquino[3,2-*b*]quinazolinone **2** with [2-(bromomethyl)phenyl]acetonitrile under the same conditions (by melting at 140–160 °C) is accompanied by the cyclization of the corresponding arylacetonitrile **4** and subsequent rearrangement of the intermediate spiro product of type **5** in 12*a*-(3,4-dihydroquinazolin-2-yl)-12,12*a*-dihydrobenzo[*b*]phenanthridin-5(6*H*)-one (**6b**).

Benzo[*b*]phenanthridine derivatives are isolated from the reaction mixtures in the form of hydrobromides. These salts form stable solvates with acetic acid, which was used to crystallize the reaction products. It was found that the stable solvate composition (1:1) corresponds only to quinazolyl derivative **6b**·HBr·AcOH (according to elemental analysis and NMR). All attempts to remove solvent from salts **6a,b**·HBr·*n*AcOH resulted only in the destruction of a polycyclic heterosystem. The free bases of the 12,12*a*-dihydrobenzo[*b*]phenanthridin-5(6*H*)-one produced by the action of Et₃N are also prone to the formation of solvates, for example with dimethylformamide. Solvate **6a**·DMF (1:1, according to NMR ¹H and elemental analysis) is more stable than the corresponding for quinazolyl derivative **6b**·*n*DMF, where the sol-

vent content was reduced to 15 % (according to NMR ¹H).

12*a*-Substituted dihydrobenzo[*b*]phenanthridines were thermally unstable — when determining the melting point, their partial decay was observed. The study by mass spectrometry indicates the ease of splitting off the benzimidazole or quinazoline fragment: the most intense peak corresponds to the benzo[*b*]phenanthridine-5(6*H*)-one ion (*m/z*: 245 [M]).

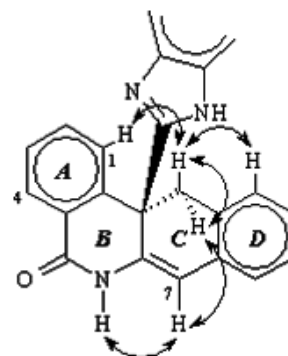


Fig. 3. Structurally significant NOE correlations for compound **6a**.

NMR ¹³C spectrum data for salt **6a**·HBr·*n*AcOH were used to determine the presence of the quaternary atom in *sp*³ hybridization (C(12*a*), δ 36.1 ppm) in its structure. The presence of NH-groups in the structure of products **6** was confirmed by IR and NMR ¹H spectra (in experiments with D₂O). The correctness of the conclusions about the structure of the products **6** was confirmed in the experiments of COSY HH and NOE (Fig. 3). In particular, the spatial approximation of the proton H-7 and one of the pair of methylene group C(12)H₂ is completely consistent with the data of the analysis of the molecular models of compounds **6**, according to which the conformation of the C cycle is similar in form to the "envelope", where the atoms C(6*a*) and C(12*a*) are removed from the plane (the latter to a greater extent). The rotation around the simple C(12*a*)–C(2') bond in compounds **6** is inhibited by the large volume of the substituent at C(12*a*).

To a greater extent, this is reflected in the picture of the resonance of protons in the NMR spectrum of a free base **6b**·*n*DMF, since its molecule contains a less symmetrical and more volumi-

nous quinazoline fragment. The low-intensity signals of the second conformer are observed in its spectrum, the content of which does not exceed 10 %. In the case of imidazolyl derivative **6a·DMF**, this effect is reflected in the form of the spectrum NMR ^1H in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$: the difference in the chemical shifts of the aromatic protons H-4'-H-7' significantly decreases and their signal has the form of a narrow four-proton multiplet, due to the increase in the symmetry and protonation of the imidazolyl moiety.

Thus, we have found a new way of constructing a system of benzo[*b*]phenanthridine, which allows to obtaining of 12,12*a*-dihydro-12*a*-hetaryl substituted derivatives inaccessible under other schemes. It should be noted that phenanthridinones are very important core structural units and occur widely in a variety of alkaloids and biologically active pharmaceutical agents [9–11]. The biosynthetically related benzo[*b*]phenanthridine skeleton is found in the natural product phenanthroviridone, and the more complex natural products jadomycin A and jadomycin Y [12, 13].

All methods known today for the construction of the benzo[*b*]phenanthridine skeleton are based on the classical methods of constructing the isoquinoline ring. The 2-aminonaphthalene derivatives are used in most schemes [14–18], including the intramolecular acylation of 2-(3-amino-2-naphthyl)benzoic acid derivatives [14, 19]. However, despite the diversity of the schemes used, we found only two references to the synthesis of compounds having in their structure partially hydrogenated rings B and C in the tetracycle of benzo[*b*]phenanthridine [20, 21]. In this sense, the method proposed by us is an original solution to the problem of synthesis of inaccessible partially hydrogenated derivatives of this heterosystem.

The ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on Varian Mercury 400 spectrometer at 400 MHz and 100 MHz respectively using $\text{DMSO}-d_6$ or $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ as solvents and Me_4Si as an internal standard. LCMS spectra were recorded on Waters Integrity System with an Thermabeam detector by electron impact (EI). All melting points were determined in open capillary tubes in a Thiele apparatus and are uncorrected. Elemental analysis was carried out with a Vario MICRO Cube CHNS-ana-

lyzer, for the determination of halogens the Sheringer method is used. The chemicals were purchased from Aldrich, Fluka or Enamine Ltd. Benzoimidazo[1,2-*b*]isoquinoline-11(5*H*)-one (**1**) and 5,13-dihydro-11*H*-isoquino[3,2-*b*]quinazolin-11-one (**2**) were obtained according to the reported procedure [22].

12*a*-(1*H*-benzimidazol-2-yl)-12,12*a*-dihydrobenzo[*b*]phenanthridin-5(6*H*)-one acetate hydrobromide (6a·HBr·nAcOH**).** A mixture of 2.34 g (10 mmol) of benzimidazoisoquinoline (**1**) and 2.94 g (15 mmole) of [2-(bromomethyl)phenyl]acetonitrile was melted on an oil bath at 135 °C for 40 min. The mixture was cooled and 10 ml of acetone was added. The solid (**6a·HBr**) was filtered off, washed with acetone, then crystallized from AcOH and obtained **6a·HBr·nAcOH**.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, J , Hz) δ = 10.95 (1H, broad.s, N(6)H), 8.60 (broad. N(3')H + OH + H₂O), 8.23 (1H, d, 3J = 8.0, H-4), 8.09 (1H, d.d, 3J = 8.0, 4J = 1.5, H-1), 7.80 (1H, t.d, 3J = 8.0, 4J = 1.5, H-2), 7.66–7.52 (3H, m, H-3, H-4', H-7'), 7.49–7.30 (3H, m, H-11, H-5', H-6'), 7.10 (3H, m, H-8–H-10), 6.48 (1H, s, H-7), 4.70 (1H, d, 2J = 15.5, H_A-12), 3.59 (1H, d, 2J = 15.5, H_B-12) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 161.2 (C-5), 155.6 (C-2'), 142.8 (C-6a), 141.4 (C-3a'), 137.9 (C-8a'), 134.6 (C-12b), 133.9, 133.6, 130.8 (C-7a), 128.1 (2C), 127.6, 127.4, 126.5 (C-11a), 126.1, 126.0, 125.2 (C-4a), 122.4, 121.6, 118.8, 111.7, 107.4 (C-7), 42.3 (C-12), 36.1 (C-12a) ppm.

Dimethylformamide-12*a*-(1*H*-benzimidazol-2-yl)-12,12*a*-dihydrobenzo[*b*]phenanthridin-5(6*H*)-one (1:1) (6a·DMF**).** The resulting solvate **6a·HBr·nAcOH** was dissolved when heated in 10 ml Et_3N and then heated for 30 min. Excess Et_3N was evaporated in vacuo and 10 ml of water was added to the residue. The formed precipitate was filtered off, washed with water, alcohol and crystallized from DMF. Yield 2.62 g, 6.0 mmol, 60 %; M.p. = 135–137 °C (decomp., DMF); IR (KBr, ν): 3200 (NH), 1660 (broad. C=O), 1408, 1357, 747 cm^{-1} .

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, J , Hz) δ = 12.01 (1H, broad.s, N(3')H), 10.73 (1H, s, N(6)H), 8.01 (1H, d, 3J = 8.0, H-4), 7.97 (1H, d, 3J = 8.0, H-1), 7.62 (1H, t, 3J = 8.0, H-2), 7.42–7.38 (2H, m, H-3, H-4'), 7.29–7.26 (2H, m, H-11, H-7'), 7.06–7.96 (5H, m, H-8–H-10, H-5', H-6'), 6.29 (1H, s, H-7), 4.51

(1H, d, $^2J = 15.0$, H_A-12), 3.39 (1H, d, $^2J = 15.0$, H_B-12) ppm.

^1H NMR (400 MHz, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, J , Hz) $\delta = -8.42$ (1H, d, $^3J = 8.0$, H-4), 8.17 (1H, d, $^3J = 8.0$, H-1), 8.07 (1H, t, $^3J = 8.0$, H-2), 7.84 (1H, t, $^3J = 8.0$, H-3), 7.58 (4H, m, H-4'-H-7'), 7.42-7.35 (4H, m, H-8-H-11), 6.82 (1H, s, H-7), 4.38 (1H, d, $^2J = 16.0$, H_A-12), 4.06 (1H, d, $^2J = 16.0$, H_B-12) ppm; MS (EI): $m/z = 363.4$ ($[\text{M}]^+$, 12 %), 245.2 (70 %).

Found, %: C 74.31, H 5.58, N 12.79. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$. Calculated, %: C 74.29, H 5.54, N 12.84.

12a-(3,4-Dihydroquinazolin-2-yl)-12,12a-dihydrobenzo[b]phenanthridin-5(6H)-one acetate hydrobromide (1:1) (6b·HBr·AcOH). Synthesis was carried out by the method of alkylation of benzimidazoisoquinoline **1** using 3.72 g (15 mmol) of isochinoquinazolinone (**2**) and 2.94 g (15 mmol) of [2-(bromomethyl)phenyl]acetonitrile. Heating time was 30 min. The mixture was cooled and 10 ml of acetone was added. The solid was filtered off, washed with acetone, then crystallized from AcOH and obtained **6b·HBr·AcOH**. Yield 2.07 g, 4.0 mmol, 64 %; M.p. = 250 °C (decomp., AcOH).

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , J , Hz) $\delta = 11.28$ (1H, s, N(1')H), 10.69 (1H, s, N(6)H), 9.89 (1H, broad.s, N(3')H), 8.58 (1H, d, $^3J = 8.0$, H-4), 8.12 (1H, d, $^3J = 8.0$, H-1), 7.80 (1H, t, $^3J = 8.0$, H-2), 7.74 (1H, d, $^3J = 8.0$, H-8'), 7.62-7.57 (2H, m, H-3, H-6'), 7.23-7.08 (5H, m, H-9-H-11, H-5', H-7'), 7.00 (1H, d, $^3J = \text{H-8}$), 6.46 (1H, s, H-7), 5.12 (1H, d, $^2J = 16.5$, H_A-12), 4.54 (1H, d, $^2J = 15.0$, H_A-4'), 4.51 (1H, d, $^2J = 15.0$, H_B-4'), 3.29 (1H, d, $^2J = 16.5$, H_B-12) ppm.

Found, %: C 62.60, H 4.63, Br 15.30, N 8.15. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrN}_3\text{O}_3$. Calculated, %: C 62.56, H 4.67, Br 15.41, N 8.11.

Dimethylformamide-12a-(3,4-Dihydroquinazolin-2-yl)-12,12a-dihydrobenzo[b]phenanthridin-5(6H)-one acetate hydrobromide (6b·nDMF). Synthesis was carried out by the method of obtaining the compound **6a·DMF**. IR (KBr, ν): 3400 (NH), 3260 (NH), 1670 (broad. C=O), 1490, 1363, 758 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , J , Hz) $\delta = 10.46$ (1H, s, N(6)H), 6.61 (1H, s, N(3')H), 7.98 (1H, d, $^3J = 8.0$, H-4), 7.90 (1H, m, H-1), 7.59 (1H, t, $^3J = 8.0$, H-2), 7.40 (1H, t, $^3J = 8.0$, H-3), 7.21 (1H, m, H-11), 7.08 (1H, d, $^3J = 8.0$, H-9), 7.00 (2H, m, H-8, H-10), 6.90 (1H, m, H-8'), 6.75-6.66 (3H,

m, H-5'-H-7'), 6.17 (1H, s, H-7), 4.31 (1H, d, $^2J = 15.2$, H_A-12), 4.23 (2H, m, C_(4')H₂), 3.02 (1H, d, $^2J = 15.2$, H_B-12) ppm; MS (EI): $m/z = 377.4$ ($[\text{M}]^+$, 10 %), 245.2 (75 %).

ПЕРЕГРУППИРОВКА БЕНЗИЛ ПРОИЗВОДНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ 3-АМИНОИЗОХИНОЛИНОВ

Л.М.Потиха*, В.А.Ковтуненко

Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, ул. Владимирская,
64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: potikha.l.m@gmail.com

Предложен новый способ построения системы бензо[*b*]фенатридина. Показано, что сплавление бензимидазо[1,2-*b*]изохинолин-11(5*H*)-она или 5,13-дигидро-11*H*-изохино[3,2-*b*]хиназолин-11-она с [2-(бромометил)фенил]ацетонитрилом приводит к образованию продуктов *C*-бензилирования, которое сопровождается внутримолекулярным ацилированием по β -углероду енаминного фрагмента молекул. Нагревание продукта сплавления в присутствии кислоты провоцирует расщепление изохинолинового цикла и перегруппировку в производные 12,12а-дигидробензо[*b*]фенантридин-5(6*H*)-она. Рассмотрены особенности пространственного строения продуктов реакции и их химического поведения.

К л ю ч е в ы е с л о в а: бензо[*b*]фенантридин, 3-аминоизохинолинон, енамин, алкилирование, ацилирование, перегруппировка.

ПЕРЕГРУПУВАННЯ БЕНЗИЛ ПОХІДНИХ КОНДЕНСОВАНИХ 3-АМІНОІЗОХІНОЛІНОНІВ

Л.М.Потіха*, В.О.Ковтуненко

Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, вул Володимирська,
64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: potikha.l.m@gmail.com

Запропоновано новий спосіб побудови системи бензо[*b*]фенатридину. Показано, що стоплення бензімідазо[1,2-*b*]ізохінолін-11(5*H*)-ону або 5,13-дигідро-11*H*-ізохіно[3,2-*b*]хіназолін-11-ону з [2-(бромометил)феніл]ацетонітрилом приводить до утворення продуктів *C*-бензилювання, яке супроводжується внутрішньомолекулярним ацилюванням по β -карбону енамінного фрагменту молекул. Нагрівання продукту стоплення у присутності кислоти проковує розщеплення ізохінолінового циклу і перегрупування в похідні 12,12а-дигідробензо[*b*]фенантридин-5(6*H*)-ону. Розглянуто особливості прос-

торової будови продуктів реакції та їх хімічної поведінки.

К л ю ч о в і с л о в а: бензо[*b*]фенантридин, 3-аміноізохінолінон, енамін, алкілування, ацилювання, перегрупування.

REFERENCES

1. Bollini M., Casal J.J., Alvarez D.E., Boiani L., Gonzalez M., Cerecetto H., Bruno A.M. New potent imidazoisoquinolinone derivatives as anti-Trypanosoma cruzi agents: biological evaluation and structure-activity relationships. *Bioorg. Med. Chem.* 2009. **17**: 1437.
2. Yang D., An B., Wei W., Tian L., Huang B., Wang H. Copper-catalyzed domino synthesis of nitrogen heterocycle-fused benzoimidazole and 1,2,4-benzothiadiazine 1,1-dioxide derivatives. *ACS Comb. Sci.* 2015. **17**: 113.
3. Toyota M., Komori C., Ihara M. An efficient total synthesis of the pyrroquinazolinoquinoline alkaloid, Luotonin A, employing an intramolecular hetero Diels-Alder reaction. *ARKIVOC*. 2003. **2003**: 15.
4. Kovtunen V.A., Potikha L.M., Gutsul R.M. Chemistry of 3-aminoisocarbosturil derivatives. 1. Synthetic procedures. *J. Org. Pharm. Chem.* 2009. **7**(1): 17.
5. Potikha L.M., Kovtunen V.A. Synthesis and properties of 3-aminodihydroisoquinolines. *Russ. Chem. Rev.* 2009. **78**(6): 513.
6. Kovtunen V.A., Potikha L.M., Gutsul R.M. Chemistry of 3-aminoisocarbosturil derivatives. 2. Chemical properties. *J. Org. Pharm. Chem.* 2009. **7**(4): 5.
7. Potikha L.M., Kysil V.M., Danileiko N.V., Kovtunen V.A. Condensed isoquinolines. 17. Enamine properties of benzimidazo[1,2-*b*]isoquinoline-11(5*H*)-one by example of an alkylation reaction. *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 2004. (8): 1214.
8. Bollini M., Gonzalez M., Bruno A.M. Microwave-assisted rapid and efficient synthesis of C-alkyl imidazoisoquinolinone derivatives. *Tetrahedron Lett.* 2009. **50**:1507.
9. Jin Z. Amaryllidaceae and Sceletium alkaloids. *Nat. Prod. Rep.* 2009. **26**: 363.
10. Hegan D.C., Lu Y.-H., Stachelek G.C., Crosby M.E., Bindra R.S., Glazer P.M. Inhibition of poly(ADP-ribose) polymerase down-regulates BRCA1 and RAD51 in a pathway mediated by E2F4 and p130. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2010. **107**: 2201.
11. Nasrabad S.E., Kuzhandaivel A., Mladinic M., Nistri A. Effects of 6(5*H*)-phenanthridinone, an inhibitor of poly(ADP-ribose)polymerase-1 activity (PARP-1), on locomotor networks of the rat isolated spinal cord. *Cell. Mol. Neurobiol.* 2011. **31**: 503.
12. Khodade V.S., Sharath Chandra M., Banerjee A., Lahiri S., Pulipeta M., Rangarajan R., Chakrapani H. Bioelectrochemically Activated Reactive Oxygen Species (ROS) Generators as MRSA Inhibitors. *Med. Chem. Lett.* 2014. **5**(7): 777.
13. Nakamura M., Aoyama A., Salim M.T.A., Okamoto M., Baba M., Miyachi H., Hashimoto Y., Aoyama H. Structural development studies of anti-hepatitis C virus agents with a phenanthridinone skeleton. *Bioorg. Med. Chem.* 2010. **18**(7): 2402.
14. Cheng Y., Parthasarathy K., Bolm C. Rhodium(III)-Catalyzed Annulation of *N*-Methoxybenzamides with Heterobicyclic Alkenes by C–H Functionalization: Synthesis of Benzo[*b*]phenanthridinones. *Eur. J. Org. Chem.* 2017. **2017**(8): 1203.
15. Gandeepan P., Rajamalli P., Cheng C.-H. Palladium-Catalyzed C–H Activation and Cyclization of Anilides with 2-Iodoacetates and 2-Iodobenzoates: An Efficient Method toward Oxindoles and Phenanthridones. *Synthesis*. 2016. **48**(12): 1872.
16. Dohi T., Ito M., Itani I., Yamaoka N., Morimoto K., Fujioka H., Kita Y. Metal-Free C–H Cross-Coupling toward Oxygenated Naphthalene-Benzene Linked Biaryls. *Org. Lett.* 2011. **13**(23): 6208.
17. Pradeep P., Ngwira K.J., Reynolds C., Rousseau A.L., Lemmerer A., Fernandes M.A., Johnson M.M., de Koning C.B. Novel methodology for the synthesis of the benzo[*b*]phenanthridine and 6*H*-dibenzo[*c,h*]chromen-6-one skeletons. Reactions of 2-naphthylbenzylamines and 2-naphthylbenzyl alcohols. *Tetrahedron*. 2016. **72**(51): 8417.
18. Chinnagolla R.K., Jeganmohan M. Ruthenium-catalyzed ortho-arylation of acetanilides with aromatic boronic acids: an easy route to prepare phenanthridines and carbazoles. *Chem. Commun.* 2014. **50**(19): 2442.
19. Echavarren A.M., Tamayo N., Cordenas D.J. Synthesis of Antibiotics WS 5995 A and C and Related Compounds by Palladium-Catalyzed Coupling of 2-Bromonaphthoquinones with Organostannanes. *J. Org. Chem.* 1994. **59**(20): 6075.
20. Milde B., Reding A., Geffers F.J., Jones P.G., Werz D.B. Intramolecular trans-Dicarbonylfunctionalization of Alkynes by a Formal anti-Carbopalladation/Stille Cascade. *Chem. - A Eur. Journal*. 2016. **22**(41): 14544.
21. Asai T., Tsukada K., Ise S., Shirata N., Hashimoto M., Fujii I., Gomi K., Nakagawara K., Kodama E.N., Oshima Y. Use of a biosynthetic intermediate to explore the chemical diversity of pseudo-natural fungal polyketides. *Nature Chem.* 2015. **7**(9): 737.
22. Schefczik E. Kondensierte Isochinolone, I. *Lieb. Ann. Chem.* 1969. (729): 83.

Received 15.01.2018

УДК 541.144.8

Д.Г.Вишнеvский*, В.Г.Сыромятников, А.Ю.Колендо

СИНТЕЗ И ФОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ 3-ГИДРОКСИЭТИЛ-ПЕНТАЗА-1,4-ДИЕНОВ

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

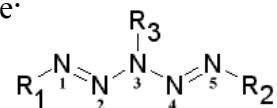
* e-mail: vyshnevsky@protonmail.com

Синтезированы и исследованы новые 1,5-арил-3-гидроксиэтил-пентаза-1,4-диены с различными заместителями в арильном фрагменте. Доказано, что их фотолитическая активность коррелирует с акцепторностью заместителя. При фотолизе наблюдается аккумуляция триазеновых продуктов разложения с низкой фотоактивностью.

К л ю ч е в ы е с л о в а: высокоэнергетические азотсодержащие соединения, пентазадиены, триазены, фотодиссоциация, многостадийный фотолиз.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время внимание исследователей сосредоточено на многоатомных азотсодержащих соединениях, что связано с их высокими положительными теплотами образования и способностью к высокоскоростному высвобождению азота в процессах их разложения [1]. Структура таких высокоэнергетических соединений позволяет разделить их на три общие группы — азотсодержащая основа (например, тетразол), азотсодержащие связи — $N=N$ - (азосоединения, триазены и т.д.) и азотсодержащие заместители (азиды, нитросоединения). Во второй группе особое место занимают пентаза-1,4-диены, что обусловлено их более высокими теплотами образования в сравнении с азосоединениями, триазенами и тетразенами. В литературе описаны представители данного типа соединений — их применение в процессах лазерной абляции полимерных материалов [2], при изготовлении полимерных фоторезистов [3], в качестве фотоинициаторов радикальной полимеризации виниловых мономеров [4]. Они характеризуются высокой фотоактивностью и способностью образовывать свободнорадикальные продукты фотолитического и термолитического разложения [5]. Следует заметить, что подавляющее большинство пентаза-1,4-диенов, которые известны на данный момент, содержат возле атома N3 алкильный за-

меститель ($R_3 = \text{Me, Et}$), а заместители R_1 и R_2 — арильные:

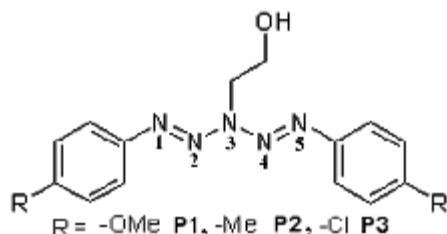


Это обусловлено тем, что производные с арильным заместителем R_3 являются нестабильными при комнатной температуре, что усложняет их практическое применение. В то же время известно влияние типа замещения и характера заместителя во фрагментах R_1 и R_2 на фотохимические свойства пентазадиенов [6]. Установлено, что некоторые представители данного класса соединений ($R_1, R_2 = \text{Ar}, R_3 = -\text{CH}_3$) являются эффективными фотоинициаторами радикальной полимеризации [7]. В случае замены $-\text{CH}_3$ -группы на гидроксиэтильную открывается возможность функционализации пентазадиеновой основы для получения фотоактивных мономеров, которые могут фотополимеризоваться без присутствия инициатора, или полимеров, способных к самофотосшиванию. Данный факт обуславливает их потенциальное применение в качестве фоторезистов высокого разрешения с учетом результатов, полученных в процессах абляции полимерных материалов, допированных триазенами или пентазадиенами [2]. Получение и фотохимические исследования производных 3-гидроксиэтил-

© Д.Г.Вишнеvский, В.Г.Сыромятников, А.Ю.Колендо, 2018

пентаза-1,4-диенов — цель данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования служили ранее не известные пентаза-1,4-диены следующего строения:



Ввиду высокой чувствительности подобных соединений к дневному свету, все работы, связанные с синтезом и очисткой, должны проводиться при неактивном освещении с $\lambda \leq 650$ нм. Основным методом их синтеза является реакция азосочетания солей диазония, полученных из ароматических аминов с первичными алифатическими аминами в щелочной среде [8].

Синтез проводили следующим образом. К охлажденному льдом до 0°C раствору ароматического амина (0.02 моль) в 25 мл воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты при помощи капельной воронки плавно прибавляли 10 мл водного раствора нитрита натрия (0.04 моль). Затем смесь выдерживали в течение часа, а избыток азотистой кислоты, образовавшейся в процессе диазотирования, удаляли с помощью сухой мочевины. Далее в смесь вводили 5 мл водного раствора моноэтаноламина (0.01 моль) с последующим подщелачиванием водным раствором NaOH до pH ≈ 10 . Смесь выдерживали 2 ч, осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата (для P1) либо хлористого метилена (для P2 и P3). Выходы, %: 74 (P1), 65 (P2), 87 (P3).

Исходные вещества — *n*-анизидин, *n*-толуидин, *n*-хлоранилин торговых марок Sigma-Aldrich и Fluka использовали без дополнительной очистки. Этанол и хлористый метилен очищали по стандартным методикам [9]. Строение полученных пентазадиенов подтверждали при помощи ^1H -ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии.

^1H -ЯМР спектры регистрировали на спектрометре Varian Mercury M400 (400 МГц) в DMSO- d_6 . В качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсилан.

P1 δ , м.д. = 7.65 (d, 4H), 7.00 (d, 4H), 4.63 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.81 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.61 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$). P2 δ , м.д. = 7.57 (d, 4H), 7.26 (d, 4H), 4.64 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.61 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.41 (s, 6H, $-\text{CH}_3$). P3 δ , м.д. = 7.69 (d, 4H), 7.49 (d, 4H), 4.66 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.61 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$).

ИК-спектры были записаны на FTIR-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum BX.

P1 (KBr) 3374, 3219, 2928, 2829, 1610, 1500, 1438, 1252, 1021, 815 cm^{-1} . P2 (KBr) 3385, 3030, 2911, 2843, 1602, 1509, 1441, 1337, 1122, 1038, 806 cm^{-1} . P3 (KBr) 3405, 3075, 2936, 1602, 1492, 1447, 1320, 1089, 1021, 815 cm^{-1} .

УФ-спектры сняты на спектрофотометре Varian Cary 50 UV/Vis в ТГФ в стандартных кварцевых кюветах ($l = 1$ см). Концентрация всех растворов $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Общий вид спектров поглощения в УФ/видимой области представлен на рис. 1.

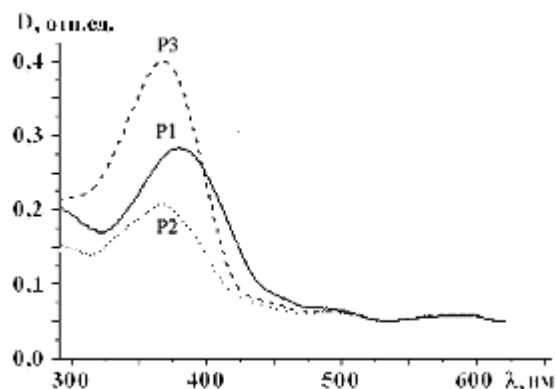


Рис. 1. Спектры поглощения полученных пентаза-1,4-диенов в растворах ТГФ.

Спектры поглощения характеризуются наличием двух полос: ~ 300 нм, соответствующей $n \rightarrow \pi^*$ переходу, и ~ 360 нм, отвечающей $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу. Параметры спектров поглощения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры спектров поглощения

Соединение	λ_{max} $n \rightarrow \pi^*$, нм	$\epsilon_{n \rightarrow \pi^*}$, л/моль·см	λ_{max} $\pi \rightarrow \pi^*$, нм	$\epsilon_{\pi \rightarrow \pi^*}$, л/моль·см
P1	288	20500	379	28300
P2	290	15700	365	21700
P3	290	21000	368	40100

Фотолиз полученных пентаза-1,4-диенов проводили в растворах ТГФ концентрацией 10^{-5} моль/л. Растворы в стандартных кварцевых кюветах ($l = 1$ см) облучали ультрафиолетовой лампой ЕВТ-01 с максимумом излучения 380 нм и интенсивностью 10 мВт/см^2 с расстояния 3 см. Спектры поглощения записывали на спектрометре Varian Cary 50 UV/Vis через определенные интервалы времени (рис. 2–4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Фотолитическое разложение всех синтезированных 3-гидроксиэтил-пентаза-1,4-диенов сопровождается исчезновением интенсивной полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода (рис. 2–4). В случае же РЗ наблюдается изобестическая точка при $\lambda = 310$ нм. Согласно механизму фотодиссоциации пентазадиенов, предложенному П.А.Кондратенко, одним из продуктов фотодиссоциации пента-

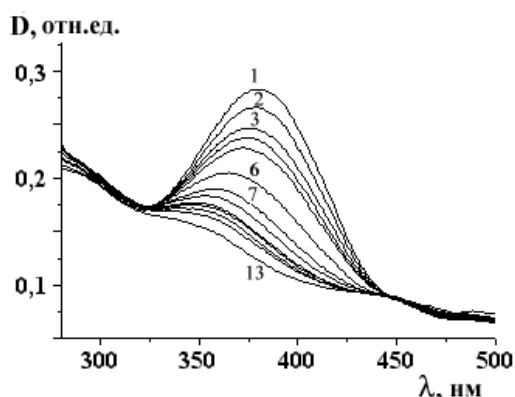


Рис. 2. Спектры поглощения растворов Р1 в ТГФ при разном времени облучения светом: 1–8 — 1; 8–10 — 5; 10, 11 — 10; 12, 13 — 60 с.

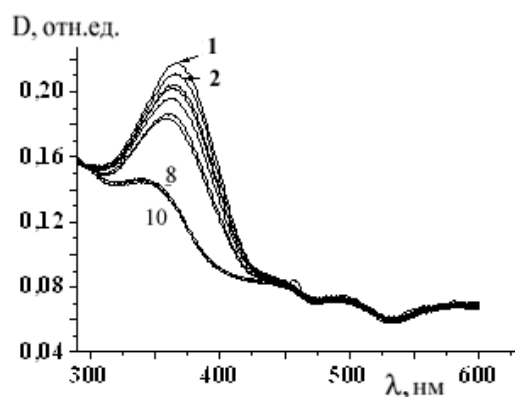


Рис 3. Спектры поглощения растворов Р2 в ТГФ при разном времени облучения светом: 1–7 — 1; 8–10 — 60 с.

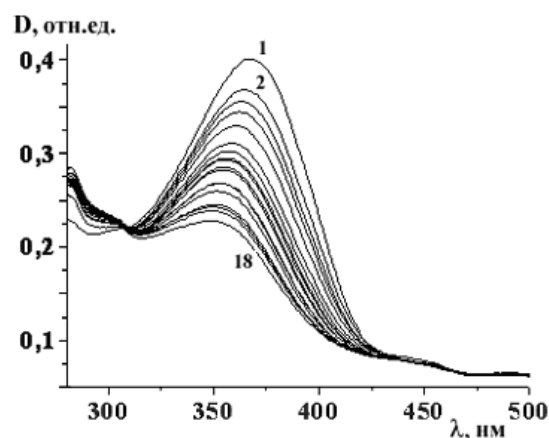


Рис. 4. Спектры поглощения растворов Р3 в ТГФ при разном времени облучения светом: 1–6 — 3 с; 7–13 — 5 с; 13–16 — 10 с; 16–18 — 60 с.

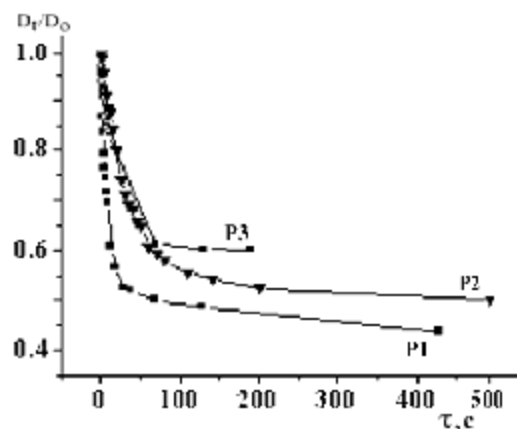


Рис. 5. Соотношение D_t/D_0 от времени облучения для исследуемых пентазадиенов.

задиеновой компоненты является триазеновый радикал, который может как вступать в реакцию фотодиссоциации, так и присоединяться к молекулам растворителя, образуя различные триазеносодержащие производные [10]. Данные продукты обладают значительно меньшей фотоактивностью, что особенно выражено при наличии электроноакцепторных заместителей в составе молекулы триазена.

Критерием качественной оценки фотоактивности является отношение оптической плотности D_t/D_0 в максимуме поглощения от времени облучения (рис. 5).

Из рис. 6 следует, что в случае наиболее электронодонорной группы ($-\text{OCH}_3$) в арильном фрагменте процесс фотодиссоциации яв-

ляется наиболее быстрым, что согласовывается с данными литературы для 3-метил-пентазидиенов [11]. Правда, в качестве основного отличия можно отметить то, что во всех трех случаях наблюдаются существенные отклонения от линейности, что не было ранее известно для 3-метил-пентазидиенов с донорными заместителями. В случае же РЗ на рис. 4, как было указано выше, наблюдается изобестическая точка, что говорит о появлении и аккумуляции в системе продукта с частично перекрывающимися с исходным веществом спектром поглощения. Исходя из этого факта, требуется исследовать процесс фотолиза на предмет однородности протекания при помощи метода AD (adsorption difference) диаграмм, предложенного в работе [12]. В данном методе строится график зависимости изменения оптической плотности при произвольной длине волны к длине волны в максимуме поглощения. Если при этом наблюдается линейная зависимость, то процесс разложения является однородным, то есть происходит синхронно по всему диапазону длин волн спектра поглощения.

Исходя из AD-диаграмм, представленных на рис. 6, можно сделать вывод, что на ранних этапах фотолиза всех представленных 3-гидроксиэтил пентазидиенов процесс протекает однородно. Следует отметить, что на более глубоких степенях превращения $\Delta D_{\max} > 0.12$ наблюдается существенное отклонение от линейности в сторону возрастания (для коротковолнового плеча) и убывания (для длинноволнового плеча), что свидетельствует об аккумуляции в растворе более инертных продуктов разложения — производных 3-гидроксиэтил-триазенов. Для того чтобы оценить константы скорости фотодиссоциации необходимо построить зависимости для реакции первого порядка $\ln(D_0/D_t) - t$ (рис. 7).

Процесс разложения Р1 (рис. 7) состоит из нескольких стадий — начальной, характеризующейся высокой скоростью протекания (соответствует расщеплению пентазидиенового хромофора и выделению азота) и медленной (по отношению к начальной) стадии (соответствует фотодиссоциации триазенового хромофора). Для оценки относительной активности новых пен-

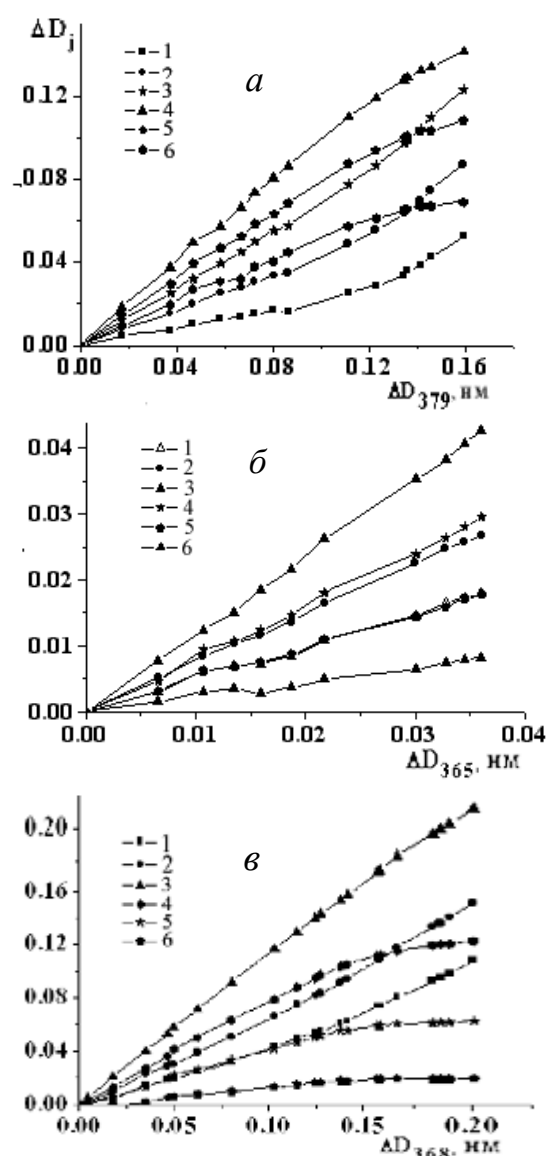


Рис. 6. AD-диаграмма для фотодиссоциации Р1 (а), Р2 (б), Р3 (в). ΔD_i — изменение оптической плотности на определенной длине волны: 1 — 345 нм; 2 — 355; 3 — 375 (365 (а)); 4 — 400; 5 — 410; 6 — 420 нм. ΔD_{379} , ΔD_{365} , ΔD_{368} нм — изменение оптической плотности в максимуме поглощения Р1, Р2, Р3 соответственно.

тазидиенов были построены зависимости $\ln(D_0/D_t)$ от времени облучения на первой стадии фотолиза (рис. 8). На зависимостях наблюдается линейность, так как начальная стадия — это реакция первого порядка.

Исходя из графика зависимости, были рас-

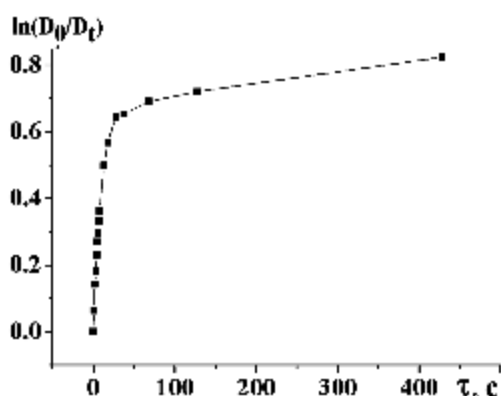


Рис. 7. Зависимость $\ln(D_0/D_t)$ (в максимуме поглощения) от времени облучения (t) для фотодиссоциации P1.

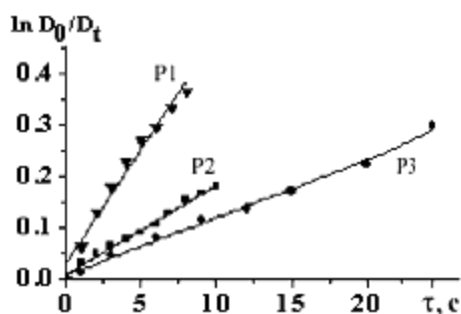


Рис. 8. Линейные участки зависимости $\ln(D_0/D_t)$ (в максимуме поглощения) от времени облучения для фотодиссоциации P1–P3.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции фотолиза

Соединение	$k_{\phi} \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$	$\tau_{1/2}, \text{с}$
P1	4.4	16
P2	1.7	41
P3	1.1	63

считаны константы скорости реакции фотолиза и время полупревращения (табл. 2).

Таким образом, показано, что наблюдается корреляция между акцепторностью заместителя и скоростью его фотодиссоциации — чем более донорный заместитель, тем быстрее происходит процесс разложения. На более поздних этапах реакции имеется существенное отклонение от линейности кинетической зависимости для реакции первого порядка вследствие

вие накопления первичных продуктов фотолиза, что усложняет ее кинетический анализ.

ВЫВОДЫ. Полученные 3-гидроксиэтилпентазидины являются фотоактивными соединениями со ступенчатым механизмом фотолизического разложения. Их активность в данной реакции коррелирует с донорно-акцепторным характером заместителя в пара-положении арильного фрагмента. Кинетический анализ процесса усложняется накоплением фотохимически малоактивных продуктов по мере прохождения реакции фотолиза.

СИНТЕЗ ТА ФОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ 3-ГІДРОКСИЕТИЛ-ПЕНТАЗА-1,4-ДІЕНІВ

Д.Г.Вишневський*, В.Г.Сиром'ятніков, О.Ю.Колендо

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна
* e-mail: vyshnevsky@protonmail.com

Синтезовано та досліджено нові 1,5-арил-3-гідроксиетил-пентаза-1,4-дієни з різними замісниками в арильному фрагменті. Доведено, що їх фотолітична активність корелює з донорно-акцепторним характером замісника. При фотолізі спостерігається акумуляція триазенових продуктів розкладу із нижчою фотоактивністю.

К л ю ч о в і с л о в а: високоенергетичні азотвмісні сполуки, пентазидієни, триазени, фотодиссоціація, багатостадійний фотоліз.

SYNTHESIS AND PHOTOLYSIS OF NEW 3-HYDROXYETHYLPENTAZA-1,4-DIENES

D.G.Vyshnevsky, V.G.Syromiatnikov, A.Yu.Kolendo

Taras Shevchenko Kyiv National University, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
* e-mail: vyshnevsky@protonmail.com

New 1,5-aryl-3-hydroxyethylpentaza-1,4-dienes with different substituents in aryl fragments were obtained and investigated. Their photolytic activity was proved to correlate with donor-acceptor character of substituents. The accumulation of less-photoactive triazenyl products during photolysis reaction was observed.

K e y w o r d s: high-nitrogen compounds, pentazadienes, triazenes, photodissociation, multistep photolysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Q., Pang F., Wang G. et al. Pentazadiene: a high-nitrogen linkage in energetic materials // *Chem. Commun.* -2017. -53. -P. 2327–2330.
2. Lippert Th., Yabe A., Wokaun A. Laser Ablation of Doped Polymer Systems // *Adv. Matter.* -1997. -9. -P. 105–119.
3. Patent U.S. 005770685A. Photolabile polymers with triazene and/or pentazadiene building blocks / Stebani J., Nyuken O., Sluka P., Finckh P. -Опубл. 1998.
4. Yeschchenko N., Syromiatnikov V. Pentazadienes as New Photoinitiators in the Development of New Materials // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* -2005. -427. -P. 169–179.
5. Бугаева Л.Н., Кондратенко П.А. Диаграммы энергетических уровней и механизм фотодиссоциации триазенов и пентазенов // *Журн. прикл. спектроскопии.* -1989. -53. -С. 873–877.
6. Baidnl A., Lang A., Nuyken O. High and low molar mass 3-alkyl-1,4-pentazadienes. Synthesis and photolysis // *Macromol. Chem. Phys.* -1996. -197. -P. 4155–4171.
7. Сыромятников В.Г., Кондратенко Н.П., Новикова Е.А., Авраменко Л.Ф. Фотоиницирование полимеризации виниловых мономеров ароматическими пентазенами // *Высокомолекулярные соединения.* -2003. -45. -С. 347–352.
8. Pechmann H.V., Frobenius L. Ueber aromatische Bisdiasoverbindungen // *Ber.* -1894. -27. -P. 703–706.
9. Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В. и др. *Органикум* (в 2-х томах). -М.: Мир, 2008.
10. Кондратенко П.О. *Фотохімічна дія світла.* -Київ: ВПЦ “Київський університет”, 2005.
11. Kunz Th., Hahn C., Baidnl A. et al. Damped Oscillations in UV-Vis Spectra of Pentazadiene Monomers and Polymers after Laser Photolysis // *J. Phys. Chem. A.* -1999. -103. -P. 4855–4860.
12. Mauser H.Z. Zur spektroskopischen Untersuchung der Kinetik chemischer Reaktionen // *Natulforsch. B. Anorg. Chem., Org. Chem.* -1968. -3. -P. 1021–1029

REFERENCES

1. Wang Q., Pang F., Wang G., Huang S., Nie F., Chen F. Pentazadiene: a high-nitrogen linkage in energetic materials. *Chem. Commun.* 2017. 53: 2327.
2. Lippert Th., Yabe A., Wokaun A. Laser Ablation of Doped Polymer Systems. *Adv. Matter.* 1997. 9: 105.
3. Patent U.S. 005770685A. Stebani J., Nyuken O., Sluka P., Finckh P. Photolabile polymers with triazene and/or pentazadiene building blocks. 1998
4. Yeschchenko N., Syromiatnikov V. Pentazadienes as New Photoinitiators in the Development of New Materials. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2005. 427: 169.
5. Bugaeva L.N., Kondratenko P.A. Energy level diagram and mechanism of photodissociation of triazenes and pentazenes. *Journal of Applied Spectroscopy.* 1990. 53: 873.
6. Baidnl A., Lang A., Nuyken O. High and low molar mass 3-alkyl-1,4-pentazadienes. Synthesis and photolysis. *Macromol. Chem. Phys.* 1996. 197: 4155.
7. Syromiatnikov V.G., Kondratenko N.P., Novikova E.A., Avramenko L.F. Photoinitiation of vinyl monomers polymerization by aromatic pentazenes *Polymer Science Series B.* 2003. 45(1): 32.
8. Pechmann H.V., Frobenius L. Ueber aromatische Bisdiasoverbindungen. *Ber.* 1894. 27: 703.
9. Bekker H., Beckert R., Berger W., Domschke G., Fanghanel E., Faust J., Fischer M., Gentz F., Geweld K., Gluch R., Mayer R., Muller K., Pavel D., Schmidt., Schollberg K., Schwetlick K., Seiler E., Zeppenfeld G. *Organikum: Organische-chemisches Grundpraktikum.* (Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH, 1990). [in German].
10. Kondratenko P.A. Photochemical action of light. (Kyiv: PC “Kyiv University”, 2005).
11. Kunz Th., Hahn C., Baidnl A. Nuyken O., Lippert Jh., Gassmonf., Wokaun A. Damped Oscillations in UV-Vis Spectra of Pentazadiene Monomers and Polymers after Laser Photolysis. *J. Phys. Chem. A.* 1999. 103: 4855.
12. Mauser H.Z. Zur spektroskopischen Untersuchung der Kinetik chemischer Reaktionen. *Natulforsch. B. Anorg. Chem., Org. Chem.* 1968. 3: 1021.

Поступила 15.12.2017

УДК 544.528.2:519.72:621.382

О.В.Мокринська*, С.Л.Студзинський, М.Г.Чуприна, Л.С.Тонкопієва

ГОЛОГРАФІЧНІ РЕЄСТРУЮЧІ СЕРЕДОВИЩА НА ОСНОВІ ПЛІВОК ЕЛЕКТРОНОДОНОРНИХ ОЛІГОМЕРІВ ТА КООЛІГОМЕРІВ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: mokrinskaya@ukr.net

Створено голографічні реєструючі середовища на основі плівок карбазоліл-, флуореніл-, нафтил-, та антраценілвмісних олігомерів та коолігомерів. Встановлено, що фотопровідність та фоточутливість цих середовищ вища у випадку коолігомерів, які містять ланки з різною електронодонорністю. Встановлено, що в плівках коолігомерів наявність термінальних груп, з різною електронодонорністю, зменшує імовірність утворення молекулами олігомерів “фізичних” димерів, які є ефективними центрами захоплення (пастками) фотогенерованих носіїв заряду, що приводить до збільшення фотопровідності відповідних плівкових композитів.

К л ю ч о в і с л о в а: голографічні реєструючі середовища, фотогенерація носіїв заряду, електрон-діркові пари, “фізичні” димери, транспорт носіїв заряду, пастки заряду.

ВСТУП. Фототермопластичний спосіб запису (ФТПЗ) оптичної інформації широко використовується для реєстрації та зберігання інформації, архівування цінних документів і художньої голографії, а також для застосувань голографічної інтерферометрії і неруйнівного контролю завдяки високій роздільній здатності та швидкому запису і сухому прояву відповідних голограм, що здійснюється без зміни положення реєструючого середовища (РС) [1, 2]. Як правило, РС готуються у вигляді тонких полімерних плівок, які наносяться на прозорі електропровідні підкладки. Зазвичай такі плівки є олігомерними композитами (це дозволяє забезпечити низькі температури розм'якшення) з дірковим типом провідності, що містять органічні добавки-сенсibilізатори [3]. Сенсibilізатор забезпечує поглинання світла та фотогенерацію носіїв заряду в потрібному спектральному діапазоні, а саме — на довжинах хвилі випромінювання лазерів, що використовуються для запису голограми, а в деяких випадках також транспорт заряду [2]. В якості сенсibilізаторів фотопровідності часто застосовуються органічні барвники [4]. В даній роботі нами проведено по-

рівняльні дослідження фотопровідності плівок олігомерних композитів (ПОК) на основі карбазоліл-, флуореніл-, нафтил-, та антраценілвмісних олігомерів та коолігомерів, де в якості центрів поглинання світла та центрів фотогенерації носіїв заряду використовується сполука з внутрішньомолекулярним переносом заряду (СВПЗ). Ми також дослідили основні інформаційні характеристики відповідних голографічних реєструючих середовищ на основі цих олігомерних композитів для фототермопластичного способу запису голограм.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Нами було синтезовано і досліджено плівки фотопровідних олігомерів олігогліцидилкарбазолу (ОГК), оліго-9-флуоренілгліцидилового етеру (ОФГЕ), оліго-9-антраценілгліцидилового етеру (ОАГЕ) та коолігомерів флуоренілгліцидилового етеру з антраценілгліцидиловим етером (коо-ФГЕ-АГЕ) і антраценілгліцидилового етеру з β -нафтилгліцидиловим етером (коо-АГЕ- β -НГЕ) (формули цих олігомерів представлені на схемі 1).

Отримані олігомери поглинають світло і мають фоточутливість в ультрафіолетовій області спектра. Для запису голограм плоского хви-

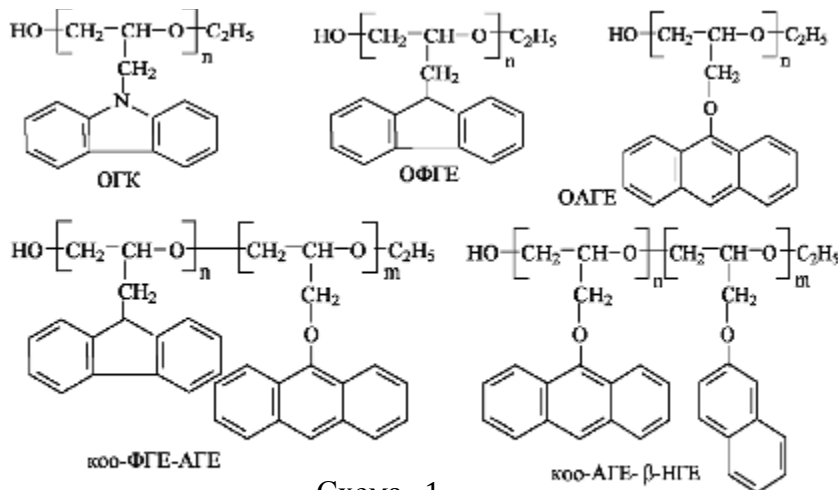


Схема 1.

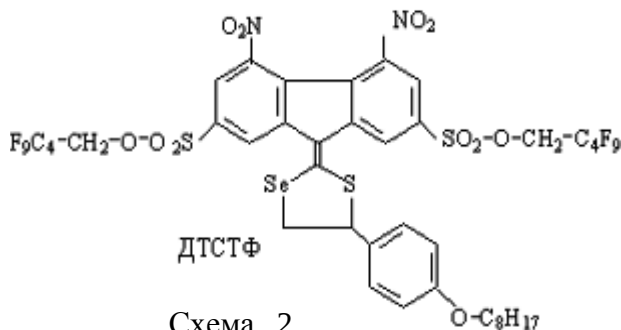


Схема 2.

льового фронту за допомогою гелій-неонового лазера ($\lambda = 633$ нм) їх необхідно сенсibilізувати до видимої ділянки спектра.

ГРС на основі плівок олігогліцилкарбазолу (ОГК), доповані органічними акцепторами, мають широку область fotocутливості у всьому видимому спектральному діапазоні, що іноді вимагає спеціальних заходів захисту ГРС від зовнішнього засвічення. Кращим у зв'язку з цим є застосування сенсibilізаторів фотопровідності з вузькою смугою поглинання в видимій області світла поблизу довжини хвилі світла лазера. Такими ГРС можуть бути фотопровідні плівки олігомерів з поліметиновими барвниками (ПК) або із сполуками з внутрішньомолекулярним переносом заряду (СВПЗ). ПК і СВПЗ використовуються в якості сенсibilізаторів фотопровідності полімерів завдяки своїй здатності до фотогенерації зарядів і інтенсивним смугам поглинання в широкому спектральному діапазоні.

У даній роботі ми використовували СВПЗ

біс-1,1-дигідрофтораміловий етер 4,5-динітро-9-(4-п-октил-оксифеніл-1,3-селенатіол-2-ілден)-флуорендисульфокислоти (ДТСТФ) (1.0 % мас.), який є ефективним сенсibilізатором фотопровідності карбазолівмісних олігомерних плівок і не утворює в цих плівках агрегатів завдяки довгому метиленовому ланцюгу (вид етеру представлено на схемі 2).

Зразки для досліджень готували згідно з методиками, описаними в роботі [3] у вигляді структур з вільною поверхнею ПОК (кварцева підкладка — плівка

олігомерного композиту), а також зразків сендвіч-структури (скляна підкладка — прозорий електропровідний шар $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ — плівка олігомерного композиту — Ag-електрод). Концентрація ДТСТФ у досліджуваних олігомерних композитах становила 1 % мас. У зразках з вільною поверхнею ПОК знімали спектри оптичного поглинання в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 400$ — 1000 нм. У зразках сендвіч-структури в режимі фотоопору вимірювали густину струму фотопровідності (j_{ph}) при їх опроміненні з боку електрода $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ (ITO) світлом He-Ne-лазера з довжиною хвилі $\lambda = 633$ нм. Величину напруженості зовнішнього електричного поля (E) варіювали в діапазоні $E = 2 \cdot 10^7$ — $3 \cdot 10^8$ В/м. Для визначення інформаційних характеристик РС відповідні плівкові композити наносили на скляні підкладки розміром 50×40 мм з прозорим електропровідним підшаром ITO (величина електричного опору 20 Ом) та з двома срібними контактами [3]. Робоча поверхня зразків РС становила 40×40 мм; товщина досліджуваних ПОК — 1.1 мкм. Контрольованим параметром при цьому була величина максимальної дифракційної ефективності (η) для записаної голограми плоского хвильового фронту, яка визначалася у першому порядку дифракції. Для визначення максимальної досяжної величини η спостерігали за динамікою розвитку та стирання голограм у процесі запису. Для запису цих голограм використовували напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі світла випромі-

нення $\lambda = 650$ нм при співвідношенні інтенсивностей опорного та об'єктного променів 1:1.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У видимій області оптичне поглинання ПОК з 1 % мас. ДТСТФ обумовлене довгохвильовою смугою поглинання молекули барвника з максимумом біля $\lambda = 650\text{--}660$ нм (рис. 1).

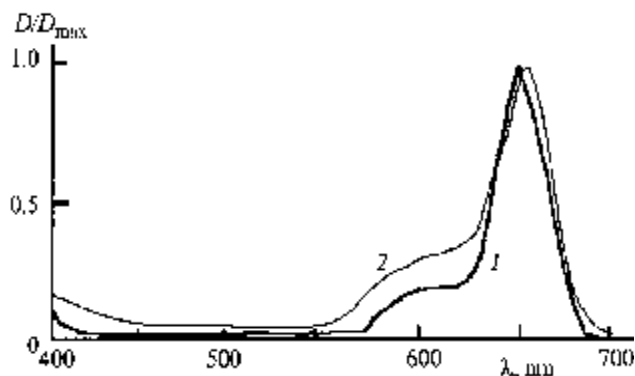


Рис. 1. Спектр оптичної густини плівок ОГК з добавкою 1 % мас. ДТСТФ.

У зразках сендвіч-структури з досліджуваними ПОК ми спостерігали наявність фотоструму при опроміненні світлом з області поглинання ДТСТФ, величина якого збільшувалася із зростанням E . Залежності $j_{ph}(E)$ лінійні в координатах $\log j_{ph} - E^{1/2}$ (рис. 2).

Залежність $j_{ph}(E)$ може бути представлена за допомогою аналітичного виразу:

$$j_{ph}(E) \sim \exp(-(W_{0PH} - \beta E^{1/2})) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) / k_B, \quad (1)$$

який зазвичай використовується при описанні процесів фотогенерації носіїв заряду з центрів фотогенерації в олігомерних композитах на основі ОГК та інших напівпровідних карбазоліл-вмісних олігомерів [2, 5]. Тут W_{0PH} — енергія активації фотогенерації, близька за величиною до енергії кулонівського притягання між електроном та діркою у фотогенерованій ЕДП; k_B — константа Больцмана; $T_0 = 480\text{--}520$ К — характеристична температура. Розрахована з експериментальних даних (рис. 2) величина параметру β складає $(4.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$ еВ·(В/м) $^{-1/2}$. Ця величина близька до теоретичного значення сталої Пула–Френкеля [2]. Однак для різних ПОК абсолютні величини j_{ph} та η виявилися різними (рис. 2, 3).

Найбільші величини фотострумів j_{ph} та η спостерігалися для РС на основі плівок коо-ФГЕ-АГЕ, коо-АГЕ- β -НГЕ. Для цих РС при використанні напівпровідникового лазера з довжиною хвилі світла випромінювання $\lambda = 650$ нм і при співвідношенні інтенсивностей опорного та об'єктного променів 1:1 досягнуто голографічну чутливість $S = 20\text{--}50$ м 2 /Дж та $\eta = 1$ %. Діапазон оптимальних просторових частот ($\Delta\omega$) визначали з напівширини передаточної характеристики [6]. Величини $\Delta\omega = 200\text{--}1500$ мм $^{-1}$ і оптимальної просторової частоти $\omega_{opt} = 350\text{--}$

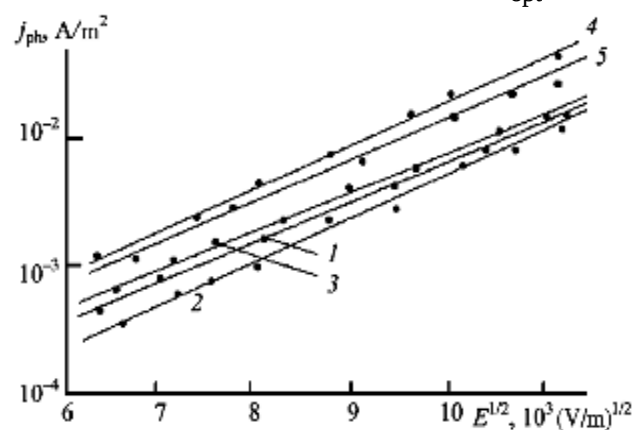


Рис. 2. Залежності j_{ph} від $E^{1/2}$ у зразках сендвіч-структури з плівками ОГК (1), ОФГЕ (2), ОАГЕ (3), коо-ФГЕ-АГЕ (4), коо-АГЕ- β -НГЕ (5), що містять 1 % мас. ДТСТФ. $I = 20$ Вт/м 2 ; $\lambda = 633$ нм.

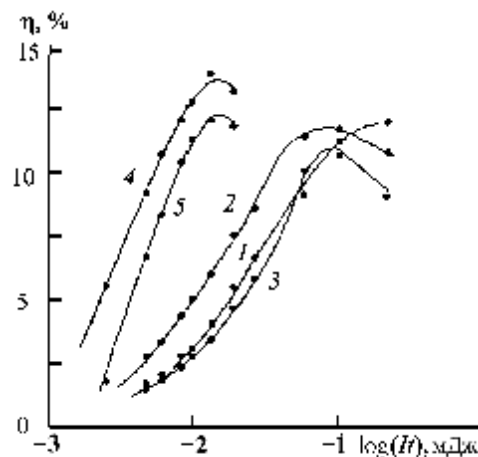


Рис. 3. Залежність η від енергії експозиції (It) для просторової частоти $\omega = 6$ мм $^{-1}$ та $\lambda = 655$ нм в РС на основі плівок ОГК (1), ОФГЕ (2), ОАГЕ (3), коо-ФГЕ-АГЕ (4), коо-АГЕ- β -НГЕ (5), що містять 1 % мас. ДТСТФ.

1000 мм⁻¹, визначені в цих експериментах, були практично однакові для різних олігомерних композитів і близькі до аналогічних величин для РС на основі ОГК [7]. Таким чином, всі досліджувані РС дозволили нам отримати голографічні образи об'єктів із задовільною якістю, що далі проілюстровано на конкретних прикладах (рис. 4).

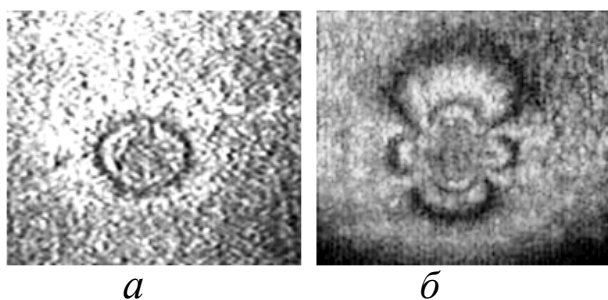


Рис. 4. Голографічні інтерферограми, отримані для ділянки поверхні металевих об'єктів без залишкових внутрішніх механічних напружень (а) та при їх

Інтерферограми одержані при використанні РС на основі ПОК з коо-ФГЕ-АГЕ + 1 % мас. ДТСТФ в умовах зовнішнього примусового механічного деформування поверхні об'єкту.

Основні інформаційні характеристики досліджуваних РС суттєво не погіршуються після багатьох циклів запис/стирання голограми (більше ніж 1500 циклів). Останнє свідчить про можливість успішного практичного застосування даних РС.

Лінійність залежностей $\log j_{ph}$ від $E^{1/2}$ (рис. 2), близькість коефіцієнту β в рівнянні (1) до теоретичного значення сталої Пула–Френкеля, можливість використання співвідношення (1) для описання залежностей j_{ph} від E робить можливим застосування для плівок досліджуваних ПОК раніше розроблених модельних уявлень про процеси фотогенерації та транспорту носіїв заряду [2, 5, 8]. Фотогенерація заряду з центрів фотогенерації (якими є молекули ДТСТФ) здійснюється в дві стадії. На першій, після поглинання кванту світла молекулою барвника, утворюється гемінальна електрон-діркова пара (ЕДП), що включає дірку, локалізовану на донорному фрагменті олігомеру ПОК та електрон, що залишається молекулою ДТСТФ після народження в центрі фотогенерації дірки. На дру-

гій стадії фотогенерації дірка або рекомбінує з електроном в тій же самій молекулі ДТСТФ, з якої вона була "народжена" (гемінальна рекомбінація), або віддається від електрона шляхом переходів між сусідніми електронодонорними ароматичними фрагментами олігомерної матриці (дисоціація ЕДП). Ймовірність дисоціації ЕДП збільшується з ростом E та T відповідно до рівняння (1). Але швидкість розділення зарядів в ЕДП суттєво залежить від рухливості дірок (μ_p), яка є неоднаковою в різних олігомерних композитах. Як відомо, величина μ_p зменшується із зростанням концентрації рівнів захоплення нерівноважних дірок на енергетичні пастки [5, 8], при цьому j_{ph} теж зменшується. У полімерних композитах на основі полімерів та олігомерів з електронодонорними бічними групами пастки для нерівноважних дірок створюються за рахунок так званих "фізичних" димерів, які в свою чергу утворюються переважно термінальними донорними групами полімерних або олігомерних ланцюгів [9]. Таким чином, однією з причин більшої величини μ_p у полімерних композитах на основі полімеру полі-*N*-вінілкарбазолу (ПВК) у порівнянні з аналогічними ПОК на основі ОГК [10] може бути нижча концентрація термінальних карбазолільних груп внаслідок більшої молекулярної маси ПВК у порівнянні з молекулярною масою олігомеру ОГК.

Молекули коолігомерів коо-ФГЕ-АГЕ та коо-АГЕ- β -НГЕ містять донорні бічні групи з різними π -електронними системами, що чергуються, у той час як молекулярні маси цих коолігомерів та гомоолігомерів ОГК, ОФГЕ, ОАГЕ приблизно однакові. Отже, в ПОК на основі коо-ФГЕ-АГЕ та коо-АГЕ- β -НГЕ концентрація фізичних димерів донорних ароматичних фрагментів більше ніж у 2 рази менша, ніж така для аналогічних ПОК на основі ОГК, ОФГЕ і ОАГЕ. Останнє означає, що зростання величини j_{ph} та η в олігомерних композитах при заміні гомоолігомерних матриць ОГК, ОФГЕ, ОАГЕ на коолігомерні коо-ФГЕ-АГЕ та коо-АГЕ- β -НГЕ (рис. 2, 3) відбувається переважно внаслідок зменшення концентрації пасток для основних носіїв заряду (дірок) та, відповідно, зменшення внеску процесу захоплення заряду на пастки.

ВИСНОВКИ. Для створення голографічних РС з високою величиною голографічної чутливості на основі ПОК, сенсibilізованих органічними барвниками, за тих же умов кращі інформаційні характеристики досягаються при застосуванні коолігомерів з ланками різної електронодонорності (або акцепторності). При використанні таких коолігомерних матриць на основі мономерів з різними π -електронними системами концентрація фізичних димерних станів, тобто рівнів захоплення основних носіїв заряду зменшується. Останнє забезпечує високі густини струмів фотопровідності, і, як наслідок, високу фоточутливість створених голографічних РС.

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ РЕГИСТРИРУЮЩИЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И СООЛИГОМЕРОВ

Е.В.Мокринская*, С.Л.Студзинский, М.Г.Чуприна, Л.С.Тонкопиева

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: mokrinskaya@ukr.net

Созданы голографические регистрирующие среды на основе пленок карбазолил-, флуоренил-, нафтил- и антраценилсодержащих олигомеров и соолигомеров. Показано, что фотопроводимость и фоточувствительность этих сред выше в случае соолигомеров, которые содержат участки с различной электронодонорностью. Установлено, что в пленках соолигомеров присутствие терминальных групп с различной электронодонорностью уменьшает вероятность образования молекулами олигомеров "физических" димеров, являющихся эффективными центрами захвата (ловушками) фотогенерированных носителей заряда, что приводит к увеличению фотопроводимости соответствующих пленочных композитов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: голографические регистрирующие среды, фотогенерация носителей заряда, электрон-дырочные пары, "физические" димеры, транспорт носителей заряда, ловушки заряда.

HOLOGRAPHIC RECORDING FILM MEDIA BASED ON ELECTRON-DONOR OLIGOMERS AND CO-OLIGOMERS

O.V.Mokrinska*, S.L.Studzinsky, M.G.Chuprina, L.S.Tonkopiyeva

Taras Shevchenko Kiev National University, 64/13 Volodymyrska Str., Kiev, 01601, Ukraine
* e-mail: mokrinskaya@ukr.net

The holographic recording media based on films of carbazoyl-, fluorenyl-, naphthyl-, and anthracenyl-containing oligomers and co-oligomers were created. It was established that the photoconductivity of the films and the photosensitivity of the holographic recording media are higher in the case of co-oligomers with different donor moieties. It was concluded that in the films of co-oligomers with different donor moieties in the "end" groups of the polymer chain, there is reduced probability of formation of "physical" dimers, which are centers for capturing photogenerated charge carriers, and therefore the photoconductivity of the corresponding film composites increases.

K e y w o r d s: holographic recording media, charge carriers photogeneration, electron-hole pairs, "physical" dimers, transport of charge carriers, charge carrier traps.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schaffert R.M. Electrophotography. -New York: Wiley, 1981.
2. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. -Киев: Наук. думка, 2005.
3. Давиденко Н.А., Гетманчук Ю.П., Ицковская И.Н. и др. Голографические регистрирующие среды на основе полимерных композиций с наночастицами // Журн. прикл. спектроскопии. -2005. -72, № 6. -С. 815–820.
4. Ищенко А.А. Стрoение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. - Киев: Наук. думка, 1994.
5. Pope M., Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals. -Clarendon Press: Oxford, 1999.
6. Collier R.J., Burckhart C.B., Lin L.H. Optical Holography. -New York; London: Academ. Press, 1973.
7. Давиденко Н.А., Держипольский А.Г., Меленевский Д.А. и др. Запись голограмм в фоторефрактивных кристаллах и фототермопластических средах // Опт. журн. -2005. -72, № 10. -С. 25–32.
8. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Photoreceptors for Xerography. -Marcel Dekker: New York, 1998.
9. Давиденко Н.А., Студзинский С.Л., Деревянко Н.А. и др. Особенности фотолюминесценции и рекомбинационной люминесценции аморфных молекулярных полупроводников, допированных органическими красителями // Физика и техника полупроводников. -2002. -36, № 10. -С. 1248–1258.
10. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М.

Физика аморфных молекулярных полупроводников. -Киев: Лыбидь, 1994.

REFERENCES.

1. Schaffert R.M. Electrophotography. -NewYork: Wiley, 1981.
2. Davidenko I.I., Al-Qadimi. Magneto-optical contact copying and its application. (Kiev: Sofia A, 2002). [in Russian].
3. Davidenko N.A., Get'manchuk Yu.P., Itskovskaya I.N., Mokrinskaya E.V., Pavlov V.A., Chuprina N.G. *J. Appl. Spectroscopy*. 2005. **72**(6): 815.
4. Ishchenko A.A. Structure and Spectral Luminescence Properties of Polymethine Dyes. (Kiev: Naukova Dumka, 1994). [in Russian].
5. Pope M., Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals. -Oxford: Clarendon Press, 1999.
6. Collier R.J., Burckhart C.B., Lin L.H. Optical Holography. -New York; London: Academic Press, 1973.
7. Davidenko N.A., Derzhipol'skii A.G., Melenevskii D.A., Gnatovskii A.N., Ishchenko A.A., Mysyk D.D., Mysyk R.D. The recording of holograms in photo-refractive crystals and photothermoplastic medias. *J. Optical*. 2005. **72**(10): 25.
8. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Photoreceptors for Xerography. -New York: Marcel Dekker, 1998.
9. Davidenko N.A., Studzinskii S.L., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Skryshevskii Yu.A., Al-Kahdymi A.J. Photoluminescence and recombination luminescence in amorphous molecular semiconductors doped with organic dyes. *Physics and technology of semiconductors*. 2002. **36**(10): 1169.
10. Kuvshinsky N.G., Davidenko N.A., Comko V.M. Physics of Amorphous Molecular Semiconductors. (Kyiv: Lybid, 1994). [in Russian].

Надійшла 10.12.2017

УДК 547.539.1:547.63:547.556.3

А.И.Ковальчук, Я.Л.Кобзарь, И.М.Ткаченко, О.В.Шекера, В.В.Шевченко *

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННОГО В ЯДРО АЗОСОДЕРЖАЩЕГО БИС-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,

Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина

* e-mail: valpshevchenko@gmail.com

Разработан способ синтеза фторированного в ядро азохромофора 3,3'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)бис[окси-4,1-фенилдиазен-2,1-диил]}бис(6-гидроксibenзальдегида) V-типа, содержащего центральный 4,4'-октафторбифениленовый электроноакцепторный фрагмент и альдегидные и гидроксильные группы в электронодонорной компоненте. Синтез основан на диазотировании перфторароматического диамина с последующим азосочетанием полученной диазониевой соли с салициловым альдегидом. Данное соединение охарактеризовано методами ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР и ИК-спектроскопии. Регулирование максимума поглощения азохромофора в диапазоне 347–470 нм осуществляется за счет тау-томерных переходов, образования сольватных и ионизированных форм вследствие изменения концентрации раствора и pH среды. Сочетание в составе азохромофора 2-гидрокси-5-(фенилдиазенил)бензальдегидного и октафторбифениленового фрагментов представляется перспективным для создания широкого спектра чувствительных к внешним воздействиям (stimuli-responsive) нелинейно-оптических и жидкокристаллических систем.

К л ю ч е в ы е с л о в а: азохромофоры, реакционноспособные азокрасители, фторсодержащие азокрасители, фторированные в ядро фрагменты, стимул-чувствительные системы, фотооптические свойства.

ВВЕДЕНИЕ. Среди различных органических соединений, содержащих сопряженные фрагменты, интерес исследователей вызывают азосодержащие соединения (АС) [1]. Благодаря высокой оптической чувствительности, способности подвергаться фотоиндуцированным реверсивным *транс-цис*-переходам и эффективному распределению электронной плотности по системе сопряжения в молекуле, этот класс органических соединений нашел широкое практическое применение [2]. Так, АС применяются для создания фотоактивных реверсивных сред, жидкокристаллических (ЖК) и материалов с нелинейно-оптическими свойствами (НЛО), красителей и индикаторов pH среды, а также катализаторов [1–5].

Для конструирования указанных систем используют производные азобензола с различным типом электронодонорных (D) и электроноакцепторных (A) групп. Особенное внимание среди азохромофоров привлекают системы

V-типа, в которых электроноакцепторная составляющая находится между двумя электронодонорными группами (система сопряжения *D-π-A-π-D*) [6]. Такой молекулярный дизайн азохромофоров позволяет получать на их основе системы с высокими значениями молекулярной гиперполяризуемости и фоторегулируемыми термотропными свойствами, которые, соответственно, нашли применение при конструировании НЛО и ЖК материалов [6, 7].

Одним из перспективных направлений реализации системы *D-π-A-π-D* является использование в качестве донорной компоненты и π -мостика (*D-π*-) 2-гидрокси-5-(фенилдиазенил)бензальдегидного фрагмента. Включение в состав АС таких фрагментов с двумя типами реакционноспособных групп открывает возможность использования указанных АС как исходных мономеров для синтеза высокомолекулярных соединений. При этом указанное строе-

© А.И.Ковальчук, Я.Л.Кобзарь, И.М.Ткаченко, О.В.Шекера, В.В.Шевченко, 2018

ние азохромов позволяет дополнительно регулировать физико-оптические свойства, изменяя внешние факторы (температура, УФ-облучение, электрическое поле, pH среды, тип растворителя и концентрация раствора) [8–10], а также приводит к повышению их комплексообразующей способности, независимо от того, используются они индивидуально или в составе полимерной цепи [11–13].

В литературе известны только два азохромовых типа, содержащие 2-гидрокси-5-(фенилдиазенил)бензальдегидные фрагменты с электроакцепторными нефторированными бифениленовыми или сульфоновыми группами. Однако оптические свойства указанных АС не изучены, что, очевидно, связано с их недостаточной растворимостью в органических растворителях [14, 15].

Нами развивается направление синтеза азохромов V-типа с использованием в качестве электроакцепторной компоненты перфторароматических фрагментов. Их введение в состав указанных сопряженных систем открывает возможность повышения эффективности цепи сопряжения в данных соединениях, снижения их оптических потерь, улучшения термостабильности, а также растворимости (липофильности) и других свойств [6, 16, 17].

Цель настоящего исследования — разработка метода синтеза фторсодержащего мономера V-типа с различным типом реакционно-способных групп в своем составе — азосодержащего производного бис-гидроксибензальдегида в сочетании с центральным электроакцепторным 4,4'-октафторбифениленовым фрагментом, изучение физико-химических и оптических свойств полученного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходный диамин 4,4'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)бис(окси)]дианилин (ДА) получен согласно методике [18], салициловый альдегид (СА) (Merck, 99 %), NaNO_2 (Acros Organics, 99 %), HCl (Acros Organics, 36 %) и NaOH (Acros Organics, 98 %) использованы без дополнительной очистки. Растворители были очищены известными методами [19].

Синтез 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)бис[окси-4,1-фенил(E)ди-

азен-2,1-диил)]бис(6-гидроксибензальдегида) (АБА). На первой стадии к суспензии 3 г (5.85 ммоль) диамина ДА в 7.12 г 18 %-м растворе HCl , охлажденной до 0 °С, в течение ~1.5 ч прибавляли 4.68 мл 2.5 М раствора NaNO_2 . Окончание реакции диазотирования определяли пробой на азотистую кислоту по иодкрахмальной бумаге. На второй стадии полученную соль диазония ДС при интенсивном перемешивании прибавляли к раствору 1.42 г (11.63 ммоль) альдегида СА в 11.71 мл 2н. NaOH , следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5 °С и $\text{pH} > 7$. По окончании реакции азосочетания раствор доводили до нейтральной среды. Полученную таким образом цветную смесь фильтровали, промывали водой, очищали кипячением в CH_2Cl_2 и сушили под вакуумом при комнатной температуре в течение суток. Выход 91 % (4.15 г), $T_{\text{пл}} = 240$ °С.

^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц, δ , м.д., J , Гц): 11.56 (с, 2H, $-\text{OH}$); 10.36 (с, 2H, $-\text{CHO}$); 8.16 (с, 2H, Ph); 8.09 (д, 2H, $J=8.4$, Ph); 7.95 (д, 4H, $J=8.7$, Ph); 7.5 (д, 4H, $J=8.7$, Ph); 7.21 (д, 2H, $J=8.7$, Ph). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 125.73 МГц, δ , м.д.): 190.54, 163.32, 158.06, 148.40, 145.45, 144.71, 143.57, 142.34, 140.70, 134.12, 129.63, 124.42, 123.64, 122.57, 118.35, 116.52, 102.89. ^{19}F ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 282.21 МГц, δ , м.д., J , Гц): -140.74 (д, 4F, $J=21.4$, Ph); -156.24 (д, 4F, $J=21.4$, Ph). ИК (v/cm^{-1}): 3600–3057 ($-\text{OH}$), 1666 ($-\text{CHO}$), 1488 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1209 (Ph–O–Ph), 1002–979 (C–F). УФ-спектр (ДМАА, $C = 0.025$ мг/мл): $\lambda_{1\text{макс}} = 350$ нм, $\lambda_{2\text{макс}} = 464$ нм.

ИК-спектр азохромов регистрировали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием TENSOR 37 в области поглощения 400–4000 cm^{-1} в таблетках KBr. Спектры ^1H (300 МГц) и ^{19}F (282.21 МГц) ЯМР сняты на приборе Varian VXR-300, а спектры ^{13}C ЯМР (125.73 МГц) — на Bruker Avance-400 при комнатной температуре в дейтерированном диметилсульфоксиде ($\text{DMSO}-d_6$). Химические сдвиги для ^1H и ^{13}C ЯМР спектров приведены относительно остаточного сигнала растворителя в $\text{DMSO}-d_6$ ($\delta = 2.49$ и 40.00 м.д. соответственно). Для ^{19}F ЯМР как внутренний стандарт использован CCl_3F . УФ-спектры записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-2450. Эксперименты по фотоизо-

ризации проводили, облучая образцы (растворы азокрасителя) на расстоянии 10 см УФ-лампой при 365 нм модели "DeLux EBT-01 ртутная люминесцентная лампа" (26 Вт) и затем записывая спектры. Влияние pH среды на максимумы поглощения УФ азохромофора исследовали при его концентрации в растворе 0.025 мг/мл. Для образования кислой среды к приготовленному раствору азокрасителя добавляли 1 каплю (~0.04 мл) 1н. раствора HCl. В полученный подкисленный раствор для нейтрализации кислоты и образования щелочной среды добавляли 2 капли (~0.08 мл) 1н. раствора NaOH.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) была проведена на приборе TA Instruments Q-2000 (США) при нагревании образца 10 °С/мин. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнен на приборе Du Pont Instruments (model 951TGA) на воздухе при нагревании образца 5 °С/мин.

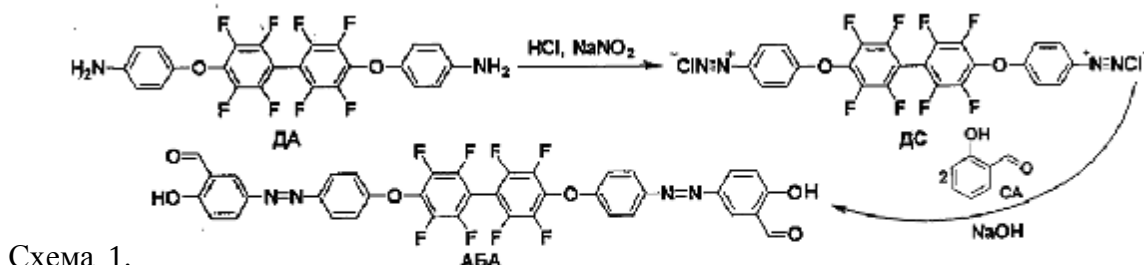
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Разработанный способ синтеза первого представителя азосодержащего бис-гидроксibenзальдегида (АБА) с октафторбифениленовым фрагментом основывается на реакции диазотирования фторсодержащего диамина (ДА) с последующим азосочетанием полученной диазониевой соли (ДС) с салициловым альдегидом (СА) (схема 1). Полученный азохромофор V-типа содержит два гидроксibenзальдегидных фрагмента (D) которые через систему сопряжения (π -) связаны с центральным электроноакцепторным октафторбифениленовым блоком (A). Синтезированный азокраситель АБА представляет собой желтый порошок, который хорошо растворяется в сильнополярных апротонных растворителях. Согласно данным ТГА, температура 5 %-й потери массы АБА составляет 287 °С, что отвечает разложению азогрупп. Быстрая потеря массы АБА происходит при его нагревании свыше 400 °С

вследствие разрушения ароматических эфирных связей. Эти данные позволяют рассматривать синтезированное соединение как мономер для высокотемпературной поликонденсации [20].

Строение АБА охарактеризовано методами ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии. В ^1H ЯМР-спектре хромофора АБА присутствуют два синглета в слабом поле при 11.56 и 10.36 м.д., которые соответствуют двум протонам гидроксильных и альдегидных групп соответственно (рис. 1, а). Согласно данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии, сигналы при 190.54 и 163.22 м.д. отвечают атомам углерода альдегидной и гидроксильной групп, а химические сдвиги в области 145.45–140.70 м.д. являются характерными для атомов углерода, которые связаны с атомами фтора (рис. 1, б). Наличие октафторбифениленового фрагмента в составе АБА подтверждено ^{19}F ЯМР-спектроскопией, спектры которой содержат два дублета от четырех эквивалентных атомов фтора в *орто*- и *мета*-положениях азохромофора АБА (рис. 1, в).

В ИК-спектре синтезированного азохромофора АБА валентные колебания в области 3600–3050 cm^{-1} свидетельствуют о наличии гидроксильных групп, а полоса при 1666 cm^{-1} является характерной для альдегидной группы. Другие полосы при 1488 и 1002–979 cm^{-1} характерны для $\text{C}=\text{C}$ -групп ароматического кольца и групп $\text{C}-\text{F}$ соответственно (рис. 2, а). В УФ-спектре полученного соединения (ДМАА, $C = 0.025$ мг/мл) максимум поглощения при 350 нм указывает на π - π^* -переход азобензольного фрагмента. Менее интенсивная полоса поглощения наблюдается при 464 нм, которая, очевидно, связана как с образованием гидразонной формы АБА (в результате осуществления таутомерных переходов), так и сольватных комплексов (между АБА и растворителем) (рис. 2, б) [21].

Следует подчеркнуть, что химическое стро-



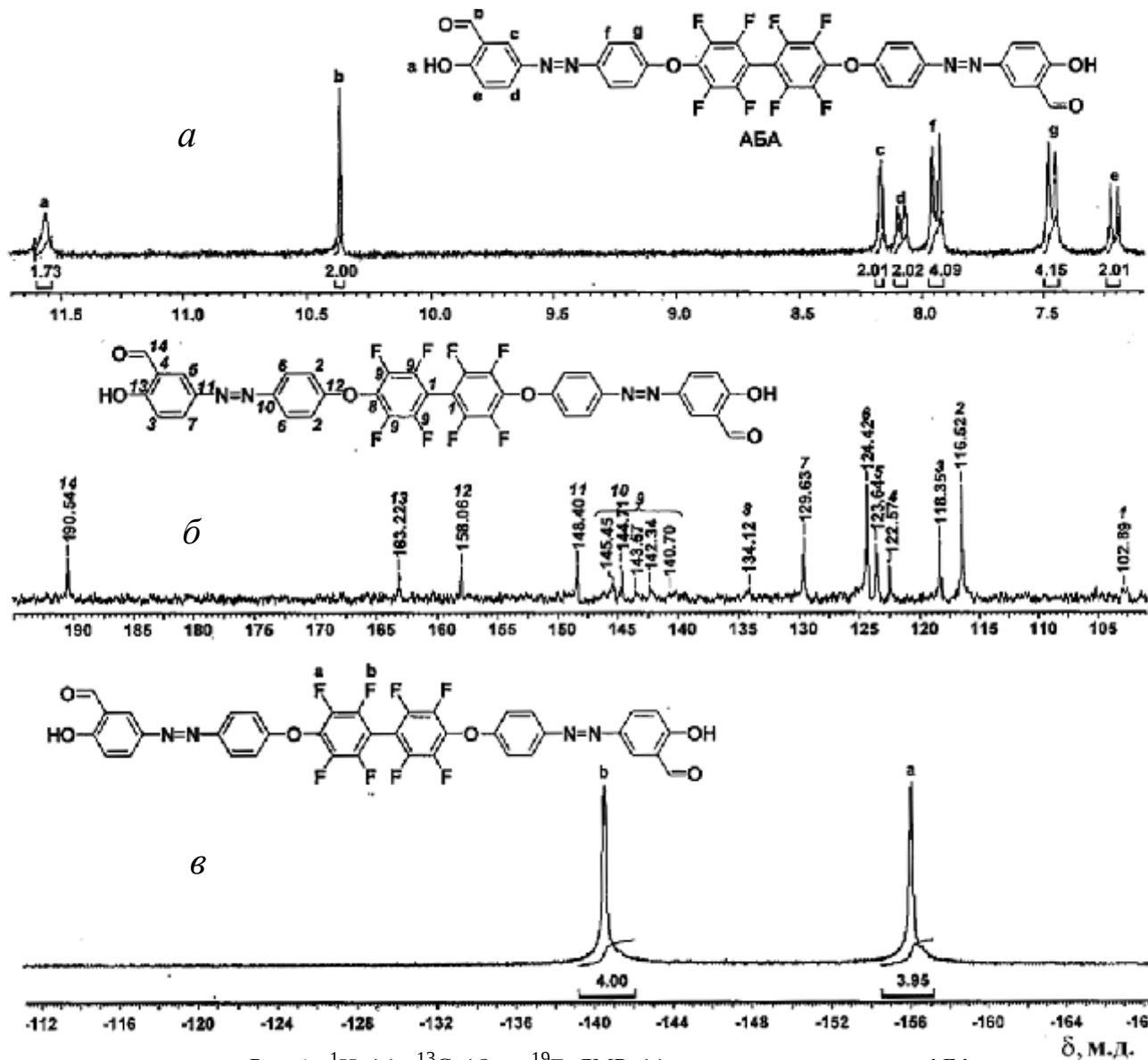


Рис. 1. ^1H (а), ^{13}C (б) и ^{19}F ЯМР (в) спектры азокрасителя АБА.

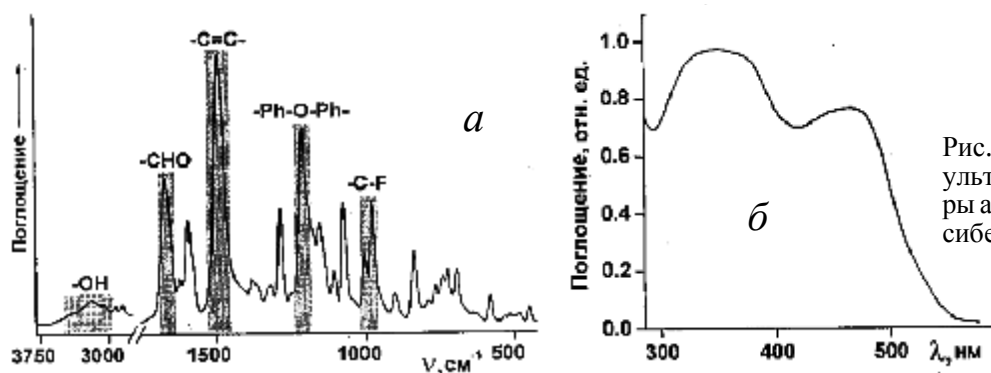


Рис. 2. Инфракрасный (а) и ультрафиолетовый (б) спектры азохромофора бис-гидроксибензальдегида (АБА).

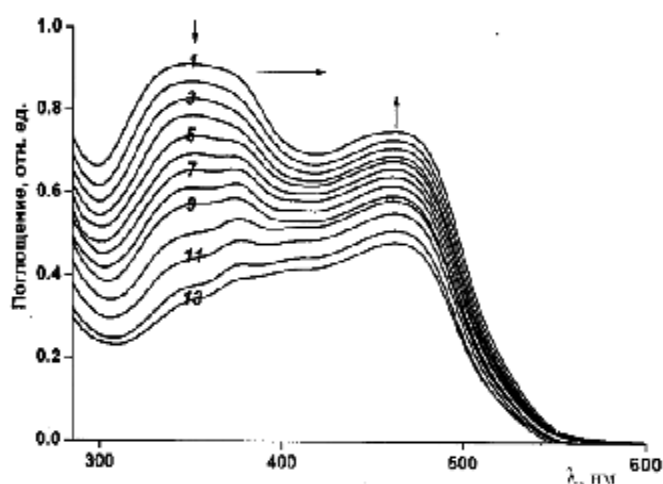


Рис. 3. УФ-спектры азокрасителя при его различных концентрациях в ДМАА: 1 – 0.0192; 2 – 0.0166; 3 – 0.0147; 4 – 0.0131; 5 – 0.0119; 6 – 0.0108; 7 – 0.0100; 8 – 0.0092; 9 – 0.0086; 10 – 0.0075; 11 – 0.0067; 12 – 0.0058; 13 – 0.0051 мг/мл.

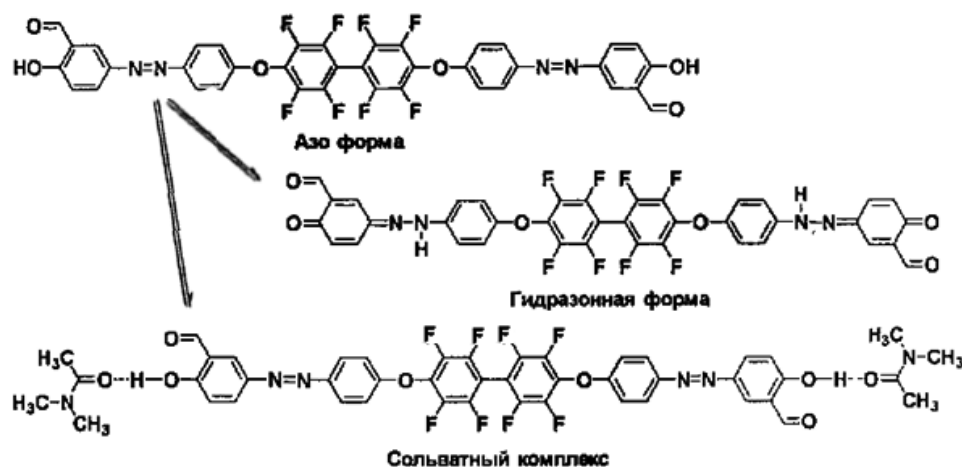


Рис. 4. Гидразонная форма и сольватный комплекс азохромофора АБА в ДМАА.

ение азохромофора, его концентрация в растворе, природа растворителя, pH среды и температура играют важную роль при установлении равновесия между его таутомерными формами [22]. Смещение равновесия в сторону одной из таутомерных форм сопровождается сдвигом полосы максимума поглощения, изменением цвета и химическими свойствами АС [23]. Контролируемое реверсивное изменение равновесия между таутомерными формами АС под воздействием внешних факторов позволяет рассматри-

вать их в качестве кандидатов для получения стимул-чувствительных (stimuli-responsive) систем [24, 25].

Методом УФ-спектроскопии было изучено влияние концентрации азохромофора в растворе ДМАА на равновесие между его азо- и гидразонной формой, а также между азоформой и сольватным комплексом. Показано, что по мере уменьшения концентрации АБА в растворе происходит постепенное смещение максимума поглощения УФ в красную область (батохромный сдвиг) (рис. 3).

Последнее является следствием увеличения сольватации азокрасителя и смещения равновесия в сторону образования его гидразонной и сольватной форм (рис. 4) [21, 26]. Нейтрализация фенольных групп АБА едким натром приводит к еще большему батохромному сдвигу максимума поглощения, который составляет 470

нм. В кислой же среде с увеличением концентрации протонов наблюдается гипсохромный сдвиг с максимумом поглощения при 347 нм (рис. 5). Такое распределение максимумов поглощения (разница составляет более 120 нм) является следствием образования солевой (ионизированной) формы в щелочной среде (pH~12) и азоформы — в кислой (pH~2) [21, 25, 26].

Фотоизомеризационные свойства азокрасителя были исследованы с помощью УФ-спектроскопии в ДМАА с различным pH при комнатной температуре. Показано, что облучение АБА при различных pH не ведет к каким-либо изменениям его УФ-спектров, что может быть связано с быстрой обратимой изомеризацией. Известно, что фотоизомеризация 4-(фенилдиазенил)фенола при комнатной температуре сопровождается относительно быстрой обратимой изомеризацией вследствие внутримолекулярной миграции атома водорода (гидроксильной группы),

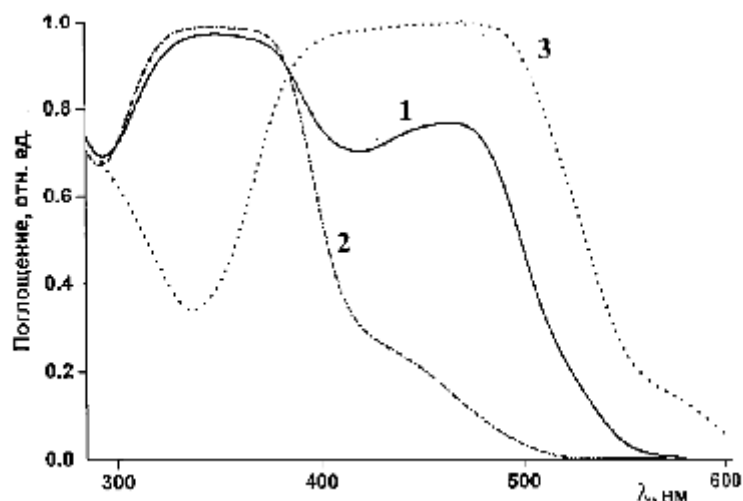


Рис. 5. УФ-спектры азокромофора АБА в нейтральной рН 7 (1), кислой рН < 7 (2) и щелочной рН > 7 (3) среде в ДМАА ($C=0.025$ мг/мл).

которую ускоряют сильнополярные растворители и замедляют слабополярные [27]. При этом изменение рН также может способствовать ускорению *цис-транс*-переходов азобензольного фрагмента, что в свою очередь и не дает возможности зафиксировать различные фотостационарные состояния АБА методом обычной УФ-спектроскопии [27].

ВЫВОДЫ. Разработан метод синтеза нового полифункционального азосодержащего мономера V-типа, отличительной особенностью которого является одновременное сочетание в его составе электроноакцепторного 4,4'-октафторбифениленового фрагмента и двух типов реакционноспособных групп (гидроксильной и альдегидной) в электронодонорной компоненте. Благодаря включению в состав АБА перфторароматического бифениленового фрагмента, полученный азокраситель демонстрирует хорошую растворимость в полярных апротонных органических растворителях, а также высокую термическую стабильность. Наличие в составе азокромофора *бис*-гидроксиазобензольного фрагмента способствует реверсивной внутримолекулярной миграции протона гидроксильной группы, что позволяет регулировать его максимум поглощения в широком диапазоне (от 347 до 470 нм), изменяя концентрацию красителя и рН среды. Синтезированный азокромофор перспективен как мономер для получения полимеров

поликонденсационного типа, так и низкомолекулярный допант для создания полимерных композитов, которые представляют интерес для различного применения в чувствительных к внешним воздействиям (*stimuli-responsive*) системах (оптические переключатели, сенсоры, дисплеи, голографические решетки, нелинейно-оптические и жидкокристаллические системы).

СИНТЕЗ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФТОРОВАНОГО В ЯДРО АЗОВМІСНОГО БІС-ГІДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГІДУ

А.І.Ковальчук, Я.Л.Кобзар, І.М.Ткаченко, О.В.Шекера, В.В.Шевченко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна
*e-mail: valpshevchenko@gmail.com

Розроблено спосіб синтезу фторованого в ядро азокромофора 3,3'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифеніл-4,4'-діл)біс[окси-4,1-фенілдіазен-2,1-діл]}біс(6-гідроксibenзальдегід) V-типу, який містить центральний 4,4'-октафторбифеніленовий електроноакцепторний фрагмент і альдегідні та гідроксильні групи в електронодонорній складовій. Синтез базується на діазотуванні перфторароматичного діаміну з наступним азосполученням отриманої діазонієвої солі з саліциловим альдегідом. Дану сполуку охарактеризовано методами ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР і ІЧ-спектроскопії. Регулювання максимуму поглинання азокромофору в діапазоні 347—470 нм здійснюється за рахунок таутомерних переходів, формування сольватних та іонізованих форм внаслідок зміни концентрації розчину та рН середовища. Поєднання в складі азокромофору 2-гідрокси-5-(фенілдіазеніл)бензальдегідних і октафторбифеніленових фрагментів є перспективним для отримання широкого спектру чутливих до зовнішніх впливів (*stimuli-responsive*) нелінійно-оптичних і рідкокристалічних систем.

К л ю ч о в і с л о в а: азокромофори, реакційноздатні азобарвники, фторвмісні азобарвники, фторовані в ядро фрагменти, стимул-чутливі системи, фотооптичні властивості.

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF CORE-FLUORINATED AZOCONTAINING BIS-HYDROXY-BENZALDEHYDE

A.I.Kovalchuk, Ya.L.Kobzar, I.M.Tkachenko, O.V.Shechera, V.V.Shevchenko*

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
48 Kharkivske shosse, Kyiv, 02160, Ukraine
* e-mail: valpshevchenko@gmail.com

The synthesis method of the V-type core-fluorinated azochromophore 3,3'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorobiphenyl-4,4'-diyl)bis[oxy-4,1-phenylenediazene-2,1-diyl]}bis(6-hydroxybenzaldehyde) containing a central 4,4'-octafluorobiphenyl unit as well as both aldehyde and hydroxy groups in its electron donating component was developed. The synthesis was accomplished by diazotization reaction of perfluoroaromatic diamine followed by coupling of the obtained diazonium salt with salicylaldehyde. The prepared compound was characterized by ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR, IR and UV-spectroscopy techniques. The choice of solution concentration and pH allows adjusting of the absorption maximum of the synthesized azochromophore within the range of 347 to 470 nm due to the tautomeric transitions and the formation of both solvate and ionized forms. The combination of 2-hydroxy-5-(phenyldiazonyl)benzaldehyde and octafluorobiphenyl units in the obtained azo-chromophore presents a promising direction for the creation of a wide range of stimuli-responsive nonlinear optical and liquid crystal systems.

Key words: azochromophores, reactive azo-dyes, fluorinated azo-dyes, core-fluorinated fragments, stimuli-responsive systems, photo-optical properties.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bandara H.D., Burdette S.C. Photoisomerization in different classes of azobenzene // *Chem. Soc. Rev.* -2012. -**41**. -P. 1809–1825.
2. Merino E., Ribagorda M. Control over molecular motion using the cis-trans photoisomerization of the azo group // *Beilstein J. Org. Chem. Rev.* -2012. -**8**. -P. 1071–1090.
3. Cozan V., Iftime M., Sava I., Bronnikov S. Synthesis and thermotropic properties of polyazomethines-containing side chain azobenzene moieties // *High Perform. Polym.* -2015. -**27**. -P. 661–668.
4. Shevchenko V.V., Sidorenko A.V., Bliznyuk V.N. et al. Azo-containing polyurethanes with nonlinear-optical properties // *Polym. Sci. Ser. A Chem. Phys.* -2013. -**55**. -P. 1–31.
5. Kumari S., Shekhar A., Pathak D.D. Synthesis and characterization of a Cu(II) Schiff base complex immobilized on graphene oxide and its catalytic application in the green synthesis of propargylamines // *RSC Adv.* -2016. -**6**. -P. 15340–15344.
6. Shevchenko V.V., Sidorenko A.V., Bliznyuk V.N. et al. Synthesis and properties of hydroxylated core-fluorinated diamines and polyurethanes based on them with azobenzene nonlinear optical chromophores in the backbone // *Polymer*. -2013. -**54**. -P. 6516–6525.
7. Mikulich V.S., Muravsky A.A., Murauski A.A., Agabekov V.E. Effect of cis/trans-isomerisation on photoalignment of azo dyes // *Rus. J. Gen. Chem.* -2015. -**85**. -P. 571–576.
8. Wu Y., Natansohn A., Rochon P. Photoinduced birefringence and surface relief gratings in novel polyurethanes with azobenzene groups in the main chain. // *Macromolecules*. -2001. -**34**. -P. 7822–7828.
9. Mikulich V., Murauski A., Muravsky A. et al. Photoalignment dynamics of azo dyes series with different coordination metals // *J. Soc. Inf. Disp.* -2014. -**22**. -P. 199–203.
10. Ghasemian M., Kakanejadifard A., Karami T. Synthesis, structural characterization, antimicrobial activities and theoretical investigations of some 4-(4-aminophenylsulfonyl) phenylimino) methyl)-4-(aryldiazonyl) phenol // *Spectrochim. Acta. Pt A*. -2016. -**168**. -P. 190–198.
11. Ahmed I.S., Kassem M.A. Synthesis, solvatochromaticity and bioactivities of some transition metal complexes with 2-(R-benzylideneamino)-pyridin-3-ol Schiff base derivatives // *Spectrochim. Acta. Pt A*. -2010. -**77**. -P. 359–366.
12. Rakhtshah J., Salehzadeh S., Zolfigol M.A., Bagheri S. Mn(III)-pentadentate Schiff base complex supported on multi-walled carbon nanotubes as a green, mild and heterogeneous catalyst for the synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyrans via tandem Knoevenagel-Michael cyclocondensation reaction // *Appl. Organomet. Chem.* -2017. -**31**. -P. 1–10.
13. Rezaeian K., Khanmohammadi H. Molecular logic circuits and a security keypad lock based on a novel colorimetric azo receptor with dual detection ability for copper(II) and fluoride ions // *Supramol. Chem.* -2016. -**28**. -P. 256–266.
14. Rana A.K., Shah N.R., Patil M.S. et al. Polychelates derived from 4,4'-(4,4'-biphenylenebisazo)di(salicylaldehyde oxime) // *Die Makromolekulare Chemie*. -1981. -**182**. -P. 3387–3395.
15. Fekri L.Z., Nikpassand M. Ultrasound assisted diazotization and diazo coupling reactions using trichlorotriazine // *Rus. J. Gen. Chem.* -2014. -**84**. -P. 1629–1633.
16. Kobzar Y.L., Tkachenko I.M., Bliznyuk V.N. et al. Synthesis and characterization of fluorinated poly-(azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers // *Des. Monomers Polym.* -2016. -**19**. -P. 1–11.
17. Tkachenko I.M., Belov N.A. et al. Synthesis of fluorinated poly(arylene ether)s with dibenzodioxin and spirobisindane units from new bis(pentafluorophenyl)- and bis(nonafluorobiphenyl)-containing monomers // *J. Fluorine Chem.* -2017. -**195**. -P. 1–12.

18. Бородин А.С., Маличенко Б.Ф. Ароматичні фторовані діаміни // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1978. -8. -С. 710–712.
19. *Органикум*. В 2-х т. Пер. с нем., 4-е изд. -М.: Мир, 2008. -Т. 2.
20. Sava I., Resmerita A.M., Lisa G. et al. Synthesis and photochromic behavior of new polyimides containing azobenzene side groups // *Polymer*. -2008. -49. -P. 1475–1482.
21. Albayrak C., Gumrukcuoglu I.E., Odabasoglu M. et al. Synthesis, spectroscopic, and molecular structure characterizations of some azo derivatives of 2-hydroxyacetophenone // *J. Mol. Struct.* -2009. -932. -P. 43–54.
22. Hamidian K., Irandoust M., Rafiee E., Joshaghani M.Z. Synthesis, characterization, and tautomeric properties of some azo-azomethine compounds // *Naturforsch. B: Chem. Sci.* -2012. -67. -P. 159–164.
23. Iijima T., Jojima E., Antonov L., Stoyanova T. Aggregation and tautomeric properties of CI Acid red 138 // *Dyes Pigm.* -1998. -37. -P. 81–92.
24. Xin Y., Yuan J. Schiff's base as a stimuli-responsive linker in polymer chemistry // *Polym. Chem.* -2012. -3. -P. 3045–3055.
25. Homocianu M., Serbezeanu D., Carja I.D. et al. Synthesis and characterization of new dual stimuli-responsive bisazobenzene derivatives // *RSC Adv.* -2016. -6. -P. 49980–49987.
26. Rageh N.M. Low-energy electronic spectra of 2-[(4-sulfanyphenyl)azo]-4,5-diphenylimidazole // *Chem. Pap.* -2005. -9. -P. 244–247.
27. Kojima M., Nebashi S., Ogawa K., Kurita N. Effect of solvent on cis-to-trans isomerization of 4-hydroxyazobenzene aggregated through intermolecular hydrogen bonds // *J. Phys. Org. Chem.* -2005. -18. -P. 994–1000.
6. Shevchenko V.V., Sidorenko A.V., Bliznyuk V.N., Tkachenko I.M., Shekera O.V., Smirnov N.N., Maslyanitsyn I.A., Shigorin V.D., Yakimansky A.V., Tsukruk V.V. Synthesis and properties of hydroxylated core-fluorinated diamines and polyurethanes based on them with azobenzene nonlinear optical chromophores in the backbone. *Polymer*. 2013. 54: 6516.
7. Mikulich V.S., Muravsky A.A., Murauski A.A., Agabekov V.E. Effect of cis/trans-isomerisation on photoalignment of azo dyes. *Rus. J. Gen. Chem.* 2015. 85: 571.
8. Wu Y., Natansohn A., Rochon P. Photoinduced birefringence and surface relief gratings in novel polyurethanes with azobenzene groups in the main chain. *Macromolecules*. 2001. 34: 7822.
9. Mikulich V., Murauski A., Muravsky A., Agabekov V., Bezruchenko V. Photoalignment dynamics of azo dyes series with different coordination metals. *J. Soc. Inf. Disp.* 2014. 22: 199.
10. Ghasemian M., Kakanejadifard A., Karami T. Synthesis, structural characterization, antimicrobial activities and theoretical investigations of some 4-(4-aminophenylsulfonyl) phenylimino) methyl)-4-(aryldiazanyl) phenol. *Spectrochim. Acta. Part A*. 2016. 168: 190.
11. Ahmed I.S., Kassem M.A. Synthesis, solvatochromaticity and bioactivities of some transition metal complexes with 2-(R-benzylideneamino)-pyridin-3-ol Schiff base derivatives. *Spectrochim. Acta. Part A*. 2010. 77: 359.
12. Rakhtshah J., Salehzadeh S., Zolfigol MA., Bagheri S. Mn(III)-pentadentate Schiff base complex supported on multi-walled carbon nanotubes as a green, mild and heterogeneous catalyst for the synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyrans via tandem Knoevenagel-Michael cyclocondensation reaction. *Appl. Organomet. Chem.* 2017. 31: 1.
13. Rezaeian K., Khanmohammadi H. Molecular logic circuits and a security keypad lock based on a novel colorimetric azo receptor with dual detection ability for copper(II) and fluoride ions. *Supramol. Chem.* 2016. 28: 256.
14. Rana A.K., Shah N.R., Patil M.S., Karampurwala A. M., Shah J. R. Polychelates derived from 4,4'-(4,4'-biphenylenebisazo)di(salicylaldehyde oxime). *Die Makromolekulare Chemie*. 1981. 182: 3387.
15. Fekri L.Z., Nikpassand M. Ultrasound assisted diazotization and diazo coupling reactions using trichlorotriazine. *Rus. J. Gen. Chem.* 2014. 84: 1629.
16. Kobzar Y.L., Tkachenko I.M., Bliznyuk V.N., Shekera O.V., Turiv T.M., Soroka P.V., Nazarenko V.G., Shevchenko V.V. Synthesis and characterization of immobilized on graphene oxide and its catalytic application in the green synthesis of propargylamines. *RSC Adv.* 2016. 6: 15340.

REFERENCES

- florinated poly(azomethine ether)s from new core-florinated azomethine-containing monomers. *Des. Monomers Polym.* 2016. **19**: 1.
17. Tkachenko I.M., Belov N.A., Kobzar Y.L., Dorokhin A.V., Shekera O.V., Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Shevchenko V.V. Synthesis of fluorinated poly(arylene ether)s with dibenzodioxin and spiro-bisindane units from new bis(pentafluorophenyl)- and bis(nonafluorobiphenyl)-containing monomers. *J. Fluorine Chem.* 2017. **195**: 1.
 18. Borodin A.E., Malichenko B.F. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser Geol. Khim. Biol.* 1978. **8**: 710. [in Ukraine].
 19. *Organicum-Practical*. Vol. 2. (Moscow: Mir, 2008). [in Russian].
 20. Sava I., Resmerita A.M., Lisa G., Damian V., Hurdac N. Synthesis and photochromic behavior of new polyimides containing azobenzene side groups. *Polymer*. 2008. **49**: 1475.
 21. Albayrak 3., Gumrukcuoglu I.E., Odabasoglu M., Iskeleli N.O., Agar E. Synthesis, spectroscopic, and molecular structure characterizations of some azo derivatives of 2-hydroxyacetophenone. *J. Mol. Struct.* 2009. **932**: 43.
 22. Hamidian K., Irandoust M., Rafiee E., Joshaghani M.Z. Synthesis, characterization, and tautomeric properties of some azo-azomethine compounds. *Naturforsch. B: Chem. Sci.* 2012. **67**: 159.
 23. Iijima T., Jojima E., Antonov L., Stoyanova T. Aggregation and tautomeric properties of CI Acid red 138. *Dyes Pigm.* 1998. **37**: 81.
 24. Xin Y., Yuan J. Schiff's base as a stimuli-responsive linker in polymer chemistry. *Polym. Chem.* 2012. **3**: 3045.
 25. Homocianu M., Serbezeanu D., Carja I.D., Macsim A.M., Vlad-Bubulac T., Airinei A. Synthesis and characterization of new dual stimuli-responsive bisazobenzene derivatives. *RSC Adv.* 2016. **6**: 49980.
 26. Rageh N.M. Low-energy electronic spectra of 2-[(4-sulfanylphenyl)azo]-4,5-diphenylimidazole. *Chem. Pap.* 2005. **9**: 244.
 27. Kojima M., Nebashi S., Ogawa K., Kurita N. Effect of solvent on cis-to-trans isomerization of 4-hydroxyazobenzene aggregated through intermolecular hydrogen bonds. *J. Phys. Org. Chem.* 2005. **18**: 994.

Поступила 08.12.2017