

серія 1

Рис. Залежність оптичної густини плівок SiO₂-ПЕ, від часу контакту з 2,5·10⁻⁴ моль/дм³ водним розчином реагенту №3 (рН 6)

серія 2

Для плівок SiO₂-ПЕ з молярним співвідношенням ТЕОС : Tween 20 = 150 : 1, за оптимальних умов закріплення барвників були отримані ізотерми сорбції алкілкарбоксільних та діоксіазафосфоканових похідних ціанінових барвників (реагенти №2 та 3). Ізотерми сорбції можуть бути віднесені до S₃ – типу, максимальна ємність плівки SiO₂-ПЕ за моношарами досліджених реагентів наведена у таблиці. Ємність плівки SiO₂-ПЕ за реагентом №2 є більшою, ніж за реагентом №3, що можна пояснити суттєвими відмінностями у розмірах молекул барвників – алкілкарбоксільний фрагмент є менш об'ємним за діоксіазафосфокановий. В той же час інтенсивне вимивання реагенту №2 з плівки обмежує його подальше застосування.

Досліджена взаємодія одержаних плівок SiO₂-ПЕ-барвник з іонами Ca²⁺ та іншими лужно-земельними металами. У спектрі поглинання реагенту №3 на поверхні SiO₂-ПЕ після контакту з водним розчином Ca²⁺ при рН 6 спостерігається незначне підвищення оптичної густини та батохромний зсув максимуму на 3 нм, що співпадає з літературними даними для водноацетонітрильних розчинів комплексу даного ціанінового барвника з Кальцієм [10]. Аналогічні зміни в спектрі поглинання барвника на поверхні SiO₂-ПЕ спостерігаються для іонів Mg²⁺ та Ba²⁺. Отже, синтезовані покриття SiO₂-ПЕ-реагент №3 можуть бути використані для визначення Ca²⁺, Mg²⁺ та Ba²⁺. Помітне зростання люмінесценції одержаних плівок після контакту зі зазначеними металами при їх опроміненні ртутною лампою свідчить про перспективність застосування методу люмінесценції для подальших досліджень.

Висновки. Таким чином, були оптимізовані умови синтезу плівок на основі SiO₂, НПАР Tween20 та поліелектролітів-катионообмінників і показана принципова можливість модифікації їх поверхні діоксіазафосфокановим похідним барвника ціанінового класу. Закладено

подальший напрямок застосування модифікованої плівки для сорбційно-спектроскопічного визначення іонів Кальцію та інших лужно-земельних металів.

"Дослідження виконані в рамках МНДО "Франко-Французьке об'єднання в галузі молекулярної Хімії".

1. Березов, Т.Т., Коровкин, Б.Ф. Биологическая химия. – М., 1998. 2. Коган, И.М. Химия красителей. – М., 1956. 3. Наджафова, О. Ю., Дроздова, М. В., Чурилова, И. В. Влияние поверхностно-активных веществ на сорбционные свойства композитных пленок на основе оксида силиция и органического катионообменника, полученных по золь-гель технологии // Укр. хим. журн. - 2007. - Т. 73, №4. - С. 98-102. 4. Brinker, C.I., Scherer, G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. – San Diego Academic Press, 1990. 5. Citterio, D., Ottagari, M., et al. Chromogenic betaine lariats for highly selective Calcium ion sensing in aqueous environment // Anal. Chem. Acta. - 2004. - Vol. 504. - P. 227-234. 6. Easwaran Arunkumar, Forbes, Ch. C., Smith, B.D. Improving the properties of organic dyes by molecular encapsulation // Eur.J.Org.Chem. - 2005. - P. 4051-4059. 7. Jerónimo, P.C.A., Araújo, A.N., et al. Optical sensors and biosensors based on sol-gel films // Talanta. – 2007, №72. - P. 13-27. 8. Jin, Ji, Rozenweig, Z. Fiber optic pH/Ca²⁺ fluorescence microsensor based on spectral processing of sensing signals // Anal. Chem. Acta - 1999. - Vol. 397. - P. 93-102. 9. Liqiu Wang, Xiaojun Peng, et al. New near-infrared indocyanines and their spectral properties in SiO₂ sol-gel // Dyes And Pigments. – 2004. - №61. - P. 103-107. 10. Mazieres, M. R., Duprant, C., et al. Synthesis and characterization of new phosphonate labeled cyanines // Dyes And Pigments. – 2007. - №74. - P. 404-409. 11. Mazieres, M. R., Wetz, F., et al. New phosphorus podands labeled by a cyanine probe: synthesis and fluorescence enhancement with cation complexation // Dyes And Pigments. – 2003. - №56. - P. 231-238. 12. Raman, N.K., Anderson, M.T., Brinker, C.J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas // Chem. Mater. - 1996. - Vol. 5. - P. 1682-271. 13. Schulz-Ekloff, G., Wöhrle, D., et al. Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties // Micropor. And Mesopor. Mater. – 2002. - №51. - P. 91-138. 14. Watanabe, T., Zhou, H.S., et al. Synthesis and nonlinear optical susceptibility of cyanine dye J-aggregate doped silica film // J.Of Sol-Gel Science And Technology. - 2000. - Vol. 19, №1-3. - P. 257-261. 15. Williford, R.E., Li, X.S., et al. Mechanical stability of templated mesoporous silica thin films // Micropor. And Mesopor. Mater. – 2005. - №85. - P. 260-266.

Надійшла до редколегії 10.02.08

УДК 541.49 + 536-23

В. Семенка, асп., В. Судавцова, д-р хім. наук, В. Козозей, д-р хім. наук

ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНОГО КОМПЛЕКСУ [Zn₂Cr₂(NCS)₄(DEA)₂(HDEA)₂]-4DMCO

Досліджено термічну стійкість гетерометалічного комплексу [Zn₂Cr₂(NCS)₄(Dea)₂(HDea)₂]-4DMCO (H₂Dea = діетаноламін, DMCO = диметилсульфоксид) на повітрі та в атмосфері аргону. Показано, що термоліз на повітрі приводить до утворення суміші Cr₂O₃ та ZnCr₂O₄.

The thermal stability of the heterometallic complex [Zn₂Cr₂(NCS)₄(Dea)₂(HDea)₂]-4DMSO (H₂Dea = diethanolamine, DMSO = dimethylsulfoxide) in air and under argon atmosphere was studied. The thermolysis in air was shown to result in the formation of the mixture of Cr₂O₃ and ZnCr₂O₄.

Вступ. Гетерометалічні комплекси (ГМК) все більше привертають увагу своєю поліфункціональністю. Наприклад ГМК [Cu(en)₂ZnCl₄]-DMCO проявляє антифітовірусні [7] та антимікробні [8], а в полімерних компози-

тах – ще й фотопровідні властивості [2]. Раніше було показано, що шляхом термічного розкладу гетерометалічних комплексів перехідних металів можна одержувати високоефективні електрокаталізатори відновлення

© Семенка В., Судавцова В., Козозей В., 2008

кисню для паливних елементів та хімічних джерел струму [5, 4]. Продовжуючи дослідження процесів термолізу ГМК ми вивчали термічну стійкість на повітрі та в атмосфері аргону гетерометалічного комплексу $[Zn_2Cr_2(NCS)_4(Dea)_2(HDea)_2] \cdot 4DMCO$ (HDea та Dea - моно- та дидепротонані залишки діетаноламіну, ДМСО = диметилсульфоксид), одержаного за [3].

Методи дослідження. Неізотермічний розклад ГМК вивчали на дериватографі Q-1500 в програмованому режимі (швидкість нагрівання $5^\circ C/xв.$, маса зразку $\sim 0,1$ г, температурний інтервал $20-1000^\circ C$). Термоліз в атмосфері інертного газу вивчали на установці кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка (швидкість нагрівання $5^\circ C/xв.$, маса зразку $\sim 0,02$ г, температурний інтервал $30-850^\circ C$). Склад газоподібних продуктів термолізу визначали методом термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом десорбованих часток (мас-спектрометр МХ-

1302, вакуум 10^{-6} Па, маса зразку ~ 1 мг). Ідентифікацію твердих продуктів піролізу проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 з використанням $Cu-K\alpha$ випромінювання.

Результати та їх обговорення. Процес термолізу ГМК в атмосфері аргону умовно можна поділити на три основні стадії (рис. а). Перша стадія ($90-190^\circ C$) починається із втрати ДМСО. Це свідчить, що молекули ДМСО некоординовані. В мас-спектрах десорбованих продуктів термолізу присутня одна основна частка $(CH_3)_2SO^+$. На другій стадії ($270 - 430^\circ C$) відбувається деструкція залишків діетаноламіну, що супроводжується інтенсивним утворенням часток NH_3^+ , NH_4^+ , CHN^+ , CH_2N^+ та $C_2H_4O^+$. Третя стадія ($430 - 850^\circ C$) характеризується незначною втратою маси за рахунок відщеплення залишків органічного ліганду та сильним зниженням інтенсивності виділення всіх часток, крім CH_2N^+ .

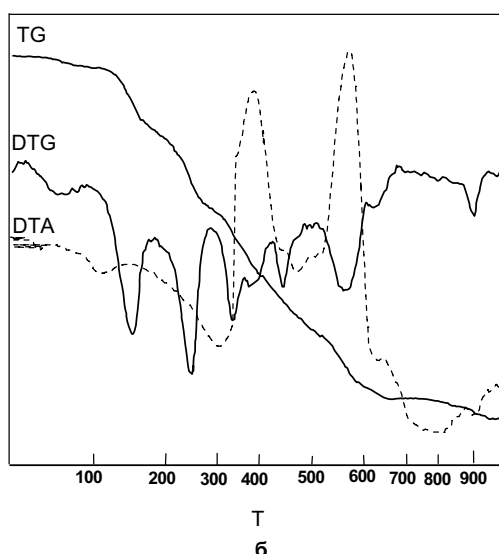
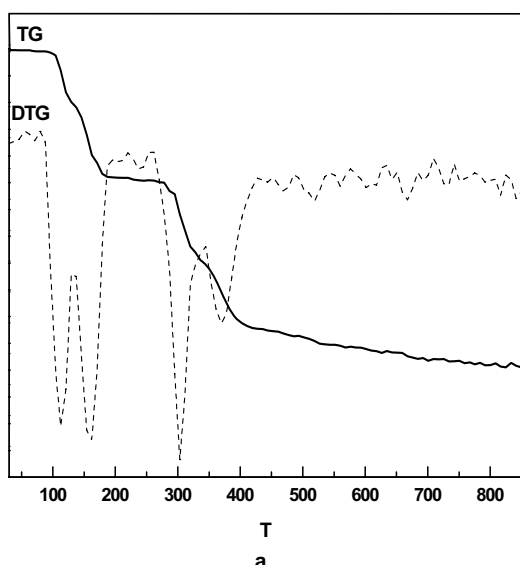


Рис. Дериватограми $[Zn_2Cr_2(NCS)_4(Dea)_2(HDea)_2] \cdot 4DMCO$ в атмосфері аргону (а) та на повітрі (б).

Процес термолізу ГМК на повітрі проходить дещо складніше (рис. б) і також може бути умовно поділений на три основні стадії: відщеплення молекул ДМСО; руйнування залишків діетаноламіну; деструкція тіоціанатних груп. Як видно з рисунку, відщеплення ДМСО відбувається ступінчасто і закінчується близько $270^\circ C$. При подальшому нагріванні до $420^\circ C$ відбувається відщеплення і деструкція залишків діетаноламіну, що також проходить в декілька стадій. Друга стадія термолізу супроводжується екзотермічним ефектом в області температур $310-420^\circ C$, який може бути обумовлений руйнуванням залишків діетаноламіну з утворенням оксиду хрому (III). Величина цього ефекту була оцінена за рівнянням [1]:

$$\Delta H = \frac{kS}{n_i}$$

де k – коефіцієнт теплообміну, S – площа піку на кривій ДТА, n_i – кількість молів вихідної речовини.

Значення коефіцієнту теплообміну k розраховали за даними дериватографічного дослідження $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, яке було проведено при тих же умовах, що і для $[Zn_2Cr_2(NCS)_4(Dea)_2(HDea)_2] \cdot 4DMCO$. Розрахунки показали, що при k = 0,64 величина екзоэффекту становить - 576,5 кДж/моль. Термічний розклад комплексів перехідних металів з аміноспиртами може приводити до відновлення металу з утворенням металічного пороху. В даному випадку відновлення металу відсут-

не, про що свідчить значення стандартної ентальпії утворення оксиду хрому (III) з металічного хрому (- 1140 кДж/моль) [4].

Після $420^\circ C$ починається деструкція тіоціанатних груп, що приводить до утворення суміші, яка, за результатами рентгенофазового аналізу, містить 47 % $ZnCr_2O_4$ та 53 % Cr_2O_3 . Третя стадія процесу перебігає з екзотермічним ефектом в області температур $460-640^\circ C$, який може бути обумовлений окисненням тіоціанатних груп та утворенням оксиду цинку. можна припустити, що деструкція тіоціанатних груп приводить до утворення сульфід цинку, який при взаємодії з киснем повітря перетворюється в оксид. Проймовірність такого процесу свідчать близькі значення другого екзотермічного ефекту (-375,8 кДж/моль) та стандартної ентальпії утворення оксиду цинку з його сульфідом (- 442,1 кДж/моль) [6].

Висновки. Таким чином, термічний розклад $[Zn_2Cr_2(NCS)_4(Dea)_2(HDea)_2] \cdot 4DMCO$ на повітрі приводить до утворення суміші $ZnCr_2O_4$ та Cr_2O_3 , каталітичні властивості якої досліджуються. Співставлення результатів термолізу в атмосфері аргону та на повітрі показало, що до $270^\circ C$ вони корелюють між собою. При $T > 270^\circ C$ такої кореляції немає із-за присутності процесів окиснення.

1. Берг, Л.Г. Введение в термографию. – М.: "Наука", 1969. 2. Давиденко, Н.А., Кокосей, В.Н., Давиденко, И.И., Нестерова, О.В., Лопух, А.Н., Спицына, Н.Г., Лобач, А.С. Электро- и фотопроводимость полимерных композитов с гетерополиядерными комплексами переходных металлов // Химическая физика. – 2007. – Т. 26, №7. С. 80-90.

3. Козозей, В.М., Шевченко, Д.В., Нікітіна, В.М., Семенова, В.В. Пат. на корисну модель №23337, МПК C01G 1/00, C01G 37/00 (Україна). Спосіб прямого синтезу гетерометалічних комплексів хрому. – Опубл. 25.05.2007. – Бюл. №7. 4. Кублановський, В.С., Козозей, В.М., Пірський, Ю.К., Шевченко, Д.В., Левчук, Я.М., Прокопчук, О.Л. Пат. №71308 А, МПК H01M 4/90, H01M 4/92 (Україна). Гетерометалічні комплекси $[M(II)(L)]_2[ZnCl_4]$ ($M(II) = Cu, Ni$; $L = 4,6,6$ -триметил-1,9-діаміно-3,7-діазанона-3-ен) як прекурсор для одержання електрокаталізаторів відновлення кисню. – Опубл. 15.11.2004. – Бюл. №11. 5. Кублановський, В.С., Козозей, В.М., Пірський, Ю.К., Шевченко, Д.В., Петрусенко, С.Р., Левчук, Я.М., Прокопчук, О.Л. Пат. №71307 А, МПК H01M 4/90, H01M 4/92 (Україна). гетерометалічний комплекс $[Co(L)Cl_2][Zn(DMFA)Cl_3]$ ($L = 4,6,6$ -триметил-1,9-діаміно-3,7-діазанона-

3-ен, ДМФА = диметилформамід) як прекурсор для одержання електрокаталізатора відновлення кисню. – Опубл. 15.11.2004. – Бюл. №11. 6. Кублашевський, О., Олжок, К.Б. *Металлургическая термодимия* / Пер. с англ. Под ред. д.х.н. Л.А. Шварцмана. - М., "Металлургия", 1982. 7. Скопенко, В.В., Бойко А.Л., Козозей В.М., Поліщук, В.П., Прима, О.В., Петрусенко, С.Р., Будзанівська, І.Г. Пат. №48544 А, МПК C01G 1/00 (Україна). Хлоридний комплекс міді (II) та цинку (II) з етилендіаміном та диметилсульфоксидом, що виявляє антифібровірусну дію. – Опубл. 15.08.2002. – Бюл. №8. 8. Яворська, Н., Фурзікова, Т., Нестерова, О., Позур, В. Антимікробні властивості новосинтезованих гетеробіметалічних Cu/M ($M = Zn, Cd$) комплексів з етилендіаміном // Вісн. Київ. ун-ту ім. Т.Шевченка. Біологія. – 2006. – Т. 47-48. – С. 45-47

Надійшла до редколегії 22.02.08

УДК 547.759.4

О. Корольов, студ., З. Войтенко, д-р хім. наук, І. Левков, студ., Т. Єгорова, канд. хім. наук, О. Туров, д-р хім. наук, О. Шишкін, д-р хім. наук, Р. Зубатюк, канд. хім. наук, Г. Паламарчук, канд. хім. наук

СИНТЕЗ ТА ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПОХІДНИХ ІЗОІНДОЛО[2,1-А]БЕНЗІМІДАЗОЛУ В УМОВАХ РЕАКЦІЙ ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ

Вивчено взаємодію похідних ізоіндоло[2,1-а]бензімідазолу з малеїнімідами. Синтезовано ряд аддуктів, які було вивчено за допомогою спектроскопії ЯМР: 1H , ^{13}C та COSY, рентгеноструктурного дослідження.

Reaction of isoindolo[2,1-a]benzimidazoles with maleimides was studied. Obtained adducts were studied with NMR 1H , ^{13}C , and COSY spectroscopy techniques, X-Ray.

Вступ. При дослідженні взаємодії конденсованих ізоіндолів з дієнофілами були відкриті нові перегрупування [5; 6; 7]. Вивчення літературних даних, зокрема, результати робіт, які проведені на нашій кафедрі, показало, що в залежності від ступеня спряження ізоіндольного фрагменту з іншою частиною молекули кардинально змінюється напрямок реакції. Система ізоіндолобензімідазолу, в цьому плані, займає проміжне положення між делокалізованою загальною 18π -електронною системою та локалізованою 10π -електронною системою ізоіндольного фрагменту [2], що робить її дуже зручною для вивчення механізму і можливості зміни напрямку реакції, варіюючи умови реакції та вводячи нові замісники.

Об'єкти й методи дослідження. Вихідні сполуки **4a, 4b, 4c** одержані аналогічно до відомих методик [1; 3; 4]. Контроль перебігу реакції здійснюється методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) з використанням пластинки Silufol UV-254, як елюент використана система гексан : етилацетат 1:2. Спектри ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на ядрах 1H та ^{13}C виміряні на приладі Bruker з робочою частотою 400 МГц у різних дейтерованих розчинниках ($CDCl_3$, $DMSO-d_6$), внутрішній стандарт – тетраметилсилан (ТМС).

Методика експерименту. 8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол **3a**. В круглодонній колбі на 25 мл розчиняють 3,86 г (0,025 моль) 4-нітро-1,2-фенілендіаміну та 4,95 г (2-бромометил)бензонітрилу (0,025 моль) в 5 мл ДМФА. Суміш нагрівають на масляній бані при 150 °С 3 години. Після охолодження з розчину випадають жовто-коричневі кристали. Осад відфільтровують, промивають ізопропанолом, сушать на повітрі. Вихід 5,1 г (67,7 %), $t_{пл}=288$ °С

5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її метаносульфат **4a**. В круглодонній колбі на 25 мл суспендують 2,27 г (0,009 моль) 5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазолу у 2 мл диметилсульфату. Суміш нагрівають без розчинника при 140 °С на протязі 1 години. Осад відфільтровують, промивають діетиловим етером, сушать на повітрі. Вихід неочищеного продукту 3,21 г (95 %). При перекристалізації з ізопропілового спирту одержують 2,60 г (76 %) білих кристалів у вигляді призми, $t_{пл}=186$ °С.

Одержання аддуктів I типу. 203 мг (0,5 ммоль) 5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її ізопропілсульфонату та 1 ммоль малеїніміду розчиня-

ють при кип'ятінні у 10 мл сухого метанолу та додають 0,1 мл (0,85 ммоль) триетиламіну. Утворений осад відфільтровують, промивають метанолом, перекристалізують з ізопропанолу

Одержання аддуктів III типу. 405 мг (1 ммоль) 5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її ізопропілсульфонату та 1 ммоль малеїніміду за кімнатної температури розчиняють у 10 мл суміші ацетону і метанолу (1:1) та додають 0,2 мл (1,7 ммоль) триетиламіну. Утворений осад відфільтровують, промивають метанолом, перекристалізують з ізопропанолу.

Одержання аддуктів Міхаеля.

5-метил-8-нітро-11-[3-метил-1-феніл-2,5-діоксопіролідін]-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її метаносульфат **6a**. 188 мг (0,5 ммоль) 5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її метаносульфату та 93 мг (0,5 ммоль) 4-метил-N-фенілмалеїніміду розчиняють у 10 мл сухого метанолу, додають 0,1 мл (0,85 ммоль) триетиламіну. Через декілька хвилин випадає жовтий кристалічний осад. Його відфільтровують, кип'ятять з 10 мл метанолу, сушать на повітрі. Вихід 103 мг (37 %) $t_{пл}=210$ °С (з розкл.).

5-метил-8-нітро-11-[4-метил-1-феніл-2,5-діоксопіролідін]ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол **6b**. Фільтрат та метанольні витяжки після синтезу **6a** об'єднують та упарюють у вакуумі. Твердий залишок хроматографують на силікагелі у системі гексан:етилацетат (1:2), виділяють фракцію з $R_f=0.5$. Вихід 43 мг (19 %) $t_{пл}=237$ °С.

3a 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$): 5,36 м.д. (с., 2H, CH_2), 7,55-8,5 м.д. (м., 7H, Ar-H).

3b 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): 3,88 м.д. (с., 3H, OCH_3), 5,01 м.д. (с., 2H, CH_2), 6,91-8,0 м.д. (м., 7H, Ar-H).

3c 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$): 5,26 м.д. (с., 2H, CH_2), 7,17-8,34 м.д. (м., 7H, Ar-H).

4a 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$): 3,33 м.д. (с., 3H, OCH_3), 4,44 м.д. (с., 3H, N- CH_3), 5,77 м.д. (с., 2H, CH_2), 7,79-9,09 м.д. (м., 7H, Ar-H).

5a 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): 2,37 м.д. (д.д., $J_1=18.2$ Гц, $J_2=5.3$ Гц, 1H, H_c), 2,8 м.д. (д.д., $J_1=18.2$ Гц, $J_2=6.7$ Гц, 1H, H_c), 2,96 м.д. (д.д., $J_1=18.2$ Гц, $J_2=9.5$ Гц, 1H, H_a), 3,05 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_a), 3,23 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_a), 3,26 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_b), 3,4 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_a), 3,55 м.д. 3,58 м.д. 3,64 м.д. 3,68 м.д. (с., 3H, N- CH_3), 3,73 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_b), 3,95 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_b), 4,06 м.д. (т., $J=8,1$ Гц, 1H, H_e), 4,16 м.д. (д.д., $J_1=6.7$, $J_2=9.5$