

речовину (**8**), вихід 86%, т.пл. 277-278<sup>0</sup>С. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S. Спектр ПМР, δ м.ч.: 1.90 (3H, с, COCH<sub>3</sub>), 6.79 і 7.30 (2H, 2 дублети, CH=CH), 7.70-8.05 (7H аром.), 8.31 (1H, с, CONH), 10.56 (1H, с, SO<sub>2</sub>NH).

В аналогічних умовах отримали речовини **6**, **7**, **9-11**. Продукти випадали в осад після охолодження реакційної суміші до кімнатної температури, іноді ще з теплою розчину, в інших випадках після розведення суміші водою до появи каламуті. Їх фільтрували і промивали етанолом. Вказані № сполуки, Ar, формула, вихід у %, т.пл., <sup>0</sup>С: **6**, 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S, 58, 228-229; **7**, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S, 67, 265; **9**, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S, 64, 208-209. **10**, 5-BrC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S, 60, 232-233; **11**, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, 55, 238-239.

## РЕЗЮМЕ

Здійснено синтез нових сульфонамідних сполук – трифенілфосфонієву сіль, що містить фрагмент сульфациламіду, а за реакцією Віттіга – амідів арилпропенових кислот (заміщених коричних кислот чи їх гетероциклічних аналогів) з тим же фрагментом у молекулах. Сульфонаміди, як відомо, складають помітну групу серед фармацевтичних препаратів. Поєднання в молекулах сульфонамідної і трифенілфосфонієвої груп або ж фрагментів коричних кислот може позитивно вплинути на антибактеріальну дію відповідних сполук.

## РЕЗЮМЕ

Осуществлен синтез новых сульфонамидных соединений – трифенилфосфониевой соли, содержащей фрагмент сульфациламида, а реакцией Виттига – амидов арилпропеновых кислот (замещенных коричных кислот либо их гетероциклических аналогов) с тем же фрагментом в молекулах. Сульфонамиды, как известно, составляют важную группу среди фармпрепаратов. Сочетание в молекулах сульфонамидной и трифенилфосфониевой групп либо фрагментов коричных кислот может оказать положительное влияние на антибактериальные свойства соответствующих соединений.

## SUMMARY

The synthesis of new sulfonamidic compounds – triphenylphosphonium salt, containing sulfacylamidic group, and by Wittig reaction, amides of arylpropenic acids (substituted cinnamic acids or their heterocyclic analogs) containing the same fragment, have been carried out. Sulfonamides are known as a considerable group of medicines. The combination of sulfonamidic and triphenylphosphonium groups or cinnamic acids fragments can make favourable influence on antibacterial properties of corresponding compounds.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2000. - Т.2. - С. 273-288.
2. Газиева Г.А., Кравченко А.Н., Лебедев О.В. Сульфамиды в синтезе гетероциклических соединений // Усп. химии. - 2000. - Т.69, №3. - С. 239-248.
3. Малішевська А.В., Листван В.М., Дейнека С.Є., Листван В.В. Антимікробна дія нафтилметильних трифенілфосфонієвих солей // Буковинський медичний вісник. - 2003. - Т.7, №4. - С. 159-162.
4. Листван В.М., Листван В.В., Малішевська А.В., Дейнека С.Є. Пат. 6377 (2005) Україна. Бюл. - 2005. - №5.
5. Симонян А.В. Активность производных коричных кислот и новые методы их синтеза // Хим. - фарм. журнал. - 1993. - Т. 27, №2. - С. 21-27.
6. Безуглий П.О., Георгіянц В.А., Перехода Л.О., Рахімова М.В., Марусенко Н.А., Таран А.В. Синтез, фізико-хімічні та фармакологічні властивості арил- та алкіламідів коричної кислоти // Фармацевтичний журнал. - 2001. - №6. - С.45-48.
7. Mastihubova M., Mastihuba V., Kremnický L., Willet J. Chemoenzymatic preparation of novel substrates for feruloyl esterases // Synlett. - 2001. - N10. - P.1559-1560.
8. Листван В.Н., Листван В.В., Шекель А.Н. Холестерилловые эфиры гетероциклических аналогов коричной кислоты и гетароилоксикоричных кислот. Синтез по реакции Виттига // Химия гетероцикл. соед. - 2002. - №12. - С.1678-1681.

*Поступило до редакції 10.05.2007 р.*

**М.В.Мельник<sup>1</sup>, О.В.Турое<sup>2</sup>, Б.М. Гуцуляк<sup>3</sup>, Т.І. Калин<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Івано-Франківський медичний університет

<sup>2</sup> Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

<sup>3</sup> Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника

<sup>4</sup> Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

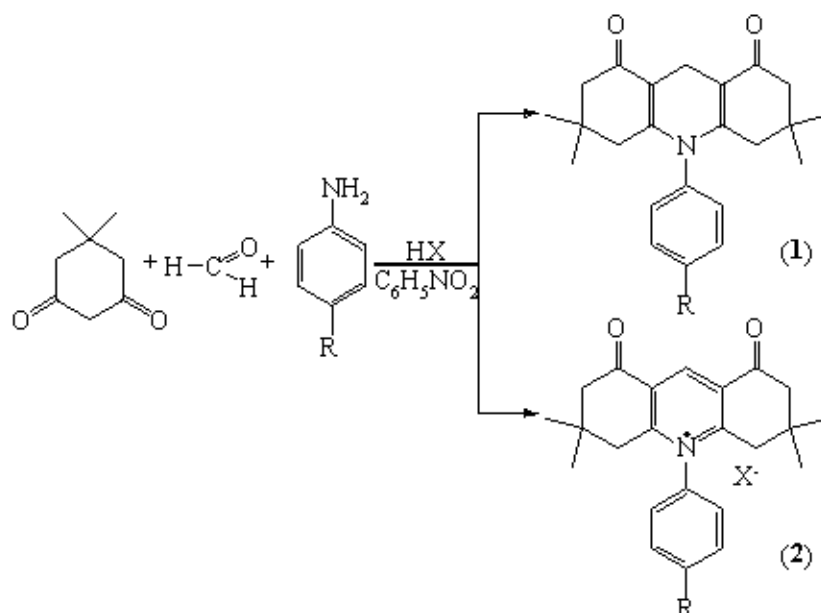
## СИНТЕЗ АКРИДИНІЄВИХ ПОХІДНИХ З АНІЛІНІВ, АЦЕТАЛЬДЕГІДУ ТА ДИМЕДОНУ

Похідні 1,8-діоксодекагідроакридинів містять фармакофорний 1,4-дигідропіридиновий фрагмент, який є структурною одиницею біологічно активних модельних сполук коферменту НАДН. Хімічною основою трансформації НАДН є окиснення 1,4-дигідропіридинової структури в піридинову. Дослідження залежності процесу окиснення від наявності різних замісників в піридиновому фрагменті і від окисдаційних агентів показує можливість одержання різних продуктів окиснення.

Відомі випадки відщеплення фенільного та *m*-диметиламінофенільного замісників в четвертинних солях похідних акридинію [1], які пояснюються тим, що відщеплення відбувається саме при ароматизації проміжного дигідропродукту. Спроба окиснення похідних діоксодекагідроакридинів у поліфосфорній та конц. сульфатній кислотах [2] показала, що відбувається відщеплення ароматичного фрагменту, що містить електродонорні групи в  $\gamma$ -положенні піридинового циклу, в тих же умовах ароматичне кільце не відщеплюється, якщо воно містить електроакцепторні групи. Відомо також, що в умовах одночасної взаємодії аміну, кетону і арилсечовини, яка використовувалась як карбонільна компонента [3], також відбувається відщеплення замісника з  $\gamma$ -положення піридинового кільця, і пояснювалось це можливістю сечовини елімувати з утворенням карбонієвого йону, який і взаємодіє з іншою молекулою димедону. Дослідження електрохімічного окиснення похідних дигідропіридинів [4] також показує, що при окисненні 4-карбокси-1,4-дигідропіридинів відбувається відщеплення замісників з  $\gamma$ -положення піридинового циклу, що залежить від природи замісників в піридиновому циклі.

У продовження наших досліджень циклізації ароматичних амінів з формальдегідом і циклічними 1,3-дикетонами, яка у випадку вторинних амінів веде до утворення четвертинних солей оксотетрагідроакридинію [5], а у випадку первинних амінів - до утворення діоксодекагідроакридинів [6], нами вивчається циклізація первинних ароматичних амінів з ацетальдегідом і циклічним 1,3-дикетоном – димедоном.

Застосування як карбонільної компоненти формальдегіду в реакції з первинними ароматичними амінами в присутності перхлоратної кислоти, розчинників бутанолу і нітробензолу, останній з яких відіграє роль і м'якого окисника, приводить до одночасного утворення двох продуктів циклізації з різним співвідношенням продуктів з дигідропіридиновим циклом (1) (17-46%) та продуктів їх ароматизації – четвертинних солей піридинію (2) (23-46%) [6].

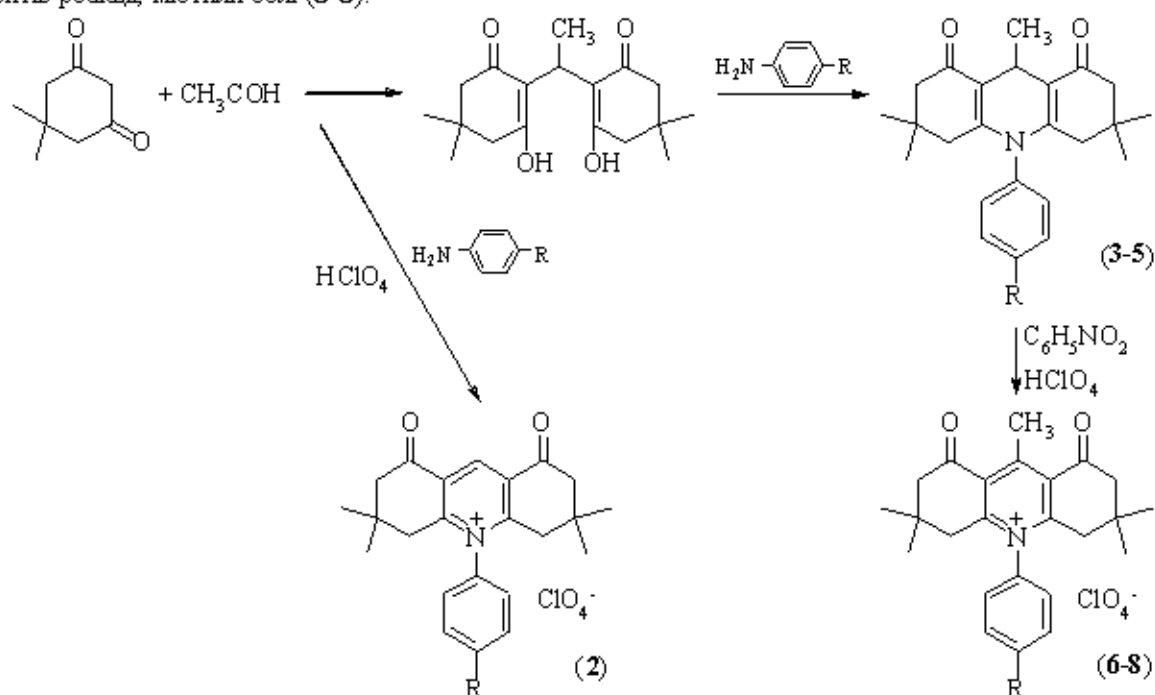


Застосування ацетальдегіду в умовах даної реакції дає можливість розширити межі використання даної реакції та вивчити вплив метильної групи на структуру і властивості цільових 1,8-діоксополігідроакридинів. Встановлено особливість ацетальдегіду в умовах взаємодії з димедоном і аліфатичними амінами, який утворював продукти реакції, що містили тільки один замісник в піридиновому циклі: або біля атому азоту, або в  $\gamma$ -положенні піридинового кільця на відміну від інших альдегідів [7].

Проведення реакції циклізації додаванням по краплях ацетальдегіду в реакційну суміш, що містила первинний амін, димедон, перхлоратну кислоту (1:2:1) в нітробензолі і бутанолі, приводить до утворення як продуктів, що містять дигідропіридиновий цикл, так і продуктів їх ароматизації. Порівняння продуктів реакції з

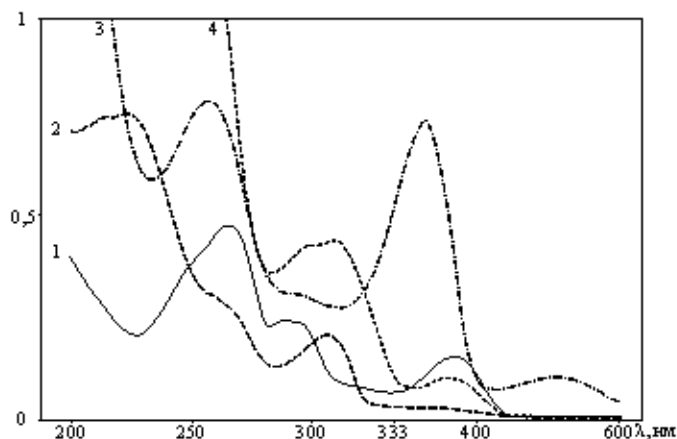
виділеними в аналогічних умовах реакції з формальдегідом [6] дозволили зробити висновок про особливості даної реакції: по-перше – менші виходи продуктів кватернізації і більший вихід продуктів, що містять дигідропрідиновий цикл, по-друге – продукти реакції за своїми властивостями дуже нагадували четвертинні солі, одержані циклізацією з формальдегідом [6], при цьому ідентичність одержаних речовин підтверджено методом тонкошарової хроматографії. Дослідження спектрів ЯМР четвертинних солей, виділених за такою методикою, виявило появу сигналу в області 9.67 м.д., що характерно для протону 9-Н акридинового циклу, що дозволило стверджувати про ідентичність четвертинних солей, одержаних як в синтезі з ацетальдегідом, так і в синтезі з формальдегідом [6]. Такий результат можливий у випадку поетапного протікання реакції насамперед утворюється дигідропродукт, який окиснюється до четвертинних солей акридинію, що супроводжується відщепленням метильної групи.

Для доказу протікання реакції у два етапи було проведено також постадійний синтез. Спочатку отримали продукт взаємодії димедону з ацетальдегідом, який потім нагрівали з ароматичними амінами в розчині бутанолу і одержували сим. 1,8-діоксодекагідроакридини (3-5). Виділені при цьому продукти – порошокподібні речовини, нерозчинні у воді, добре розчинні в спиртах, і проявляють при цьому сильну люмінесценцію як в УФ-, так і у видимій області. Аналогічні речовини (3-5) були виділені і в умовах синтезу в присутності нітробензолу. Подальше нагрівання одержаних продуктів у присутності нітробензолу і перхлоратної кислоти дозволило виділити продукти їх окиснення, які, як виявилось, на відміну від виділених із синтезу з одночасним приливанням всіх компонентів реакції, містили солі (6-8):

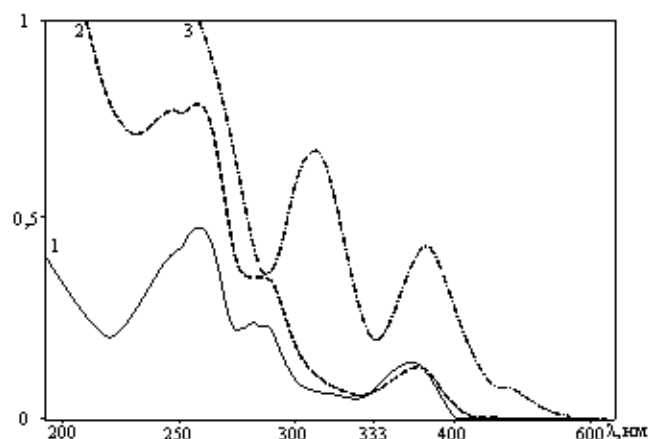


Солеподібні продукти (6-8) різко відрізнялись за своїми властивостями від продуктів з дигідропрідиновим циклом (3-5). Їх виділяли із водного розчину, одержаного після перегонки реакційної суміші з водяною парою і, частково, екстракцією при кип'ятінні реакційної маси після відгонки з водяною парою. Одержані речовини розчинні у воді, а при дії на їх спиртові розчини лугом забарвлювалися в малиновий колір внаслідок утворення ангідроснови.

Проведення спектроскопічних досліджень підтвердило, що четвертинна сіль, виділена із реакційної маси при трьохкомпонентній циклізації як з формальдегідом, так і з ацетальдегідом, має в ІЧ-спектрах аналогічні лінії, за винятком лише однієї смуги невисокої інтенсивності в області 1540 нм. Дослідження спектрів ЯМР<sup>1</sup>N солей, одержаних при проведенні постадійного синтезу, показало відсутність піку 9H протону, що є свідченням того, що метильна група залишалась в 9-му положенні.



**Рис.1 – Спектри поглинання. Крива 1 –(3), крива 2 –(6), крива 3 –(6 + NaOH), крива 4 – (3 + HNO<sub>3</sub>).**



**Рис.2 – Спектри поглинання. Крива 1 –(3), крива 2 – (3 + I<sub>2</sub>), крива 3 – (3 + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).**

Дослідження УФ-спектрів продуктів реакції показали, що спектри продуктів з дигідропіридиновим циклом істотно відрізняються від продуктів їх окиснення (рис.1, криві 1,2). Для фенілдекагідроакридиніону-1,8 (сполука **3**) спостерігаються три максимуми поглинання: при 254 нм ( $\lg \epsilon = 5.78$ ), 280 нм ( $\lg \epsilon = 5.48$ ) та 370 нм ( $\lg \epsilon = 5.30$ ). Для продукту окиснення цієї сполуки в нітробензолі (**6**) спостерігається значний гіпсохромний зсув короткохвильового піку (35 нм) та довгохвильового (77 нм) порівняно з неокисненим (рис.1, криві 1,2). При цьому середній максимум поглинання перетворився на плече короткохвильового піку внаслідок його зсуву (рис.1, крива 2). При додаванні до розчину солі (**6**) кількох крапель 1М розчину лугу спостерігається поява малинового забарвлення, а в спектрі появляється новий пік у видимій області спектра (510 нм), а в УФ-спектрі появляється третій пік, аналогічний піку для сполуки (**3**) із незначним гіпсохромним зсувом (12 нм). Короткохвильовий пік при цьому наближається до відповідного максимуму неокисненої форми (**3**), а середній пік практично зникає. Нами було досліджено вплив різних окисників на характер кривих поглинання вихідної сполуки з дигідропіридиновим циклом (**3**). Виявлено, що при додаванні до досліджуваного розчину кількох крапель розведеної HNO<sub>3</sub> (рис.1, крива 4) спостерігається поява піку, характерного для окисненого продукту (**6**) при зменшенні інтенсивності довгохвильового піку, що відповідає проміжному стану між неокисненою та окисненою формою. При дії на спиртовий розчин сполуки (**3**) невеликими порціями спиртового розчину йоду спостерігається розщеплення короткохвильового піку поглинання при незмінних інших піках (рис.2, крива 2). В той же час при дії розчину H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> спостерігається зсув середнього піку і наближення його до піку відповідної солі (рис.2, крива 3).

На основі одержаних результатів зроблено висновок, що при одночасній взаємодії всіх компонентів у присутності нітробензолу і перхлоратної кислоти кватернізація дигідропіридинів типу (**3-5**) супроводжується відщепленням метильної групи в  $\gamma$ -положенні придинового циклу. У випадку проведення синтезу в дві стадії при окисненні дигідропродукту нітробензолом метильна група зберігається. Окиснення сильнішими неорганічними окисниками веде до зміни електронних спектрів поглинання, що дозволяє вивчати процес окиснення залежно від замісників в придиновому циклі і від типу окисника.

### Експериментальна частина

УФ-спектри досліджуваних речовин зняті на спектрофотометрі Specord M-40, ІЧ-спектри – на спектрометрі Specord M-80. Спектри ЯМР<sup>1</sup>H вимряні на спектрометрі Mercury-400 (Varian) з робочою частотою 400 МГц. Параметри спектра подано в м.ч. відносно ТМС (внутрішній стандарт) у ДМСО-*d*<sub>6</sub>.

#### 3,3,6,6-тетраметил-1,8-діоксо-10-феніл-1,2,3,4,5,6,7,8-октагідроакридиній перхлорат (**2**).

В колбу поміщали 28 г (0.2 моль) димедону, 9.3 мл (0.1 моль) свіжоперегнаного аніліну, 0.12 моль перхлоратної кислоти, 0.5 моль нітробензолу і 40 мл бутанолу. Розчин нагрівали і додавали по краплях (при 120<sup>0</sup>С) протягом 30 хв. 4.6 мл (0.1 моль) оцтового альдегіду в 20 мл бутанолу. Реакцію проводили при постійному перемішуванні при 120<sup>0</sup>С протягом 20 год. Розчинники відганяли з водяною парою. З водного фільтрату випадав осад. Додаткові кількості солі одержували при обробці продуктів реакції, що залишилися після відгонки водяної пари, ацетоном. Із ацетонового розчину осаджували сіль ефіром, а із маси, що залишилась після обробки ацетоном, виділяли дигідропродукт (**3**). Перекристалізували з етанолу. Вихід – 21.5%,  $T_{\text{пл}} = 284 - 285^{\circ}\text{C}$ . Знайдено % N - 3.20; обчислено % N - 3.03. ІЧ-спектр:  $\nu_{\text{C=O}} = 1704 \text{ cm}^{-1}$ .

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: 7.83 - 7.65 (5H, м, Ph); 9.16 (1H, к, 9-H); 2.72-2.77 (8H, м, 2,4,5,7-CH<sub>2</sub>); 1.01 (12H, с, 3,6-CH<sub>3</sub>).

### **3,3,6,6,9-пентаметил-1,8-діоксо-10-феніл-1,2,3,4,5,6,7,8-октагідроакридиній перхлорат (6).**

Ацетальдимедон, попередньо одержаний з гарячого водного розчину взаємодією димедону (0.2 моль) з ацетальдегідом (0.11 моль), поміщали в колбу, додавали свіжоперегнаний анілін (0.1 моль), 57% -ний розчин перхлоратної кислоти (0.2 моль), нітробензол (0.5 моль) і бутанол (40 мл). Реакцію проводили при температурі 120<sup>0</sup>С протягом 20 год. при постійному перемішуванні. По закінченні реакції розчинники відганяли з водяною парою. При гарячому фільтруванні з водного розчину випадав осад. Смолоподібний залишок обробляли ефіром (двічі по 20 мл). Далі суміш обробляли ацетоном. Ацетоновий розчин упарювали і охолоджували. При цьому одержували додаткові порції солі. Перекристалізували з етанолу. Вихід – 22.6% , T<sub>топ</sub> = 267-268<sup>0</sup>С.

Знайдено % N - 3.15 ; обчислено % N - 3.03. ІЧ-спектр:  $\nu_{C=O} = 1704 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{ClO_4} = 2950 \text{ см}^{-1}$ .

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: 7.607 - 7.8 (5H, м, Ph); 3.47 (3H, к, 9-CH<sub>3</sub>); 2.5-3.07 (8H, м, 2,4, 5,7-CH<sub>2</sub>); 1.00 (15H, с, 3,6,9-CH<sub>3</sub>) Із реакційної суміші після обробки ацетоном виділяли перекристалізацією із спирту 6 г (33.7%) 1,8-діоксо-3,3,6,6-тетраметил-10-феніл-1,2,3,4,5,6,7,8,8,9,10-декагідроакридин (3).

### **3,3,6,6,9-пентаметил-1,8-діоксо-10-(4<sup>1</sup>-хлорфеніл)-1,2,3,4,5,6,7,8 – октагідроакридиній перхлорат (7).**

Отримували аналогічно (5) з *m*-хлораніліну і ацеталь-димедону. Вихід – 22.0 % , T<sub>топ</sub> = 240-242<sup>0</sup>С. Знайдено % N - 2.64 ; обчислено % N - 2.82 . ІЧ-спектр:  $\nu_{C=O} = 1640 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{ClO_4} = 2950 \text{ см}^{-1}$ .

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: 7.63 - 7.85 (4H, м, Ph); 3.12 (3H, к, 9-CH<sub>3</sub>); 2.5-2.99 (8H, м, 2,4, 5,7-CH<sub>2</sub>); 1.07 (15H, с, 3,6,9-CH<sub>3</sub>).

### **3,3,6,6,9-пентаметил-1,8-діоксо-10-(4-бутилкарбоксіфеніл)-1,2,3,4,5,6,7,8-октагідроакридиній перхлорат (8).**

Отримували аналогічно (5) з *m*-аміно- бензойної кислоти і ацетальдимедону. Вихід – 21.0 % , T<sub>топ</sub> = 220 - 221<sup>0</sup>С. Знайдено % N - 2.55 ; обчислено % N - 2.63 . ІЧ-спектр:  $\nu_{C=O} = 1704 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{COOH} = 3090 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{ClO_4} = 2950 \text{ см}^{-1}$ . Спектр <sup>1</sup>H: 7.794, 8.354 (4H, м, Ph); 3.02 (3H, к, 9-CH<sub>3</sub>); 2.5-2.68 (6H, м, 2,4,5,7-CH<sub>2</sub>); 0.99 (15H, с, 3,6,9-CH<sub>3</sub>), 1.019, 1.11, 1.50, 1.765 (бутил).

Дослідження УФ-спектрів проводили додаванням в пробірки з приготуванням (порядку 10<sup>3</sup>М) розчином продукту циклізації (3) 0.1 мл розведеної (1:5) HNO<sub>3</sub>, 5%-ного спиртового розчину I<sub>2</sub> та 6%-ного розчину H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Спектри знімали через 20 хв. розведенням вихідного розчину в 100 разів.

## **РЕЗЮМЕ**

Окиснення похідних 1,8-діоксодекагідроакридинів залежить як від замісників в піридиновому фрагменті, так і від окисника. Синтез, коли одночасно в реакцію вводяться первинний амің, ацетальдегід і димедон, приводить до утворення продукту, у якому відсутній замісник в  $\gamma$ -положенні піридинового ядра. Проведення поетапного синтезу дозволяє отримувати похідні, що містять замісники як біля атома азоту, так і в  $\gamma$ -положенні піридинового ядра, які не відщеплюються при подальшому окисненні.

## **РЕЗЮМЕ**

Окисление производных 1,8-диоксодекагидроакридинов зависит как от заместителей в пиридиновом фрагменте, так и от окислителя. Синтез, когда одновременно в реакцию вводятся первичный амин, ацетальдегид и димедон, приводит к образованию продукта, в котором отсутствует заместитель в  $\gamma$ -положении пиридинового ядра. Проведение поэтапного синтеза разрешает получать производные, которые содержат заместители как возле атома азота, так и в  $\gamma$ -положении пиридинового ядра, которые не отщепляются при дальнейшем окислении.

## **SUMMARY**

The oxidation derivative 1,8-dioxodecahydroacridina depends both on the assistants in pyridinium fragment and from an oxidant. Synthesis, when is simultaneous in reacting are entered primary amine, an acetaldehyde and the dimedone results in formation of a product in which one there is an assistant in a  $\gamma$ - position) pyridinium of a core. The realization step by step of synthesis resolves to receive derivative, which one the assistants both near atom of Nitrogen and in  $\gamma$ -position pyridinium ring, which don't elimination by next oxidation.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Дзвинчук Н.Б., Толмачева Н.А. О циклоконденсации и ароматизации при взаимодействии димедона, *N,N*-диметиламинобензальдегида и ацетата аммония // *Химия гетероц. соед.* - 2001. - №4. - С. 554,555.
2. Пырко А.Н. Трансформация 9-арил-3,3,6,6-тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-дионов в минеральных кислотах // *Журн. орг. химии.* - 2002. - Т.38. - Вып.12. - С. 1875,1876.
3. Бакибаев А.А., Филимонов В.Д. Мочевины в органическом синтезе. III. Синтез 1,4-дигидропиридинов и гидрированных акридин-1,8-дионов реакцией 1,3-дикарбонильных соединений с арилденбисмочевинами // *Журн. орг. химии.* - 1991. - Т.27. - Вып. 4. - С. 859-863.
4. Страдънь Я., Баумане Л., Кальньньш А., Улдрикс Я., Бисэнизкс Э., Пойканс Я., Дубурс Г. Особенности электрохимического окисления замещенных 4-карбоксо-1,4-дигидропиридинов // *Химия гетероц. соед.* - 2000. - № 10. - С. 1360-1369.
5. Гуцуляк Б.М., Корнилов М.Ю., Мельник М.В., Туров А.В. Взаимодействие вторичных ароматических аминов с формальдегидом и циклическими  $\beta$ -дикетонами // *Журн. орг. химии.* - 1980. - Т. 16. - С. 1875-1881.
6. Мельник М.В., Корнилов М.Ю., Туров А.В., Гуцуляк Б.М. Исследование циклизации первичных ароматических аминов с формальдегидом и димедоном в присутствии хлорной кислоты // *Журн. общ. химии.* - 1982. - №18(7). - С. 1460-1466.
7. Николаева Т.Г., Щекотихин Ю.М., Пономарев А.С., Кривенько А.П. Особенности образования декагидроакридин-1,8-дионов на основе соединений ряда 1,3-диоксоциклогексана в различных средах // *Химия гетероц. соед.* - 2000. - №4. - С. 475-481.

*Поступило до редакції 17.05.2007 р.*

**М.М. Яцишин, Ю.М. Гринда, О.М. Проціє, Є.П. Ковальчук**  
**Львівський національний університет ім. Івана Франка**

УДК 541(61+127)

## ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХІМІЧНО СИНТЕЗОВАНОГО ПОЛІАНІЛІНУ

Електропровідні полімери полі(ацетилен, -фенілен, -анілін, -пірол, -тіофен, та ін.) можуть бути синтезовані за допомогою хімічної або електрохімічної окиснювальної полімеризації. Електрохімічна полімеризація протікає через електрохімічне окиснення спряжених мономерів на електроді за певних значень потенціалів чи густин струмів. Цей метод має перевагу над хімічним, тому що він забезпечує кращий контроль товщини, морфології плівки і чистоти полімерів порівняно з хімічним окисненням [1]. Але в багатьох випадках хімічний синтез є більш рентабельним і ефективним, коли йдеться про препаративне виділення електроактивного полімеру у достатніх кількостях зі специфічними фізико-хімічними характеристиками.

При хімічному окисненні реакційна суміш містить розчинник, мономер, оксидант, кислоту, луг (забезпечують відповідне значення рН і певний ступінь легування готового продукту), а інколи і спеціальні добавки (поверхнево-активні речовини та ін.) і є зазвичай гомогенною, зокрема, при використанні протонізованого аніліну у водному середовищі. Як оксиданти використовують:  $H_2O_2$ ,  $Na_2S_2O_8$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr_2O_7^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $VO_3^-$  та ін. Середовищем можуть бути вода, органічні, та змішані водно-органічні розчинники. Для створення рН реакційного середовища використовують мінеральні кислоти ( $HCl$ ,  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  та ін.), луги ( $NaOH$ ,  $KOH$  та ін.), а також органічні кислоти (ацетатна, сульфокамфорна, оксалатна та ін.). Синтез проводять як при перемішуванні (механічному, ультразвуковому), так і без нього. Продукт окиснювальної полімеризації нерозчинний і випадає у вигляді осаду чи утворює коагуляційні структури в розчині [2, 3]. Розмір частинок і їх форму можна контролювати, якщо процес полімеризації здійснювати в присутності диспергатора [4], або при спеціальних прийомах ведення хімічного синтезу [5]. В результаті можуть утворюватись різні за розміром, формою і структурою частинки полімеру (від нанорозмірних до макророзмірних агрегатів). Окиснення аніліну протікає з автоприскоренням, тобто, наявність частинок ПАН протмує окиснювальну полімеризацію аніліну. В результаті самоприскорення не утворюються нові нано- чи мікродисперсні частинки ПАН, а простежується зародження (нуклеація) таких частинок протягом всього процесу. Тому кінцевий продукт характеризується відносно низькою полідисперсністю. При малих швидкостях процесу (при  $T = 0^\circ C$ ) утворюються частинки переважно сферичної форми. Високі швидкості ( $T \geq 20^\circ C$ ) сприяють утворенню перлиноподібних циліндричних частинок. Їхній діаметр може складати біля 200 нм. Важливе значення температури полімеризації полягає у її впливі на молекулярну масу отриманого ПАН [6]. Синтез ПАН при невеликих концентраціях Ан і у відсутності перемішування супроводжується утворенням нано- і мікроструктур [2, 3, 5, 7]. Відповідно, морфологію утворених частинок полімеру можна контролювати швидкістю