

SUMMARY

It was observed comparative investigation of FTIR-, Raman-spectroscopy and X-ray diffraction spectrums of the chemical synthesis samples of polyaniline obtained during mechanical and ultrasonic stirring.

In this investigation were obtained the different structure characteristics of polyaniline samples. The different samples have similar characteristics.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ковальчук Е.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П. Электросинтез полимеров на поверхности металлов. М.: Химия, 1991. - 223 с.
2. Yatsyshyn M.M., Grynda Y.M., Kuryliv T.Ya., Zakordonski V.P., Kovalchuk E.P. Physical-chemical properties of the chemically synthesized polyaniline // Book of abstracts XII th international seminar on physics and chemistry of solids. Lviv. - 2006. - P. 132.
3. Гринда Ю., Яцишин М., Ковальчук Е. Хімічний синтез поліаніліну з малокоцентрованих розчинів аніліну // Збірник тез доповідей одинадцятої наукової конференції „Львівські хімічні читання - 2007”. Львів. -2007. -С. Ф50.
4. Stejskal Ja., Spirkova M., Riede A., Helmstedt M, Mokreva P., Prokes J. Polyaniline dispersions 8. The control of particle morphology // Polymer. - 1999. - V.40. - P. 2487-2492.
5. Huang J. Kaner R.B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline // Chem. Commun. - 2006. - P. 367-376.
6. Stejskal J., Riede A., Hlavata D., Prokeš J., Helmstedt M., Holler P. The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline // Synth. Met. - 1998. - V.96. -P. 55-61.
7. Venancio E.C., Wang P.-C., MacDiarmid A.G. The azanes: A class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline // Synth. Met. - 2006. -V. 156. - P.357-369.
8. Roy B.C., Gupta M.D., Bhowmik L., Ray J.K. Studies on water soluble conducting polymer. Aniline initiated polymerization of *m*-aminobenzene sulfonic acid // Synth. Met. - 1999. - V.100. - P.233-236.
9. Stejskal Ja., SapurinaL, Prokes J., ZemekJ. In-situ polymerized polyaniline films // Synth. Met. - 1999. -V. 105. - P.195-202.
10. Atohe M., Chowdhury A.-N., Fuchigami T., Nonaka T. Preparation of conducting polyaniline col-loids under ultrasonication // Ultrasonics Sonochemistry. - 2003. - V.10. - P.77-80.
11. Jing X., Wang Y., Wu D., Qiang J. Sonochemical synthesis of polyaniline nanofibers // Ultrasonics Sonochemistry. - 2007. - V.14. - P. 75-80.
12. Lu X., Mao H., Chao D., Zhang W., Wei Y. Ultrasonic synthesis of polyaniline nanotubes containing Fe₃O₄ nanoparticles // J. Solid of State Chemistry. - 2006. - V.179. - P.2609-2615.
13. Li X., Ju M., Li X. Chlorine ion sensor based on polyaniline film electrode // Sens. Actuators B. - 2004. -V. 97. - P. 144-147.
14. Wen L., Kocherrginsky N.M. Doping-dependent ion selectivity of polyaniline membranes // Synth. Met. -1999. - V. 106. - P. 19-27.
15. Azevedo W.M. Oliveira Luna A.J.H., Silva E.F.V.N., Silva R.O. The effect of ultrasonic waves in conducting polymer solution // Ultrasonics Sonochemistry. - 2006. -V. 13. - P. 433-437.

Поступило до редакції 02.07.2007 р.

Я.П. Ковальський, В.В. Кінжибало*, Н.М. Карп'як, Г.О. Маршалок, Й.Й. Ятчишин
Національний університет «Львівська політехніка»
*** Вроцлаєський університет (Польща)**

УДК 547.812.7+548.30

КРИСТАЛІЧНА ТА МОЛЕКУЛЯРНА СТРУКТУРА 2,5-ДИМЕТИЛ-3,4-ДИГІДРО-2Н-ПІРАН-2-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

Похідні піранів, зокрема димери акролеїну та його гомологів, є цінними вихідними речовинами для синтезу барвників, пластифікаторів, поверхнево-активних речовин, фунгіцидів, інсектицидів, лікарських препаратів [1]. Димери α -алкілакролеїнів синтезують за реакцією Дільса-Альдера [2], а подальше їх диспропорціонування в сильнолужному середовищі веде до утворення продуктів окиснення – карбонових кислот, і продуктів відновлення – спиртів.

При синтезі димерів α -алкілакролеїнів піранові похідні будуть мати різну внутрішньо-молекулярну будову за рахунок стереоізомерії. Тобто можуть утворюватися як діастереомери з двоюким просторовим розміщенням

формальдегідної групи до дигідропіранового кільця: аксіальним (*ендо*-) чи екваторіальним (*екзо*-); так і енантіомери (оптичні ізомери) за рахунок наявності асиметричного (хірального) атома вуглецю в молекулі. І, відповідно, внутрішня будова синтезованих продуктів буде впливати на певні фізичні та хімічні властивості речовин, а найефективнішим методом визначення цієї будови є рентгеноструктурний аналіз монокристалу.

2,5-Диметил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбонову кислоту (**I**) синтезували у вигляді натрієвої солі (Na-сіль **I**) за реакцією Канніцаро з 2,5-диметил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбальдегіду (ДМА), який одержували за реакцією Дільса-Альдера з метакролеїну. Для отримання кислоти **I** 5 г Na-солі **I** (0.0281 моль) розчиняли в 20 мл води і охолоджували до 0°C. Суміш водного розчину Na-солі **I** з діетиловим ефіром (15 мл) при інтенсивному перемішуванні підкислювали 9 мл 15%-ного розчину сірчаної кислоти. Діетиловим ефіром екстрагували кислоту **I** з води, запобігаючи їй лактонуванню у водній фазі. Ефірний шар відокремлювали від водної фази. Після випаровування ефіру при кімнатній температурі отримали 3.9 г (0.0250 моль) кислоти **I** у вигляді прозорих кристалів.

Таблиця 1

Параметри зйомки і уточнення кристалічної структури **I**

Емпірична формула	C ₈ H ₁₂ O ₃	Коефіцієнт абсорбції	0.09 мм ⁻¹
Формульна маса	156.18 г/моль	<i>F</i> (000)	168
Температура	100(2) К	Розміри кристалу	0.50 × 0.31 × 0.18 мм ³
Довжина хвилі	0.71073 Å	Колір	безбарвний
Сингонія, просторова група	триклінна, <i>P</i> $\bar{1}$	Граничні індекси	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Періоди ґратки	<i>a</i> = 6.206(2) Å	Поміряні відбиття	6631
	<i>b</i> = 8.431(3) Å	Незалежні відбиття	2840
	<i>c</i> = 8.611(3) Å	Відбиття очищення	1856
	α = 86.60(3)	Уточнювані параметри	106
	β = 85.23(3)	<i>S</i> , <i>Goof</i>	1.00
	γ = 69.40(3)	Параметри розбіжності (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0585, <i>wR</i> ₂ = 0.1439
Об'єм <i>Z</i>	420.1(2) Å ³ 2	Параметри розбіжності (всі рефлекси)	<i>R</i> ₁ = 0.0901, <i>wR</i> ₂ = 0.1538
Густина	1.24 г/см ³	Піки на різницевогому Фур'є	0.49 і -0.27 e Å ⁻³

Таблиця 2

Довжини зв'язків та величини кутів молекули **I**

Атоми А-В	А-В відстань, Å	Атоми А-В-С	А-В-С, кути
O1-C1	1.429(2)	C1-O1-C5	115.6(1)
O1-C5	1.390(2)	C8-O3-H3	108.6(1)
O2-C8	1.213(2)	O1-C1-C2	110.7(1)
O3-C8	1.320(2)	O1-C1-C6	106.2(1)
C1-C2	1.530(2)	C2-C1-C6	112.4(1)
C1-C6	1.527(2)	O1-C1-C8	108.0(1)
C1-C8	1.539(2)	C2-C1-C8	111.2(1)
C2-C3	1.528(2)	C6-C1-C8	108.0(1)
C3-C4	1.497(2)	C1-C2-C3	110.5(1)
C4-C5	1.333(2)	C4-C3-C2	111.0(1)
C4-C7	1.509(2)	C5-C4-C7	120.9(2)
		C5-C4-C3	120.9(1)
		C7-C4-C3	118.2(1)
		C4-C5-O1	125.3(1)
		O2-C8-O3	124.0(1)
		O2-C8-C1	123.1(1)
		O3-C8-C1	112.9(1)

Кристалічна структура **I** була досліджена на чотирикружному дифрактометрі KUMA KM4CCD. Параметри зйомки і уточнення структури наведені у табл. 1. Структура була розв'язана прямими методами з

допомогою пакету програм SHELX [3]. Повноматричне уточнення методом найменших квадратів координат та анізотропних теплових параметрів (для неводневих атомів) проведено на основі F^2 . Атоми водню знайдено з геометричних міркувань. Довжини зв'язків та величини кутів між атомами **I**, нумерація яких зображена на рис. 1, наведено у табл. 2.

Як видно з результатів рентгеноструктурного аналізу монокристалу кислоти **I** елементарна комірка містить дві енантімерні (*R*- і *S*-) молекули **I**, які відповідають діастереомеру з *ендо*-розміщенням формальдегідної групи відносно дигідропіранового кільця (рис. 1). Тобто кислота **I** існує у виді рацемату (*r*-**I**) – еквімолекулярної суміші пари енантіомерів **I**

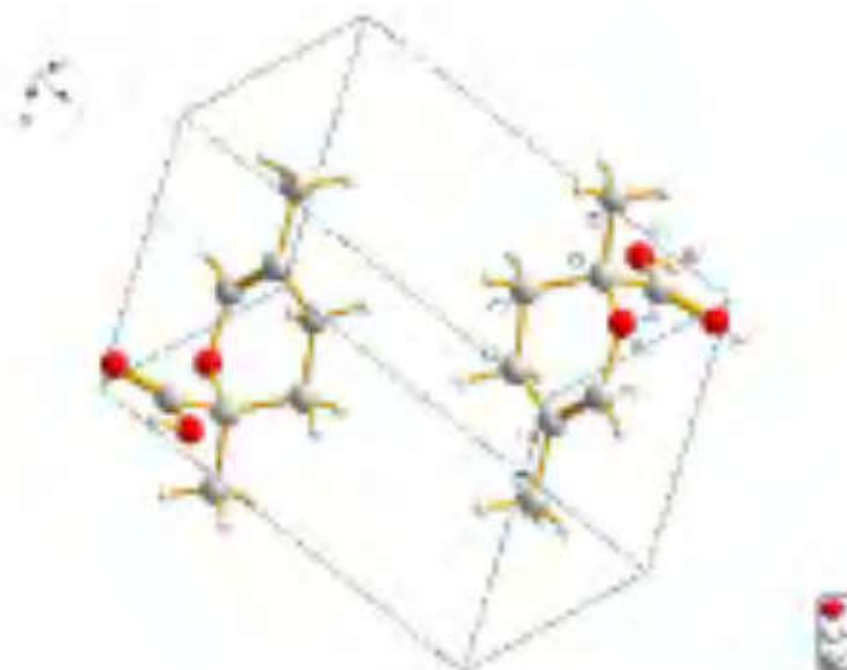


Рис. 1. Елементарна комірка та нумерація атомів у **I**

Кристалграфічно незалежною частиною елементарної комірки можна вважати одну, відповідно *R*-**I** або *S*-**I**, молекулу *ендо*-2,5-диметил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбонової кислоти. В цій молекулі дигідропіранове кільце має конформацію півкрісла, а атоми C1 і C2 відхиляються від площини решти чотирьох атомів у випадку *R*-**I** на 0.336(1) і -0.382(1) Å, а для *S*-**I** на -0.336(1) і 0.382(1) Å, відповідно. Подвійний зв'язок C4=C5 (табл. 2) незначно видовжений у порівнянні зі звичними значеннями.

Дві енантімерні (*R*- і *S*-) молекули *ендо*-**I** за рахунок утворення сильних водневих зв'язків O3–H3 \cdots O2ⁱ [4] між карбоксильними групами (табл. 3) в кристалічному стані об'єднуються в центросиметричні димери (рис. 2) і сполука **I** кристалізує у центросиметричній просторовій групі *P* $\bar{1}$ (табл. 1).

Таблиця 3

Геометрія водневих зв'язків і контактів у кристалі рацемату *r*-**I**

D–H \cdots A	D–H	H \cdots A	D \cdots A	\angle (D–H \cdots A)
O3–H3 \cdots O2 ⁱ	0.90(2)	1.757(2)	2.648(2)	175(2)
C5–H5 \cdots O2 ⁱⁱ	0.950	2.529(1)	3.479(2)	163
C7–H7A \cdots O2 ⁱⁱ	0.980	2.734(2)	3.654(3)	157
C2–H2B \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0.990	2.701(1)	3.688(2)	175

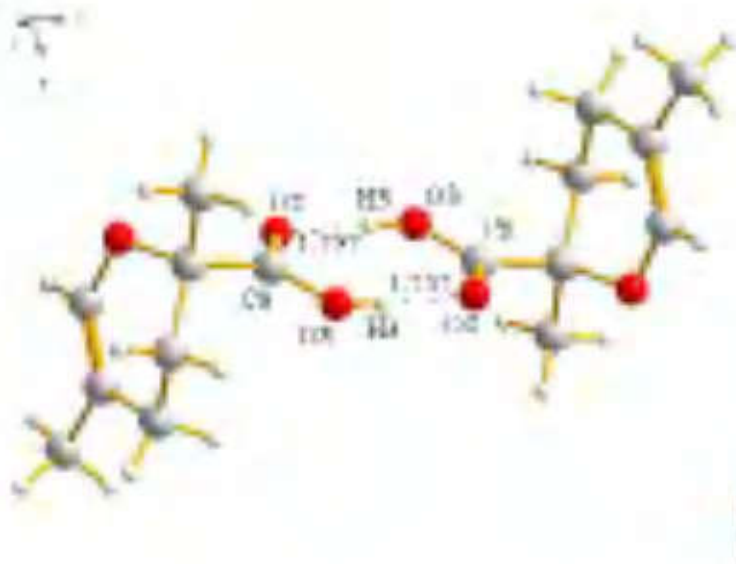


Рис. 2. Центросиметричний димер між двома енантіомерними (*R*- і *S*-) молекулами I

Димери *R*-I і *S*-I при кристалізації утворюють сітку ланцюгів як у напрямку [011] за рахунок контактів C5-H5ⁱⁱ...O2ⁱⁱ і C7-H7Aⁱⁱ...O2ⁱⁱ, так і в напрямку [01 $\bar{1}$] за допомогою контактів C2-H2Bⁱⁱⁱ...O1ⁱⁱⁱ. Довжини утворених водневих контактів наведені в таблиці 3. Проекція кристалічної структури вздовж осі *a* упакування ланцюгів димерів рацемату *r*-I при утворенні сітки (моношару) наведена на рисунку 3. Нашарування моношарів за рахунок інших геометричних ефектів веде до утворення каркасу кристалу.

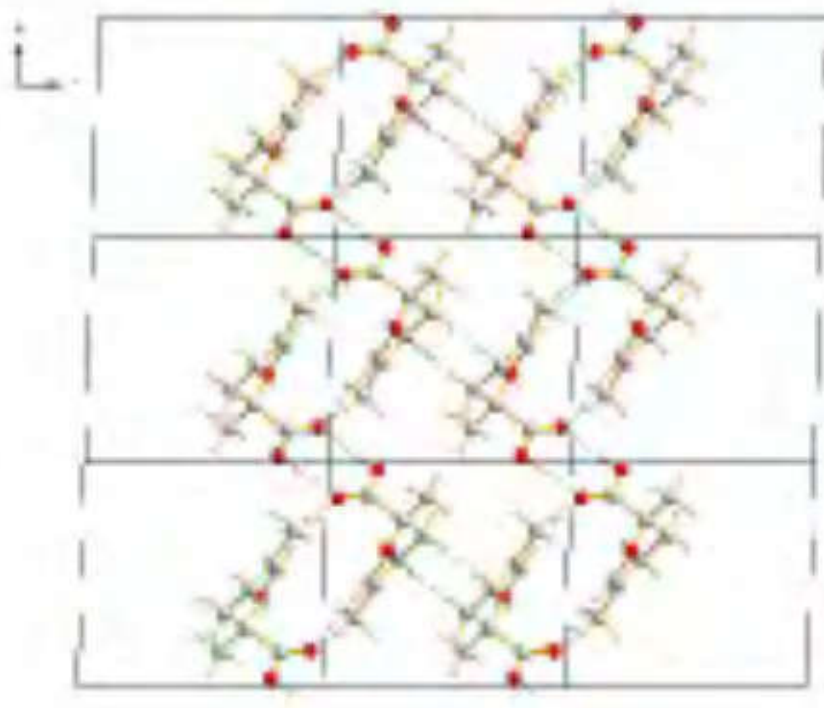


Рис. 3. Проекція кристалічної структури вздовж осі *a* упакування димерів *r*-I при утворенні моношару

Таким чином, молекула I має хіральний центр на атомі C1 (рис. 1) і сполука існує в двох енантіомерних формах *R*-I і *S*-I. Це свідчить про те, що ми маємо справу з рацематом *r*-I, а не оптично чистою субстанцією. Крім того, за рахунок аксіального розміщення формальдегідної групи відносно дигідропіранового кільця, сполука I є ізомером *ендо*-діастереомера. Тобто, хімічна реакція димеризації метакролеїну при синтезі ДМА за реакцією Дільса-Альдера відбувається з перевагою до утворення одного із стереоізомерів, а саме *ендо*-ДМА, який в свій час буде мати дві енантіомерні форми *R*- і *S*-ДМА.

РЕЗЮМЕ

Методом рентгеноструктурного аналізу монокристалу досліджено будову 2,5-диметил-3,4-дигідро-2H-піран-2-карбонової кислоти (I). Встановлено, що молекула I перебуває в виді *ендо*-діастереомера та існує як рацемічна суміш двох енантіомерних форм *R-I* і *S-I*.

РЕЗЮМЕ

Методом рентгеноструктурного аналізу монокристалла исследовано строение 2,5-диметил-3,4-дигидро-2H-пиран-2-карбоновой кислоты (I). Установлено, что молекула I находится в виде *ендо*-диастереомера и существует как рацемическая смесь двух энантиомерных форм *R-I* и *S-I*.

SUMMARY

The structure of 2,5-dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyran-2-carboxylic acid (I) was determined by single-crystal X-ray diffraction. It is set, that molecule I is as *ендо*-diastereomer and exists as a racemic mixture of two *R-I* and *S-I* enantiomers.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бельский М.Ф. Гетероциклы в органическом синтезе. К.: "Техніка", 1970. - С. 246-254.
2. Маршалок Г.А., Карпьяк Н.М., Польожин И.П., Ятчишин И.И. Кинетика димеризации α -этилакролеина по реакции Дильса-Альдера // Вопросы химии и химической технологии. - 2005. - № 3. - С.78-80.
3. Sheldrick G. M. SHELX. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
4. Steiner T. The Hydrogen Bond in the Solid State // Angew. Chem Int. Ed. - 2002. - V. 41. - P.48-76.

Поступило до редакції 03.07.2007 р.

*Н.М. Карп'як, Я.П. Ковальський, М.Д. Федеевич, Й.Й. Ятчишин
Національний університет "Львівська політехніка"*

УДК 547.812.7

ОДЕРЖАННЯ ПОХІДНИХ 2,5-ДИЕТИЛ-3,4-ДИГІДРО-2H-ПІРАН-2-КАРБАЛЬДЕГІДУ ЗА РЕАКЦІЄЮ КАННІЦАРО

Похідні димерів α -алкілакролеїнів, як і самі димери, є вихідними речовинами для синтезу барвників, пластифікаторів, ефірів, поверхнево-активних речовин і лікарських препаратів. Ефіри 2,5-диметил-3,4-дигідро-2H-піран-2-метанолу та двоосновних кислот, таких як себацінова, азелаїнова, адипінова, застосовуються як розчинники та пластифікатори. А ефір цього спирту і тіоціаноцтової кислоти є сильним інсектицидом [1-3].

Окиснення альдегідної групи до карбоксильної, зазвичай, можна проводити дією органічного чи неорганічного окисника, зокрема, киснем повітря чи озonom в присутності катализатора, а також оксидом срібла, пероксидом водню та органічними надкислотами. Окиснення дигідропіран-2-карбальдегідів до відповідних дигідропіран-2-карбоксикислот киснем повітря чи озonom, пероксидом водню та органічними надкислотами супроводжується утворенням тільки різних побічних продуктів та небажаним розкладом реагентів. Так не було одержано 2,5-диметил-3,4-дигідро-2H-піран-2-карбонової кислоти при окисненні 2,5-диметил-3,4-дигідро-2H-піран-2-карбальдегіду молекулярним киснем. Основними ідентифікованими продуктами, одержаними внаслідок такого окиснення, були: близько 30% ацетоніацетону, 25% оцтової кислоти і 15% мурашиної кислоти.

Відповідний спирт – 2,5-диметил-3,4-дигідро-2H-піран-2-метанол – отримували гідрогенізацією 2,5-диметил-3,4-дигідро-2-форміл-2H-пірану, пропускаючи через нього водень під тиском в присутності катализатора [3]. А 3,4-дигідро-2H-піран-2-метанол одержували за реакцією Тищенко, використовуючи розчин 3,4-дигідро-2-форміл-2H-пірану в бутиловому спирті [4], з сумарним виходом 3,4-дигідро-2H-піран-2-метанолу і бутилового ефіру 3,4-дигідро-2H-піран-2-карбонової кислоти біля 40%.

Тому синтез 2,5-диметил-3,4-дигідро-2H-піран-2-карбонової кислоти і 2,5-диметил-3,4-дигідро-2H-піран-2-метанолу з виходом ~80% проводили за реакцією Канніцаро з димеру метакролеїну [5, 6]. Відомості про синтез натрієвої солі 2,5-діетил-3,4-дигідро-2H-піран-2-карбонової кислоти (Na-сіль ДЕА) і 2,5-діетил-3,4-дигідро-2H-піран-2-метанолу (спирт ДЕА) з димеру етакролеїну відсутні.

Реакцією Канніцаро нами було одержано 2,5-діетил-3,4-дигідро-2H-піран-2-метанол і натрієву сіль 2,5-діетил-3,4-дигідро-2H-піран-2-карбонової кислоти.