

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ПОЛЩУК ІРИНА ЮРІЇВНА



УДК 548.737:541.49

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
АЛКІЛ- ТА АРІЛПОХІДНИХ ЧЕТВЕРТИННИХ СОЛЕЙ
4,4'-ДИПІРИДИЛУ**

02.00.03. - Органічна хімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 1997



00751759 (Y)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті монокристалів НАН України.

Наукові керівники: доктор технічних наук,
Крайнов Ігор Павлович,
начальник Міжвідомчого екологічного центру
НАН України;

доктор хімічних наук,
Чернега Олександр Миколайович,
провідний науковий співробітник
Інституту органічної хімії НАН України.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
Десенко Сергій Михайлович,
Харківський державний університет;

кандидат хімічних наук,
Ліпсон Вікторія Вікторівна,
Український науково-дослідний інститут
фармакотерапії ендокринних захворювань.

Провідна установа: Київський Національний університет ім.Тараса
Шевченка

Захист відбудеться "5" грудня 1997 р. о 14 годині на засіданні
спеціалізованої вченої ради Д 02.02.14 Харківського державного
університету (310 077, Харків, пл. Свободи, 4).

З дисертацією можна ознайомитися в Центральній науковій
бібліотеці Харківського державного університету.

Автореферат розіслано 15 жовтня

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Слета Л.А.

AB-38, 640

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з найважливіших задач органічної хімії є отримання нових речовин, які мають комплекс необхідних для практичного використання властивостей. У цьому зв'язку актуальним є синтез нових фотоактивних сполук 4,4'-дипіридилу (віологенів), що застосовуються як реєстраційні середовища для запису інформації оптичним методом. Практичне використання четвертинних солей 4,4'-дипіридилу зумовлено, в першу чергу, їхньою здатністю брати участь в одноелектронних реакціях окислення - відновлення, які йдуть через стадію комплексів з перенесенням заряду (КПЗ) з подальшим утворенням стабільних катіон-радикалів, спектр поглинання яких відповідає видимій та близькій ІЧ області.

Серед широкого класу фотоактивних сполук віологени займають особливе місце. Вони відновлюються з високою швидкістю, що дозволяє застосовувати їх в безінерційних фотохромних пристроях. Віологени виявляють фотохромні властивості у розчинах, полімерних матрицях та кристалічному стані, що зручно для їх практичного використання. Синтез фотохромних саме в кристалічному стані сполук є актуальним не тільки з практичної точки зору, а й з теоретичної, оскільки це дає можливість вивчати реакцію фотоперенесення електрону в "чистому вигляді", не ускладненої різноманітністю взаємодій, притаманним багатоконпонентним системам.

Робота виконувалася у відповідності з темою "Розробка методів отримання рентгенорезисторів, трекових детекторів важких іонізуючих часток та дифракційних елементів рентгенівського діапазону на основі органічних моно- та мультимолекулярних шарів", № державної реєстрації 1890071920.

Метою роботи є отримання нових четвертинних солей 4,4'-дипіридилу і встановлення взаємозв'язку між їх фотохромними властивостями та будовою молекул в кристалах. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- Синтезувати органічні солі дипіридилієвого ряду, які є міжіонними автокомплексами з перенесенням заряду, де донорами виступають аніони з відмінною електронодонорною здатністю, та фотохромні сполуки, що містять в дипіридилієвому фрагменті функціональні групи різної електронної природи.

- Отримати константи асоціації алкіл- та арилпохідних солей 4,4'-дипіридилу, що характеризують міжіонну взаємодію в неводних середовищах.

• Виростити монокристалні зразки базових сполук, провести їх повне рентгеноструктурне дослідження з метою однозначного встановлення молекулярної та кристалічної структури.

• На основі рентгеноструктурних даних та за допомогою інших фізико-хімічних методів досліджень (ЕПР, ІЧ, УФ спектроскопія) виявити структурні аспекти, що впливають на перенесення заряду та фотохромні властивості сполук в кристалічному стані, а також встановити взаємозв'язок між зазначеними властивостями та просторовою будовою дикатіонів.

Наукова новизна одержаних результатів, насамперед, визначається здійсненням синтезу та дослідженням фізико-хімічних властивостей нових четвертинних солей 4,4'-дипіридилу, що є міжіонними КПЗ, ряд з яких проявляє фотохромні та амфіфільні властивості.

Показано, що при взаємодії 4,4'-дипіридилу з α -галогенкарбоновими кислотами разом з процесом кватернізації має місце декарбоксилювання, що дозволило розробити новий метод синтезу діалкіл-4,4'-дипіридилідигалогенідів.

Вперше методом кондуктометрії отримано константи міжіонної асоціації систематичних рядів алкіл- та арілпохідних четвертинних сполук 4,4'-дипіридилу в неводних середовищах.

На основі систематичних рентгеноструктурних досліджень сполук дипіридилієвого ряду виявлено взаємозв'язок між явищем перенесення заряду та їх молекулярною і кристалічною структурою. Встановлено, що автокомплекси з перенесенням заряду характеризуються пласкою будовою дикатіонів, що визначається зміщенням електронної густини з аніону на дикатіон з подальшим перерозподілом її по дипіридилієвому фрагменті.

Знайдено відмінний ступінь перенесення заряду в 3-х (α , β , γ) поліморфних модифікаціях метилвіологенійодиду. Експериментально доведено, що цей ефект обумовлений відмінним характером упорядкування молекул в кристалах.

Для отриманих сполук встановлено структурні фактори, які впливають на фотохромні перетворення та запропоновано найбільш імовірні схеми фотохімічних реакцій в кристалічному стані.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено новий екологічно чистий метод синтезу 1,1'-діалкілпохідних сполук 4,4'-дипіридилу, який дозволяє спростити чинний промисловий метод отримання метилвіологенхлориду та виключити використання дефіцитної і токсичної хлористої ртуті. Розроблено оптимальні умови синтезу нових фотохромних сполук,

на основі яких в Інституті монокристалів НАНУ вироблені та пройшли успішне випробування дослідні зразки фотохромних індикаторів. Окрім того, отримані конкретні дані про геометричну будову кристалів та молекул досліджених сполук служать надійною основою для інтерпретації результатів різноманітних спектральних досліджень, а також для проведення квантовохімічних та конформаційних розрахунків.

Особистий внесок здобувача полягає в розробці методів синтезу та отриманні солей 4,4'-дипіридилу; визначенні їх фізико-хімічних констант та ідентифікації методами роданометрії, кислотно-основного титрування, ІЧ та УФ спектроскопії; проведенні спектральних досліджень; вирощуванні монокристалів; участі в проведенні рентгеноструктурних експериментів, обговоренні та інтерпретації отриманих результатів; участі у формулюванні висновків; підготовці матеріалів до друку.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на VI Всесоюзній конференції з органічних люмінофорів (Харків, 1990), VI Всесоюзній нараді з фотохімії (Новосибірськ, 1989), Всесоюзному семінарі "Сучасні методи атестації методик виконання вимірювань" (Харків, 1990), Літній Європейській конференції з рідких кристалів (Вільнюс, 1991), VI Всесоюзній нараді з органічної кристалохімії (Київ, 1991), Міжнародній конференції з хімії органічного твердого стану (США, Індіана, 1991), IX Всесоюзному семінарі "Структура та динаміка молекулярних систем (Чорноголовка, 1992), Міжнародній конференції з фотохімії (Київ, 1992), Міжнародній конференції з теоретичної хімії (Канада, 1992), наукових семінарах Інституту монокристалів (Харків) та Інституту органічної хімії (Київ) НАН України.

Публікації. Основні результати досліджень на тему дисертації опубліковані в 16 друкованих працях, список яких наведено в кінці реферату.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, IV розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел (165 найменувань) і додатку. Дисертація викладена на 158 сторінках друкарського тексту, вміщує 10 таблиць, 16 малюнків, а також 17 таблиць у додатку.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

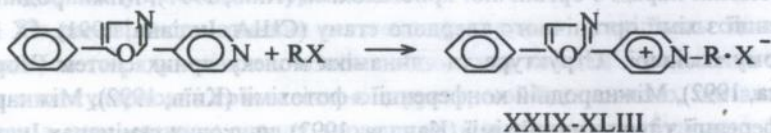
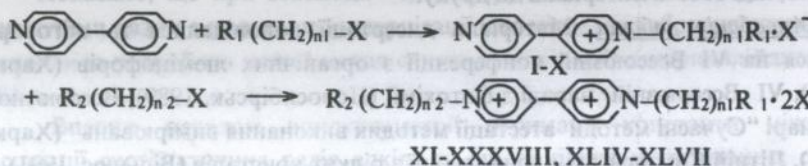
У вступі дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі роботи, визначено її наукову новизну та практичну цінність.

У першому розділі проаналізовано літературні джерела щодо методів синтезу четвертинних солей 4,4'-дипіридилу та їх фізико-хімічних властивос-

тей, що дозволило обґрунтувати вибір об'єктів досліджень та конкретизувати завдання роботи. Зокрема, необхідно було синтезувати віологени, які містять певні функціональні групи (COOH, OH, COOR), оскільки аналіз літературних даних показав, що власне віологени не фотохромні, а виявляють ці властивості лише у багатокомпонентних системах, що містять саме такі групи.

Другий розділ присвячено синтезу та вивченню міжіонної асоціації алкіл- та арілпохідних четвертинних солей 4,4'-дипіридилу та оксазоліпіділу.

Алкілпохідні четвертинні солі I-XLVII (§ 2.1) отримано кватернізацією відповідних гетеросполук галогенпохідними, що містять функціональні групи відмінної електронної природи:

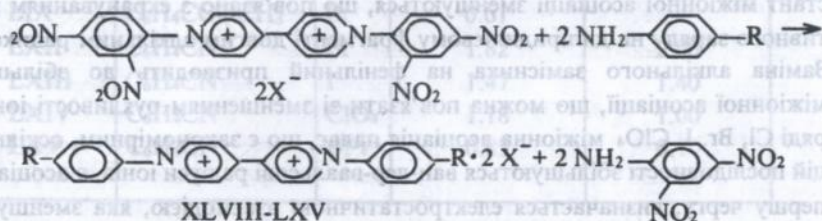


I-IV $R_1=H$; V $R_1=OH$; VI-IX $R_1=COOH$; X $R_1=COOC_2H_5$; XI-XXIII $R_1=R_2=H$; XXIV $R_1=R_2=CH(CH_3)C_2H_5$; XXV, XXVI $R_1=R_2=OH$; XXVII-XXXIII $R_1=R_2=COOH$; XXXIV $R_1=R_2=COOCH_3$; XXXV-XXXVII $R_1=R_2=COOC_2H_5$; XXXVIII $R_1=R_2=COOC_4H_9$; XLIV, XLVI $R_1=C_{15}H_{31}$, $R_2=COOH$; XLV $R_1=C_{16}H_{33}$, $R_2=COOH$; XLVII $R_1=C_{16}H_{33}$, $R_2=COOC_2H_5$; XXXIX, XL, $R=C_{16}H_{33}$; XLI, XLII $R=(CH_2)_2COOH$; XLIII $R=CH_2COOC_2H_5$;
 I, VI, X, XI-XIV, XXIV, XXVII-XXX, XXXIV-XXXVIII $n_1=n_2=1$;
 V, VII-IX, XV, XXV, XXVI, XXXI-XXXIII $n_1=n_2=2$; XVI-XIX $n_1=n_2=7$;
 XX $n_1=n_2=8$; XXI $n_1=n_2=11$; II $n_1=n_2=15$; III, IV, XXII, XXIII $n_1=n_2=16$;
 XLIV, XLVI $n_1=15$, $n_2=2$; XLV $n_1=16$, $n_2=2$; XLVII $n_1=16$, $n_2=1$;
 V, VII, X, XI, XV, XXV, XXVII, XXXI, XXXIV, XXXV, XXXVIII, XLI, XLIII $X=Cl$;
 I-III, VI, VIII, XII, XVI, XXI, XXII, XXIV, XXVIII, XXXII, XXXVI, XXXIX, XLIV, XLV, XLVII $X=Br$; IV, IX, XIV, XVIII, XXIII, XXVI, XXX, XXXIII, XXXVII, XL, XLII, XLVI $X=ClO_4$; XIX $X=BF_4$.

Кватернізація 4,4'-дипіридилу відбувається у дві стадії, до того ж спостерігається схильність до більш легкого утворення моносолей, а отримання продуктів діалкілювання ускладнено.

Виявлено кореляцію між легкістю проходження реакції кватернізації та електронною природою замісника в алквінному агенті. Алкілювання 4,4'-дипіридилу галогенпохідними з електронодонорними групами відбувається в одну стадію з високим виходом, тоді як проведення реакції з алквіними агентами, що містять електроноакцепторні замісники, потребувало зміни експериментальних умов синтезу. В останньому випадку необхідним є використання каталітичної кількості диметилформамиду та дотримання температурного режиму, оскільки при температурі нижче 100°C утворюються виключно моносолі, а тривале нагрівання призводить до утворення побічних ілідів дипіридилію та продуктів реакції розкриття піридинових кілець. Кватернізація фенілоксазоліпіридилу відбувається з високим виходом незалежно від електронної природи замісника в алквінному агенті. При вивченні продуктів алкілювання 4,4'-дипіридилу галогенпохідними з карбоксильними групами виявлено, що разом з кватернізацією може мати місце декарбоксилювання, що дозволило запропонувати новий метод синтезу алкілпохідних солей 4,4'-дипіридилу (§ 2.1).

Арілпохідні солі (§ 2.2) отримано реакцією рециклізації з ароматичними амінами:



XLIX-LI R=H; LII-LV R=OCH₃; LVI,LVII R=OH; LVIII R=Br; LIX R=COOCH₃; LX,LXI R=COOH; LXII-LXV R=CN; LII X=Cl; XLVIII, XLIX,LIII,LIV,LVI,LVIII-LX,LXII X=Br; L,LXIII X=I; LI,LV,LVII,LXI, LXIV X=ClO₄; LXV X=BF₄.

Реакція рециклізації визначається, в першу чергу, електронною природою замісника в п-положенні ароматичного аміну. При наявності електронодонорних груп реакцію проводять за кімнатної температури та стехіомет-

на електронної густина з протію супроводжується її подальшим перероз-

ричної кількості реагентів. Введення електроноакцепторних замісників, які знижують основність відповідного аміну, зменшує їхню нуклеофільність, внаслідок чого реакцію можна провести тільки при тривалому нагріванні з надлишком аміну і каталітичним додаванням піридину або піпіридину.

Підтвердження складу та встановлення будови продуктів здійснювали за даними елементного аналізу та комплексним дослідженням фізико-хімічними методами: ІЧ, УФ, ЕПР спектроскопії. Для 8 базових сполук отримано монокристали і проведено їх повний рентгеноструктурний аналіз.

Отримані сполуки є гетероароматичними електролітами, які в залежності від концентрації та іонізуючої здатності розчинника можуть знаходитися у розчинах у вигляді різних іонних форм. Для зрозуміння механізмів реакцій, які ідуть за участю віологенів, необхідно мати кількісні характеристики рівноваг, що мають місце в розчинах. В літературі відсутні дані з міжіонної асоціації солей дипіридилієвого ряду. Нами вперше отримано константи міжіонної асоціації для алкіл- та арілпохідних солей, що відрізняються природою протиіону та характером замісника при атомі азоту в етанолі та ацетонітрилі (§ 2.3). В цих розчинниках отримані сполуки є слабкими електролітами (табл.1). В ацетонітрилі, який має більше значення діелектричної сталої відносно етанолу, константи міжіонної асоціації на порядок вищі.

Було проведено оцінку відносних змін міжіонної асоціації в залежності від варіацій в структурі. При подовженні алкільного ланцюга значення констант міжіонної асоціації зменшуються, що пов'язано з екрануванням позитивного заряду на дипіридилієвому фрагменті довгим алкільним радикалом. Заміна алкільного замісника на фенільний призводить до збільшення міжіонної асоціації, що можна пов'язати зі зменшенням рухливості іонів. В ряді Cl, Br, I, ClO₄ міжіонна асоціація падає, що є закономірним, оскільки в цій послідовності збільшуються ван-дер-ваальсові радіуси іонів, а асоціація, в першу чергу, визначається електростатичною взаємодією, яка зменшується при збільшенні відстані між іонами.

Дикатіон дипіридилію є ефективним акцептором електрону, тому при його взаємодіях з протиіоном значний внесок належить взаємодії з перенесенням заряду. В електронному спектрі є довгохвильове поглинання, яке відповідає утворенню КПЗ (§ 2.4).

При переході від розчинів до кристалічного стану відбувається батохромне зміщення полоси перенесення заряду, що свідчить про посилення взаємодій донорно-акцепторного типу.

поділом по усьому дипіридилієвому фрагменті, що повинно призводити до зплоснення дикатіону, незважаючи на невідповідність такої конформації. Рентгеноструктурні дослідження сполук з перенесенням заряду (XIII, XVII, XXV, XXVIII-XXIX, XXXI) повністю підтвердили це припущення, кут між площинами піридинових кілець $\varphi=0^\circ$.

У випадку, коли немає взаємодії з перенесенням заряду, дикатіон дипіридилію має скручену конформацію. Зокрема, для сполуки XVIII, яка відрізняється від XVII лише природою протиіону, $\varphi=40,7^\circ$ (Рис.1).

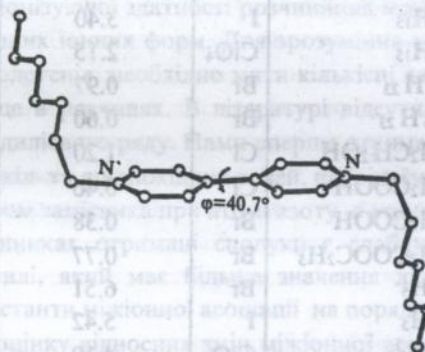


Рис.1 Загальний вигляд дикатіону N,N'-дигептил-4,4'-дипіридилію сполуки XVIII.

Через низьку електрондонорну здатність перхлорат-іон не здатний до утворення КПЗ з дикатіоном дипіридилію, вплив електронних ефектів незначний, і дикатіони приймають скручену конформацію, що відповідає їх мінімальній конформаційній енергії. Окрім того ступінь перенесення заряду взаємопов'язаний не тільки з конформацією молекул, а й з характером їх упакування. У цьому зв'язку справді унікальною є сполука XIII. В літературі відзначається, що в кристалічному стані в електронних спектрах є довгохвильове поглинання, що свідчить про утворення КПЗ, але в різних джерелах значення максимумів полоси перенесення заряду істотно відрізняються між собою. Нами вперше встановлено, що сполука XIII існує у вигляді 3-х модифікацій. Було виділено 3 (α , β , γ) модифікації, які відрізняються між собою кольором і ступенем перенесення заряду, та проведено їх повний рентгеноструктурний аналіз. Встановлено, що всі 3 модифікації характеризуються пласкою будо-

вою диніридилієвого фрагменту (Рис.2,3), що підтверджує висловлене раніше припущення, що наявність взаємодій з перенесенням заряду призводить до зплотнення дикатіонів.

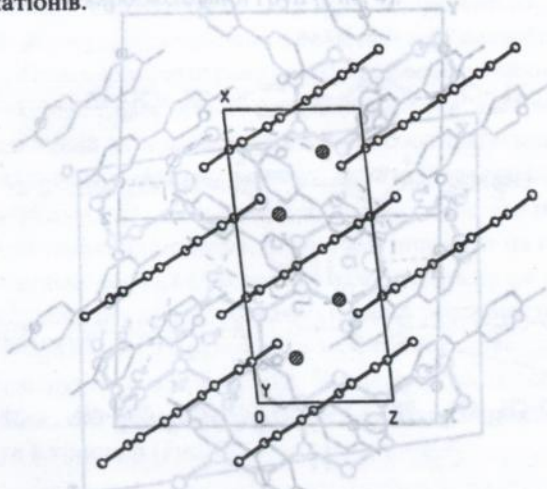


Рис.2 Стопчне упакування молекул в кристалі β -модифікації N,N'-диметил-4,4'-дипіридилій дийодиду (XIII) в проєкції на площину (xz). Стопки розташовані вздовж осі z(с).

Для α -модифікації спостерігається подібне стопчне розташування молекул вздовж осі x(a). В α - і β -модифікаціях ступінь перенесення заряду близький і характер розташування молекул подібний, тоді як γ -модифікація істотно відрізняється як за ступенем перенесення заряду, так і за характером упакування (Рис. 2,3). Оскільки це поліморфні модифікації однієї сполуки, то різниця в ефективності взаємодій з перенесенням заряду полягає в способі упакування молекул. В α - і β -модифікаціях дикатіони зсунені один відносно одного приблизно на 1/2 диніридилієвого фрагменту, і в цьому випадку відбувається перекривання лише по одному піридиновому кільцю. В γ -модифікації сусідні молекули утворюють димери (Рис.3), внаслідок чого має місце більш значне перекривання диніридилієвих фрагментів, що призводить до підвищення ефективної концентрації позитивного заряду і супроводжується збільшенням акцепторної здатності дикатіону диніридилію, і, як наслідок цього, в γ -модифікації спостерігається максимальне перенесення заряду.

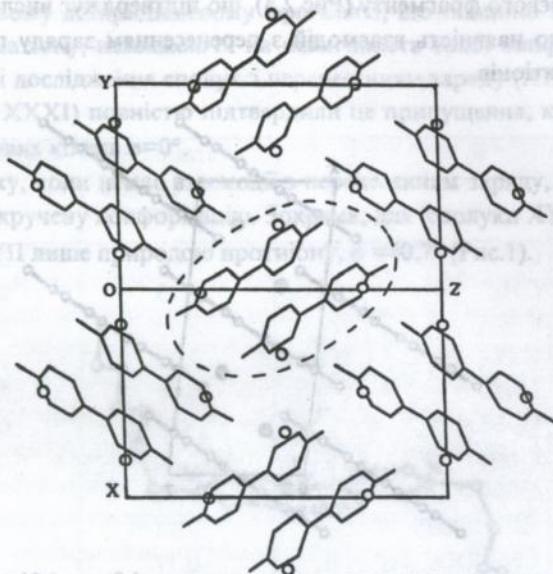


Рис.3 Димерне упакування молекул в кристалі γ -модифікації N,N'-диметил-4,4'-дипіридилій дийодиду (XIII) в проекції вздовж діагоналі [110]. Центральний димер обведено штриховою лінією.

Цей ефект подібний підвищенню акцепторної здатності полімерних віологенів відносно мономерів за рахунок локальної концентрації дикатіонів в полімерах.

Наявність в основному стані перенесення заряду є необхідною умовою для появи фотохромних властивостей, дослідженню яких присвячено §3.2. Як очікувалося, фотохромні властивості в кристалах притаманні солям, що містять OH-, COOH- та COOR-групи (сполуки V, VII, X, XXV, XXVII, XXVIII, XXXI, XXXIV, XXXV). Неопромінені кристали поглинають в УФ області, тоді як під дією УФ світла з'являється характерне для катіон-радикалів віологенів голубе забарвлення. Присутність катіон-радикалів підтверджено ЕПР спектроскопією та отриманням спектру відображення.

Для доказу необхідності утворення КПЗ для появи фотохромізму, синтезовано сполуки XXVI, XXX, XXXVII, які містять ті ж самі функціональні групи, що і вищезазначені солі, але з перхлоратами як протиіонами. В цьому випадку немає взаємодій з перенесенням заряду і відсутні фотохромні властивості.

Рентгеноструктурні дослідження фотохромних сполук XXV, XXVII-XXIX, XXXI виявили характер водневого зв'язку між протиіоном та воднем гідроксильної та карбоксильної груп (Рис. 4).

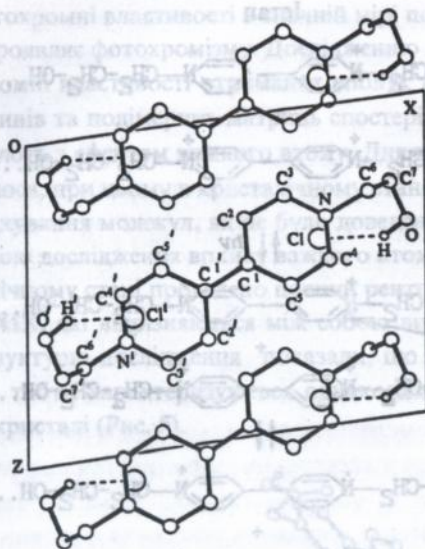


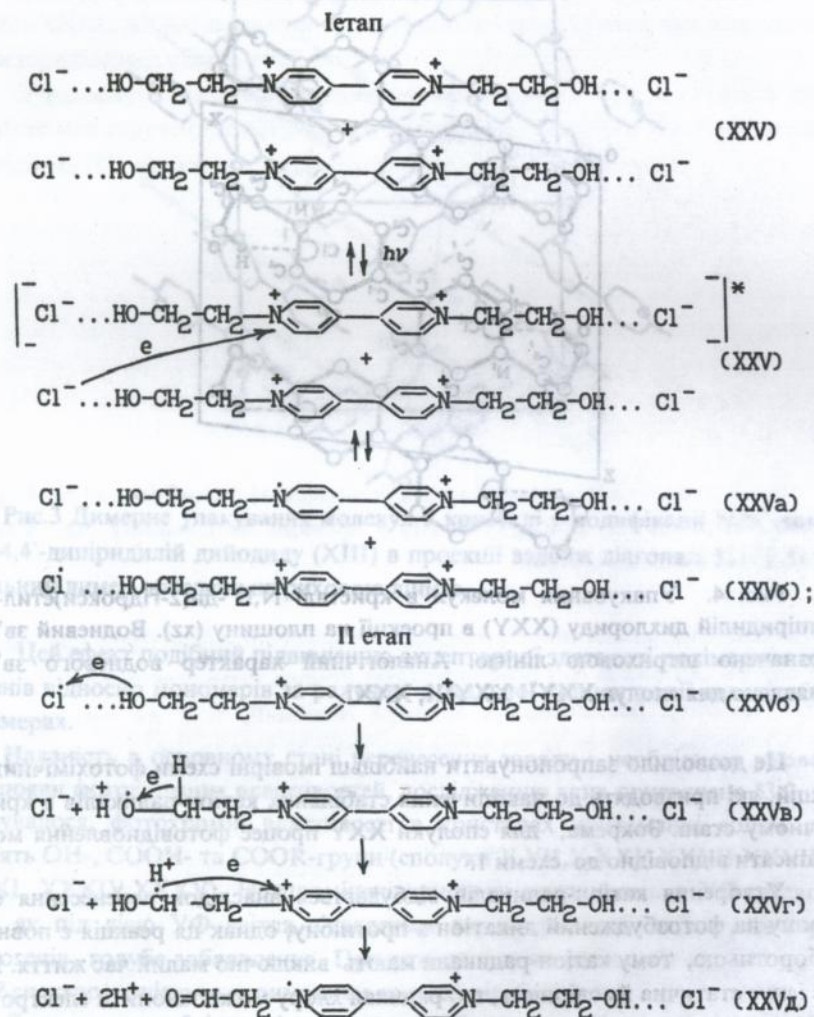
Рис. 4. Упакування молекул в кристалі N,N'-ди(2-гідрокси)етил-4,4'-дипіридилій дихлориду (XXV) в проекції на площину (xz). Водневий зв'язок позначено штриховою лінією. Аналогічний характер водневого зв'язку виявлено для сполук XXVII, XXVIII, XXXI.

Це дозволило запропонувати найбільш імовірні схеми фотохімічних реакцій, які призводять до накопичення стабільних катіон-радикалів в кристалічному стані. Зокрема, для сполуки XXV процес фотовідновлення можна записати відповідно до схеми 1.

Утворення катіон-радикалів відбувається внаслідок перенесення електрону на фотозбуджений дикатіон з протиіону, однак ця реакція є повністю оборотною, тому катіон-радикали мають виключно малий час життя. Проте існує статична ймовірність, що радикал хлору може захопити електрон від ОН-групи, з якою він утворює Н-зв'язок (Рис.4). Можливість такої реакції запобігає рекомбінації радикала хлору з катіон-радикалом віологену, що підвищує стабільність останнього. Для підтвердження запропонованої схеми

виміряно ІЧ спектр опромієних кристалів ХХУ, в якому з'являється характерне коливання $\nu_{\text{CO}}=1724\text{см}^{-1}$.

Схема 1



Таким чином для появи фотохромних властивостей в кристалічному стані необхідна наявність функціональних груп, які беруть безпосередню

участь у темнових реакціях, та здатність солей утворювати КПЗ. Однак існує ціла група сполук (XXVII–XXIX), яка задовольняє цим вимогам, але, в той же час, хлороподібна сіль XXVII має високу світлочутливість, у солі з бромідіоном XXVIII фотохромні властивості в значній мірі послаблені, а йодподібне XXIX зовсім не проявляє фотохромізму. Дослідженню впливу характеру протиіону на фотохромні властивості отриманих сполук дипіридилію присвячено §3.3. Для розчинів та полімерних матриць спостерігається характер впливу аніонів пов'язують з ефектом важкого атому. Для кристалів таких досліджень не проводилося, при цьому в кристалічному стані велике значення може мати характер пакування молекул, як це було доведено на прикладі сполуки XIII (§ 3.3). З метою дослідження впливу важкого атому на фотохромні властивості у кристалічному стані проведено повний рентгеноструктурний аналіз сполук XXVII–XXIX, які відрізняються між собою лише характером протиіону. Рентгеноструктурні дослідження показали, що ці сполуки є повністю ізоструктурними, тобто характеризуються однаковим характером розташування молекул в кристалі (Рис. 5).

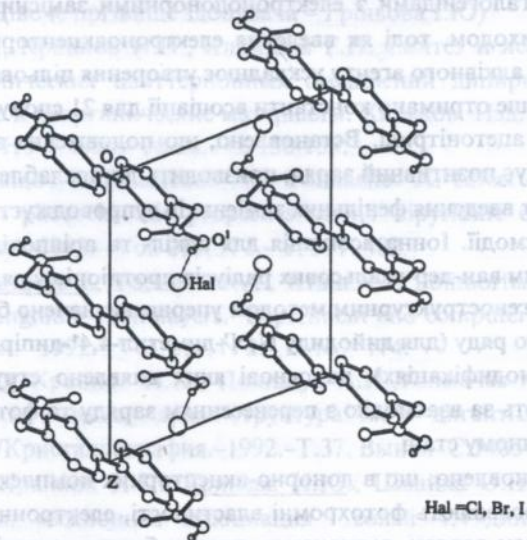


Рис.5 Упакування молекул в кристалах сполук дихлориду, дибромиду, дійодиду N,N'-ди(2-карбоксі)метил-4,4'-дипіридилію (XXVII–XXIX) в проекції на площину (xz). Водневий зв'язок позначено пунктиром.

Оскільки вони мають ще й однакові замісники, то світочутливість цих солей визначається виключно ефектом важкого атому, який у випадку сполуки XXIX призводить до повної втрати фотохромних властивостей.

У четвертому розділі приведено методики синтезу основних цільових продуктів, а також описано засоби та умови дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

ВИСНОВКИ

1. Відпрацьовано методику синтезу алкілпохідних четвертинних солей в реакції кватернізації 4,4'-дипіридилу та арілпохідних в рециклізації з ароматичними амінами в залежності від електронної природи замісників. Синтезовано систематичні ряди четвертинних солей 4,4'-дипіридилу (65 сполук, у тому числі 32 неописані в літературі).

2. Запропоновано одностадійний метод синтезу діалкілдипіридилій дигалогенідів, який базується на кватернізації 4,4'-дипіридилу α -галогенкарбонowymi кислотами, що супроводжується реакцією декарбоксілювання. Встановлено, що реакція симетричної та несиметричної кватернізації 4,4'-дипіридилу алкілгалогенідами з електронодонорними замісниками відбувається з високим виходом, тоді як введення електроноакцепторних груп в α - та β -положення алкільного агенту ускладнює утворення цільових продуктів.

3. Вперше отримано константи асоціації для 21 сполуки 4,4'-дипіридилу в етанолі та ацетонітрилі. Встановлено, що подовження алкільного ланцюга, який екранує позитивний заряд, призводить до послаблення міжіонної асоціації, тоді як введення фенільних замісників супроводжується посиленням міжіонної взаємодії. Іонна асоціація для алкіл- та арілпохідних зменшується зі збільшенням ван-дер-ваальсових радіусів протиіонів у ряді $Cl > Br > I > ClO_4$.

4. Рентгеноструктурним методом уперше визначено будову 8 сполук дипіридилієвого ряду (для дийодиду N,N'-диметил-4,4'-дипіридилію в трьох поліморфних модифікаціях), на основі яких виявлено структурні аспекти, які відповідають за взаємодію з перенесенням заряду та фотохромні властивості у кристалічному стані.

5. Встановлено, що в донорно-акцепторних комплексах, у тому числі і в тих, що проявляють фотохромні властивості, електронні ефекти, пов'язані з перенесенням заряду, визначають пласку будову дикатіонів дипіридилію, а відсутність такої взаємодії призводить до скрученої конформації дикатіонів.

6. Виявлено три (α , β , γ) поліморфні модифікації дийодиду N,N'-диметил-4,4'-дипіридилію з відмінним ступенем перенесення заряду, що залежить від

ефективності перекивання π -орбіталей дикатионів. Показано, що максимальне перенесення заряду, яке спостерігається в γ -модифікації, пов'язане з димерним упакуванням молекул, де за рахунок найбільш ефективної міжмолекулярної π - π^* -взаємодії відбувається концентрація позитивного заряду, що зумовлює збільшення акцепторної здатності дикатионів в γ -кристалах у порівнянні з α - і β -модифікаціями.

Встановлено, що у ряді досліджених солей дипіридилу фотохромізм спостерігається для сполук, які характеризуються перенесенням заряду в основному стані та містять хлорид-іони. Наявність більш важких аніонів Br^- , I^- пригнічує фотохромізм в кристалах через ефект гасіння збудженого стану дикатиону віологена протиіонами. Отримано ефективні фотохромні солі дипіридилевого ряду, в яких зміна забарвлення у кристалічному стані під дією УФ світла зумовлено утворенням у присутності атмосферного кисню мономерних форм катіон-радикалів з великим часом життя.

Основний зміст дисертації викладено в працях:

(Дівоче прізвище здобувача – Гриньова І.Ю.)

1. Гринева І.Ю., Крайнов І.П., Климиша Г.П. Синтез и исследование амфифильных органических цвиттерионных соединений дипиридилевого ряда. // Органические и неорганические материалы. Харьков: Изд. Института монокристаллов НАНУ. - 1990. - № 26. - С. 136-139.

2. Grineva I., Krainov I., Polishchuk A., Tolmachev A. Effect of the solid phase structure upon photochromic properties of 4,4'-bipyridine derivatives. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 1992. - Vol. 211, N 5. - P. 397- 402.

3. Tkachev V., Grineva I., Tolmachev A., Krainov I. Polimorfism of some diphilic molecules Langmuir monolayers. Experiment and computer modeling. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 1992. - Vol. 211, N 2. - P. 169- 174.

4. Гринева І.Ю., Крайнов І.П., Полищук А.П., Толмачев А.В., Ткачев В.А. Кристаллическая и молекулярная структура N, N'-дигептил-4,4'-дипиридилей дийодида. // Кристаллография. - 1992. - Т. 37, Вып. 6. - С. 1485-1490.

5. Ковач Н.А., Крайнов І.П., Гринева І.Ю., Швайка О.П. Ароматические электролиты: межмолекулярная ассоциация солей 4,4'-дипиридила. // ЖОРХ. - 1996. - Т. 32, Вып. 4. - С. 625 - 628.

6. Полищук І.Ю., Гринева Л.Г., Полищук А.П., Чернега А.Н. Ионные донорно-акцепторные комплексы. Влияние электронодонорных свойств анионов на структуру дикатионов 4,4'-дипиридила. // ЖОХ. - 1996. - Т. 66, Вып. 9. - С. 1530 - 1536.

7. Гринева И.Ю. Продукты реакции кватернизации 4,4'-дипиридила с алифатическими галогенпроизводными, содержащими донорные и акцепторные заместители. // Тезисы конф. "Получение и исследование монокристаллов, скинтилляционных материалов и особо чистых химических веществ". - Харьков. - 1988. - С. 35.

8. Гринева И.Ю., Крайнов И.П., Крамаренко С.Ф., Климиша Г.П. Исследование фотохимических свойств четвертичных солей оксазолпиридила и 4,4'-дипиридила. // Тезисы VI Всесоюз. Совец. по фотохимии. - Новосибирск. - 1989. - С. 262.

9. Гринева И.Ю., Цыгулева О.М., Крамаренко С.Ф. Интерпретация спектрально-люминесцентных характеристик четвертичных солей бипиридила. // Тезисы VI Всесоюз. конф. «Органические люминофоры и их применение в народном хозяйстве». - Харьков. - 1990. - С. 64.

10. Гринева И.Ю., Крайнов И.П. Изучение реакции одноэлектронного фотохимического восстановления четвертичных солей бипиридила // Тезисы Всесоюз. семинара "Современные методы аттестации методик выполнения измерений". - Харьков. - 1990. С. 30.

11. Tkachev V., Grineva I., Tolmachev A., Krainov I. Polymorphism of some diphilic molecules Langmuir monolayers. // Summer Europ. Liq. Cryst. Conf. - Vilnius. - 1991. - P. 113.

12. Гринева И.Ю., Полищук А.П., Крайнов И.П. Особенности молекулярного и кристаллического строения производных 4,4'-бипиридила, обладающих фотохромными свойствами. // Тезисы VI Всесоюз. Совец. по органической кристаллохимии. - Киев. - 1991. С. 56.

13. Grineva I., Krainov I., Tolmachev V. Effect of the solid phase structure upon photochromic properties of 4,4'-bipyridine derivatives // X-th Intern. Conf. on the Chem. of the Org. Solid Stat., USA, Indiana. - 1991. - PC 27.

14. Гринева И.Ю., Полищук А.П., Цыгулева О.М., Крайнов И.П. Структурные аспекты фотохромных превращений в кристаллических солях 4,4'-дипиридила. // Тезисы IX Всесоюз. семинара "Структура и динамика молекулярных систем". - Черногоровка. - 1992. - С. 50.

15. Гринева И.Ю., Полищук А.П., Ткачев В.А., Толмачев А.В., Крайнов И.П. Фотовосстановление четвертичных солей 4,4'-дипиридила в кристаллическом состоянии. // Тезисы Межд. конф. по фотохимии. - Киев. - 1992. - С. 65.

16. Grineva I.Yu., Tsuguleva O.M., Krainov I.P. Interpretation of spectral - luminescent characteristics of dipiridylium quaternary salts. // XI Canadian Symposium of Theoretical Chemistry. - 1992. - P. 13.

10 Поліщук І.Ю. Синтез, структура та фізико-хімічні властивості алкіл- та арилпохідних четвертинних солей 4,4'-дипіридилу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03. – органічна хімія. – Харківський державний університет, Харків, 1997.

75 Дисертацію присвячено синтезу нових фотохромних четвертинних солей дипіридилієвого ряду та дослідженню просторової будови їх молекул методом рентгеноструктурного аналізу. В дисертації встановлено взаємозв'язок між явищем перенесення заряду та будовою віологенів. Вперше доведено, що ефективність перенесення заряду залежить від характеру упорядкування молекул в кристалах, а наявність взаємодії донорно-акцепторного типу призводить до зплоснення дикатиону дипіридилію. Поява фотохромних властивостей пов'язана з формуванням комплексу з перенесенням заряду в основному стані. Досліджено вплив ефекту важкого атому в кристалах на фотохромізм солей 4,4'-дипіридилу.

Ключові слова: четвертинні солі, 4,4'-дипіридил, віологен, перенесення заряду, фотохромні властивості, кристалічний стан, просторова будова, модифікація.

Полищук И.Ю. Синтез, структура и физико-химические свойства алкил- и арилзамещенных четвертичных солей 4,4'-дипиридила. – Рукопись.

Диссертация представлена на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03. – органическая химия. – Харьковский государственный университет, Харьков, 1997.

Диссертация посвящена синтезу новых фотохромных четвертичных солей дипиридилиевого ряда и исследованию пространственного строения их молекул методом рентгеноструктурного анализа. В диссертации установлена взаимосвязь между явлением переноса заряда и строением виологенов. Впервые доказано, что эффективность переноса заряда зависит от характера упорядочения молекул в кристаллах, а наличие взаимодействия донорно-акцепторного типа, в свою очередь, приводит к уплощению дикатиона дипиридила. Появление фотохромных свойств связано с образованием комплекса с переносом заряда в основном состоянии. Исследовано влияние эффекта тяжелого атома в кристаллах на фотохромизм солей 4,4'-дипиридила.

Ключевые слова: четвертичные соли, 4,4'-дипиридил, виологен, перенос заряда, фотохромные свойства, кристаллическое состояние, пространственное строение, модификация.

Polishchuk I.Yu. Synthesis, structure and physical-chemical properties of aryl- and alkyl derivatives. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree by speciality 02.00.03 – organic chemistry. – Kharkov State University, Kharkov, 1997.

The dissertation is devoted to synthesis of new photochromic quaternary dipyrیدیlium salts and to study their space structure by X-ray analysis. It is ascertained the correlation between the charge-transfer phenomenon and the structure of viologens. First it has been proven that the charge-transfer efficiency depends of the character of molecule packing in the crystals, and the presence of the charge-transfer interactions leads to a plane structure of dipyrیدیlium dication. Appearance of photochromic properties is connected with formation of a charge-transfer complex in ground state. Effect of heavy atoms on the solid photochromism of dipyrیدیlium salts had been investigated.

Key words: quaternary salts, 4,4'-dipyridyl, viologen, charge transfer, photochromic properties, crystal state, space structure, modification.

Відповідальний за випуск Крайнов І.П.

Підписано до друку 30.09.97. Формат 60х84 1/16. Папір офсетний.
Офсетний друк. Ум.друк.арк.1,16. Тираж 100прим. Зам.673а.

Міннауки України, 252030, Київ 30, б-р Т.Шевченка,16.

ДВПП Міннауки України, 252171, вул.Горького,180.

434351

434351

AB 38.640
AB 38.640