

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота
Погудіної Катерини Євгеніївни

**Електро- та фотоелектрофізичні властивості нових плівкових фотопровідних
полімерних композицій на основі органічних барвників йонного типу**

на здобуття освітнього ступеня «магістр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Хімія природних сполук»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
доц. Студзинський С. Л.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І. О.

“ ____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

Вступ.....	3
Розділ 1. Літературний огляд.....	4
1.1. Йонні σ -комплекси ароматичних сполук – сучасні сфери застосувань.....	4
1.2. Можливості використання аніонних сігма-комплексів в молекулярній фотоніці.....	7
1.3. Особливості структури, відносна стабільність та основні фізико-хімічні властивості аніонних σ -комплексів. Аніонні σ -комплекси (низькомолекулярних) полінітропохідних ароматичних сполук – комплекси Джексона-Мейзенгеймера та σ -комплекси Яновського.....	10
1.4. Полімерні системи, що містять в своїй структурі фрагменти аніонних σ -комплексів ароматичних полі(ди- та три)нітропохідних.....	20
1.5. Фотохромні біполярні σ -комплекси спіробудови, як фотоперемикачі та мультифункціональні фоточутливі системи на їх основі.....	24
Розділ 2. Експериментальна частина.....	31
Розділ 3. Обговорення результатів.....	36
Висновки.....	43
Список використаної літератури.....	44
Додаток.....	46

Вступ

Робота присвячена створенню та дослідженню фоточутливих напівпровідникових полімерних плівкових композицій для запису оптичної інформації та молекулярної фотоніки, що містять у своїй будові фотохромні хромофори на основі стабільних аніонних σ -комплексів, зокрема похідних полінітроаренів, та оптимізації їх оптичних, фотоелектричних та інформаційних властивостей.

Розділ 1. Літературний огляд

1.1. Йонні сігма-комплекси ароматичних сполук – сучасні сфери застосувань

Спектроскопічні (ультрафіолетові видимі, ІЧ, ЯМР) властивості σ -комплексів були широко вивчені, але поведінка їх флуоресценції не враховувалась. Тому з огляду на схожість цих комплексів з полінітрофеніл-гаптенами, що використовуються в багатьох імунохімічних дослідженнях, було вирішено дослідити можливість використання цих комплексів як флуоресцентних біофізичних зондових молекул.

Фарнемом та ін. у 1974 році було представлено перші спостереження за флуоресценцією комплексу Мейзенгеймера.

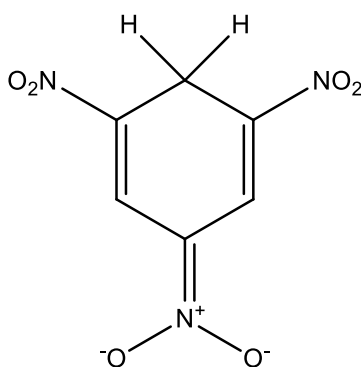


Рис. 1.1.1 Аніон 1,1'-дигідро-2,4,6-тринітроциклогексадієнату

Було визначено, що аніон 1,1'-дигідро-2,4,6-тринітроциклогексадієнату (рис.1.1.1) флуоресцирує в ацетонітрилі з емісійним максимумом приблизно 670 нм. Квантова ефективність, яку через інструментальні обмеження слід вважати лише оціночною, становить близько 0,09, вимірний час життя становить $1,8 \pm 0,4$ нс, радіаційний час життя близько 20 нс. У воді емісійний максимум зміщується до червоного (рис.1.1.2), а інтенсивність значно зменшується в порівнянні з інтенсивністю в ацетонітрилі. Однак за наявності надлишку сироваткового альбуміну людини (САЛ) емісійний спектр (рис.1.1.2) подібний до ацетонітрилу, хоча квантова ефективність дещо менша.

Добре відомо, що сироваткові альбуміни діють як неспецифічні зв'язуючі агенти для гідрофобних аніонів і, мабуть, зв'язування 1,1'-дигідро-2,4,6-тринітроциклогексадієнатного аніона з САЛ поміщає його в досить неводне середовище, бо його спектр випромінювання дуже нагадує той, що спостерігається в ацетонітрилі. Час життя

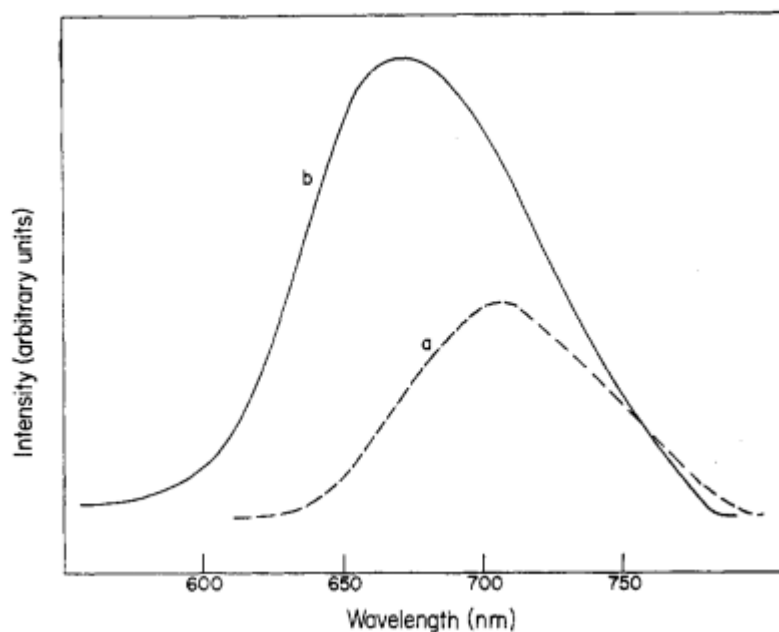


Рис. 1.1.2. Спектр випромінювання тетраметиламоній 1,1'-дигідро-2,4,6-тринітроциклогексадієнату (10^{-5} M): а - у фосфатному буфері (0.05 M, pH=6); b – у тому самому буфері з додаванням 10^{-4} M САЛ. Довжина хвилі збудження: 478 нм

цього аніону у неоксигенованих водних розчинах як з САЛ, так і без них був меншим, ніж в ацетонітрилі, ймовірно, близько 1 нс.

Теоретичні аспекти флуоресценції цієї сполуки досить цікаві. Загальне правило флуоресцентної спектроскопії стверджує, що більшість груп, що відбирають електрони, і, зокрема, нітрогруп, досить ефективно зменшують або усувають флуоресценцію в ароматичній сполуці. Не було виявлено флуоресценції у тринітробензолу (ТНБ), а також у інших споріднених сполук, таких як тринітротолуол (ТНТ). Слід, однак, зазначити, що 1,1'-дигідро-2,4,6-тринітроциклогексадієнат є неароматичним, і можлива значна делокалізація електронів у межах пентадієнатного аніонного фрагмента. Цей факт, разом із

спостереженням низько розташованих збуджених станів для молекули, може містити ключ до спостережуваної флуоресценції. Цілком ймовірно, що ці результати щодо 1,1'-дигідро-2,4,6-тринітроциклогексادیєнату, прототипу комплексу Мейзенгеймера, можуть бути узагальнені для інших споріднених видів.

Ці попередні дослідження показують, що існує можливість використання таких аніонів, як 1,1'-дигідро-2,4,6-тринітроциклогексادیєнат як флуоресцентних біофізичних зондових молекул. Порівняно з його флуоресценцією у водному розчині відносне збільшення інтенсивності в присутності САЛ є значним, але в абсолютних показниках виходи в цих системах досить низькі. Можливо, імуноглобуліни, специфічні для тринітрофенільної групи, будуть зв'язувати цей аніон в середовищах, які виключають воду ефективніше, ніж САЛ. Вважається, що витіснення зв'язаної води як з гаптенами, так і з імуноглобулінами відіграє вирішальну роль у реакції зв'язування антитіло-гаптен. Якщо це так, можливо, вихід флуоресценції, який спостерігається за цих останніх обставин, буде достатньо підвищений, щоб полегшити їх використання для фізичних досліджень або специфічних до тринітрофенілу антитіл у розчині.

Також було досліджено ще одне можливе застосування комплексів Мейзенгеймера, а саме у аналітичній хімії. Флуоресцентні властивості σ -комплексів можуть бути дуже корисним при аналізі на ТНТ. Хоча ТНТ сам по собі не флуоресцентний, його можна легко перетворити на комплекс Мейзенгеймера за реакцією з борогідридом або гідрополіборатними аніонами. Було виявлено, що ціаноборгідрид натрію може бути використаний для одержання натрієвої солі 1,1'-дигідро-2,4,6-тринітроциклогексادیєнату с ТНБ, і було припущено, що цей більш м'який відновник також може бути використаний для перетворення тротилу у флуоресцентний вид. Таким чином, має бути можливим виявлення невеликих кількостей (приблизно 10-100 мкг) та пов'язаних з ним похідних[1].

Тому у 2018 році колегами з Ірану було розроблено та виготовлено надселективний гібридний оптоелектрохімічний датчик на основі електрохімічного відновлення комплексу Мейзенгеймера в глибокому евтектичному розчиннику (ГЕР), модифікованому н-бутиламіном (нБА) для визначення тринітротолуолу (ТНТ). Тобто аміногрупи модифікованого ГЕР можуть утворювати комплекси Мейзенгеймера с ТНТ. Оптичні датчики на основі поглинання можуть бути використані для селективного контролю ТНТ при заданій видимій довжині хвилі. Також було показано, що електроосадження комплексу Мейзенгеймера покращує чутливість та селективність щодо тротилу[2].

1.2. Можливості використання аніонних сігма-комплексів в молекулярній фотоніці

Фотохромна сполука характеризується своєю здатністю зазнати оборотного перетворення між двома різними хімічними формами за різними спектрами поглинання у відповідь на світло відповідних довжин хвиль. Два ізомери відрізняються різними фізико-хімічними властивостями на додаток до спектральних змін, таких як показник заломлення та дипольний момент. Змін властивостей можна використовувати для фотонних пристроїв [3].

Флуоресцентні матеріали знаходять широке застосування в електролюмінесцентних дисплеях, фотохімії та хімічних датчиках. Дослідження люмінесценції є важливим способом виявлення властивості флуоресценції кристалічного матеріалу. Органічні тверді речовини, що містять ароматичне кільце з множинними спряженими подвійними зв'язками та високим ступенем резонансної стабільності, виявляли ефект флуоресценції. Збудження спектру реєстрували в діапазоні від 300 нм до 700 нм для зразка, збудженого при 227 нм. Сигнал випромінювання кристалічної сполуки завжди залежить від інтенсивності падаючого пучка та щільності збуджених фотоелектронів.

Так, наприклад, у своїх роботах С. Раві та співробітники досліджували оптичні властивості хінолін 3,5-динітробензоату (ХДНБ) (рис.1.2.1).

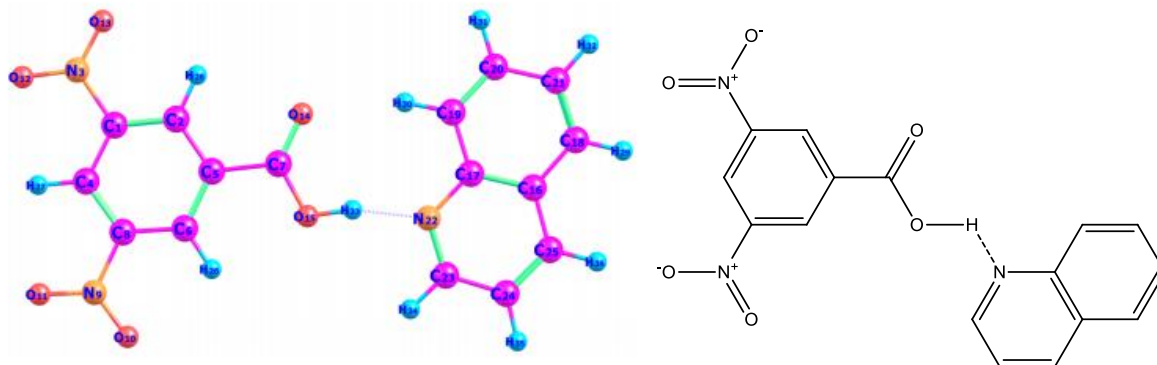


Рис. 1.2.1. Молекулярна структура ХДНБ

Коли кристал ХДНБ збуджували при випромінюванні 227 нм, спостерігався широкий пік випромінювання при 506 нм, що вказує на зелене випромінювання флуоресценції, як показано на рис.1.2.2.

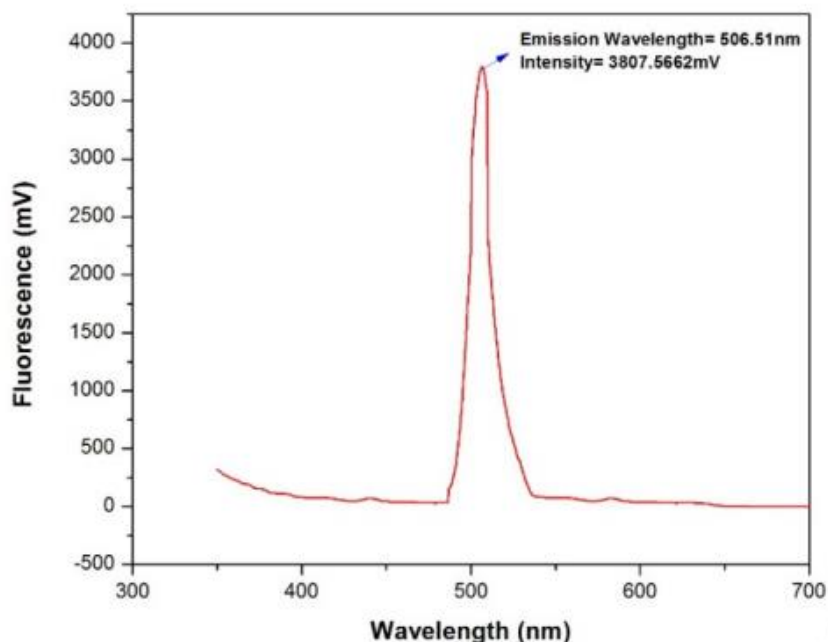


Рис.1.2.2. Спектр флуоресценції ХДНБ

Він чітко демонструє низьке поглинання УФ у видимій області, що призначається як бажана властивість для оптико-електронних пристроїв та

пристроїв з подвоєнням частоти. Цей сильний широкий викид фотолюмінесценції у сполуці підтверджує потенційний міжмолекулярний зв'язок водню між електроном, що сприяє NH-групі, та електронно-відтягуючою COOH-групою у складі сполуки. Отже, можна стверджувати, що матеріал ХДНБ може бути корисним кандидатом для виготовлення люмінесцентних та оптико-електронних пристроїв [4].

До того ж, електронну та атомну зонну структуру матеріалів можна добре пояснити на тлі забороненої енергетичної зони, що визначається як оптична електронна енергія забороненої зони. Вимірне поглинання (A) матеріалу ХДНБ за допомогою спектрального аналізу UV-Vis-NIR допомагає нам визначити енергію забороненої зони. Це включає оцінку коефіцієнта оптичного поглинання (α), який пов'язаний з поглинанням наступним чином

$$\alpha = \frac{(2.3036 * A)}{t} \quad (1.2.1)$$

Отже, пряму оптичну енергію ширини забороненої зони вирощеного комплексу ХДНБ можна отримати, використовуючи співвідношення Таука, що порівнює енергію фотона (E_g) та коефіцієнт поглинання (α) через рівняння

$$(\alpha h\nu)^2 = A * (h\nu - E_g) \quad (1.2.2)$$

Екстраполюючи лінійну частину графіка, побудовану між $(\alpha h\nu)^2$ і E_g (eV) до осі, де $(\alpha h\nu)^2 = 0$, можна спостерігати пряму електронну енергію ширини забороненої зони. Діаграма Таука комплексу ХДНБ була зображена на рис. 8, а енергія ширини зазору оцінена в 5,96 eV. Ширша енергія ширини забороненої зони свідчить про широку оптичну прозорість кристала, що, здається, є важливим критерієм його використання в процесі подвоєння частоти [4].

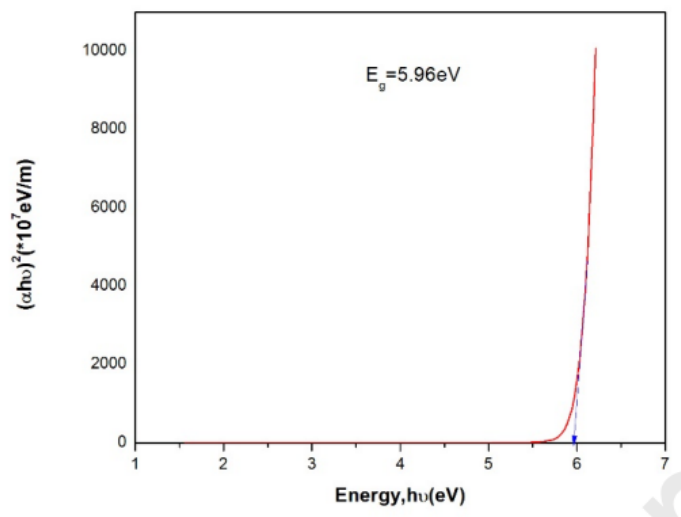


Рис.1.2.3. Діаграма Таука для визначення оптичної ширини забороненої зони комплексу ХДНБ

1.3. Особливості структури, відносна стабільність та основні фізико-хімічні властивості аніонних σ -комплексів. Аніонні σ -комплекси (низькомолекулярних) полінітропохідних ароматичних сполук – комплекси Джексона-Мейзенгеймера та σ -комплекси Яновського.

Взаємодія електронодефіцитних ароматичних речовин з нуклеофілами захоплює хіміків з кінця 19 століття. Цей інтерес був викликаний, зокрема, інтенсивно забарвленими розчинами, які іноді спостерігали в ході реакції нуклеофільного заміщення, що до того ж забезпечувало спосіб визначення ступеня та типу взаємодії.

Стало ясно, що може відбуватися кілька видів взаємодії, залежно від структури реагенту та середовища розчинника. Як правило, відбувається перенесення заряду від нуклеофілу до ароматичного кільця. Тип взаємодії характеризується ступенем такої передачі та способом її здійснення. Можуть утворюватися донорно-акцепторні (π) комплекси, у яких зв'язок досить слабкий іделокалізований. Більш сильна взаємодія може призвести до ковалентно зв'язаного комплексу. Повний перенос електрона призводить до іон-радикалів. Всі ці взаємодії можуть ускладнюватися одночасним або подальшим заміщенням ароматичного замісника.

Насправді аніонні σ -комплекси давно відомі хімікам. Ще в 1886 р. Яновський виявив, що обробка ацетонового розчину м-динітробензолу (м-ДНБ) спиртовим розчином лугу (рис.1.3.1) інтенсивне фіолетове забарвлення.

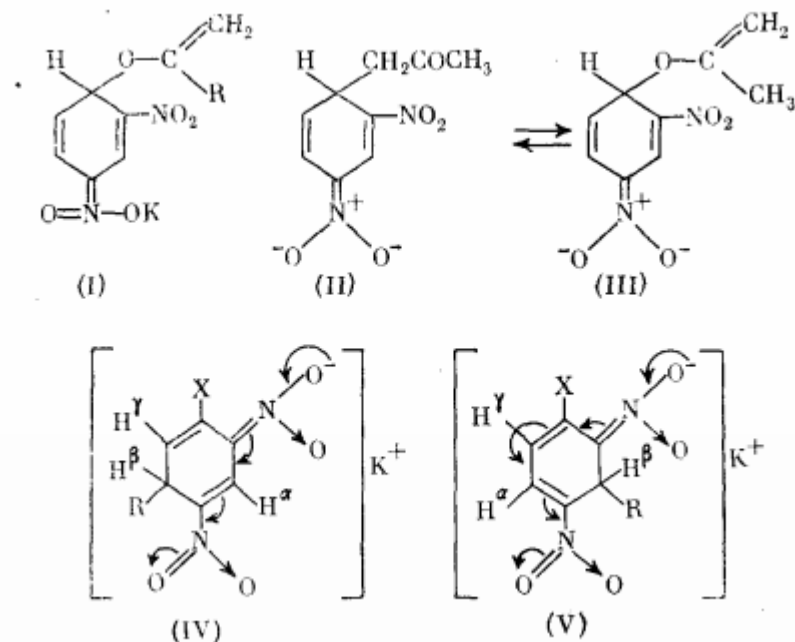


Рис.1.3.1. Механізм взаємодії спиртового розчину лугу з ацетоновим розчином м-динітробензолу

Пізніше було помічено, що той самий ефект є результатом дії лужних кетонів та альдегідів на м-ДНБ. У 1895 р. Лобрі де Брюїн виділив і проаналізував червону речовину, яка утворилася в результаті взаємодії метанолу 1,3,5-тринітробензолу (ТНБ) з еквімолярною кількістю КОН.[3]

У 1900 році Джексон і Гаццоло запропонували структуру хіноїдів (1) (рис.1.3.2) для кольорових аддуктів, утворених з пікрилових етерів та алкоксидів калію.

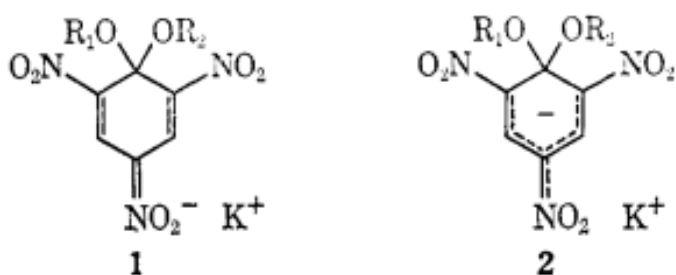


Рис.1.3.2.Адукти взаємодії пікриловихетерів з алкоксидом калію

Мейзенгеймер отримав суттєві докази утворення структури 1 ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$) (рис.1.3.2), виділивши той самий продукт із 2,4,6-тринітроанізола та етоксиду калію, а також із 2,4,6-тринітрофенолу та метоксиду калію. Встановлено, що такі комплекси приєднання адекватно описують аддукти, які утворюються з найрізноманітніших нуклеофілів та електронодефіцитних ароматичних речовин. Їх зазвичай називають комплексами Мейзенгеймера або Джексона-Мейзенгеймера. Визначення кристалічної структури остаточно встановило структуру таких комплексів, як 1 ($R_1 = R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$). Але в 70-х роках минулого сторіччя вчені відмовились від хімічної структури 1 на користь більш «сучасної» делокалізованої структури 2 (рис.1.3.2). Молекулярно-орбітальні розрахунки та визначення кристалічної структури вказують на те, що більша частина негативного заряду розташована на $-\text{NO}_2$ групі, що знаходиться у пара-положенні до sp^3 атома вуглецю. Отже, спочатку запропонована структура Джексона 1 є більш підходящою, ніж 2, де використовується форма хіноідів. Комплекси із замісниками, що відрізняються від $-\text{NO}_2$ групи, і знаходяться у пара-положенні до sp^3 атома вуглецю, будуть представлені у вигляді делокалізованих структур, аналогів 2 [5].

Гітіс та співробітники у своїй роботі 1974 року описують, що комплекси ацетону з 2,4-динітроанізолом та метил-2,4-динітробензоатом розкладаються повністю протягом декількох годин. Даний процес досліджували методом ЯМР-спектроскопії та було показано, що лінії поглинання ізомерів зникають із спектру ЯМР і з'являються смуги,

що відносяться до продуктів розпаду ($\sigma = 8,87$ та $\sigma = 8,59$, див. рис.1.3.3 б).

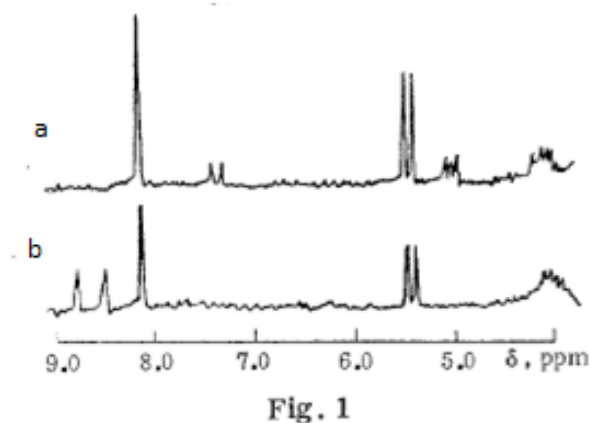


Рис.1.3.3. ЯМР-спектри розчинів ДМСО-д6 продуктів, виділених з реакції ацетону та КОН з: а) метиловий ефір 2,4-динітробензойної кислоти; б) те саме після 5 годин .

Всі ізомерні продукти додавання ацетону до 2,4-динітротіоціанобензолу зберігають смуги поглинання в спектрі ЯМР протягом десятків годин.

Зі збільшенням електронно-акцепторних властивостей замісників у субстраті полегшується атака нуклеофіла на вуглець у положенні 3 і підвищується стабільність утворених комплексів. Це, можливо, пояснює переважання комплексу III (рис.1.3.4) і наявність комплексу I у продукті, виділеному після додавання ацетону до 2,4-динітротіоціанобензолу.

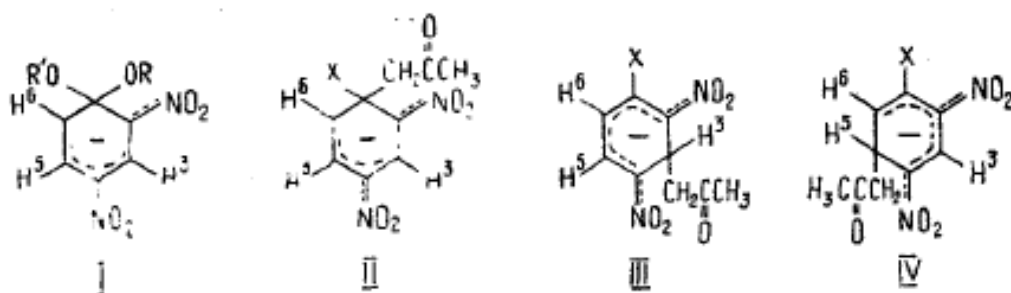


Рис.1.3.4. Ізомерні структури σ -комплексів 1-X-2,4-динітробензену

Основний розвиток структурної характеристики аніонних σ -комплексів відбувся в 1964 році після опису спектру ПМР структури 1 ($R_1=R_2=CH_3$) рис. 1.3.4. У поєднанні з даними видимої та інфрачервоної спектроскопії були доведені

структури різноманітних комплексів. Згодом кристалографічні дослідження підтвердили структури, що були встановлені спектроскопічними методами[6].

Так, наприклад, у 1964 році Р. Фостер, К. А. Файф та співробітники описали ПМР-спектр розчину 2,4-динітроанізола в диметилсульфоксиді, що після додавання метоксиду натрію дав оранжево-червоне забарвлення. Вони припустили, що продукт відповідає структурі II ($R = R' = -OMe$) (рис.1.3.5).

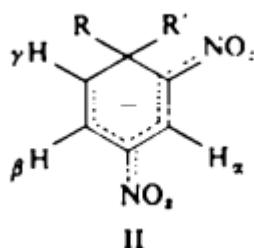


Рис.1.3.5. Структура σ -комплексу 2,4-динітроанізола

Спектри ПМР подібних продуктів мають близьку схожість між собою (Табл.1.3.1).

Таблиця 1.3.1. Дані ПМР-спектрів σ -комплексів з загальною формулою II (рис.2.3.5)

R	R'	Chemical shifts ($-\delta$) [*]			J(c/s)	
		H _{α}	H _{β}	H _{γ}	(H _{α} —H _{β})	(H _{β} —H _{γ})
—OCH ₂ CH ₃ O	—	8·5 ₁ (D) [*]	6·9 ₀ (DD) [*]	5·3 ₀ (D) [*]	3	10
—OMe	—OMe	8·6 ₀ (D)	7·2 ₀ (DD)	5·0 ₀ (D)	3	10
—OMe	—OEt	8·7 ₀ (D)	7·2 ₀ (DD)	5·1 (D)	3	10
—OEt	—OEt	8·6 ₀ (D)	7·1 ₀ (DD)	5·1 ₀ (D)	3	10

^{*} Multiplicities are denoted by D = doublet, T = triplet, Q = quartet, M = higher multiplicity than quartet, DD = doublet of doublets.

Типовий спектр показаний на рис.1.3.6 [7].

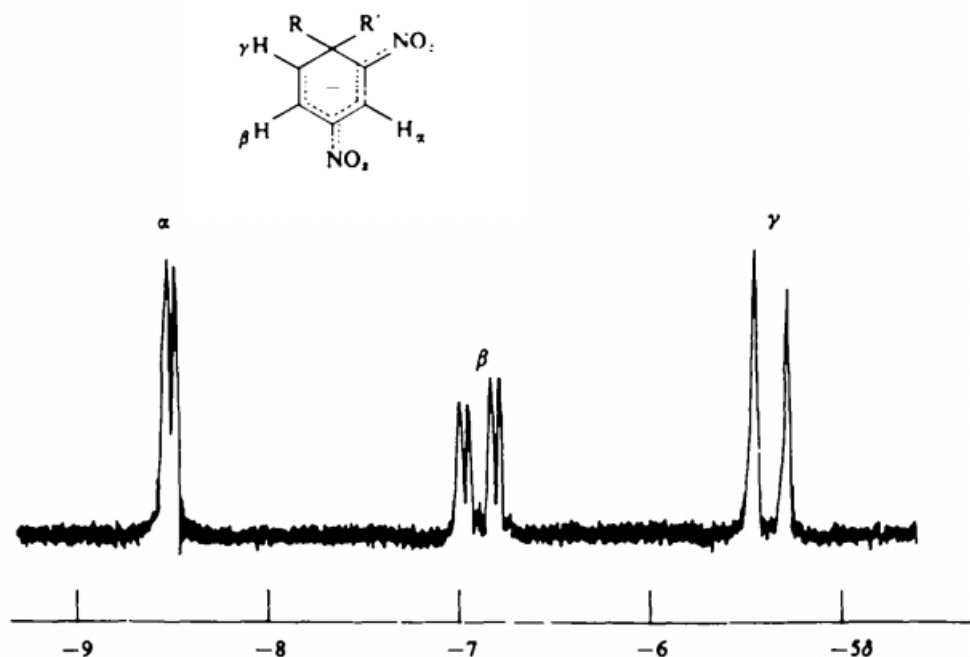


Рис.1.3.6. Частина спектру ПМР σ -комплексу, що показує поглинання протонів ароматичного кільця

Бронштейн та співробітники вивчали ЯМР-спектри ряду продуктів, виділених в результаті реакцій 1-X-2,4-динітробензолу [X=-CH(CH₃)₂;-C(CH₃)₃;-OCH₃;-CH₃;-COOCH₃;-SCN] з ацетоном і КОН у ДМСО-д6 та в дейтеро ацетоні. Ядерні спектри однакові в обох випадках і відрізняються лише через невеликі зсуви смуги поглинання через різницю між діаманітною сприйнятливостю розчинників. Спектри отримані в ЯМР-спектрометрі "Tesla-VS-487 A" на частоті 80 МГц. Хімічні зсуви вимірювали за шкалою δ за внутрішнім стандартом гексаметилдисілоксану.

У всіх випадках продуктами реакції є σ -комплекси, які залежно від донорно-акцепторних властивостей замісника та стеричних факторів розрізняють по точці приєднання нуклеофіла до кільця, по стабільності та відношенню ізомерів. Продукти, виділені з реакції алкілзаміщених 2,4-динітробензолів з ацетоном дають спектри ЯМР (рис.1.3.7), характерні для структури IV (рис.1.3.4): дублет ($J \sim 0.8-1.5$ Гц) в області 8.20-8.50 ppm відносно до протону H³, дублет ($J \sim 5,6-6,6$ Гц) в області 4,40-5,70 ppm від взаємодії протона H⁶ з H⁵ та мультиплет в

області 3,90-4,30 ppm завдяки спін-спіновій взаємодії протона H^5 з H^6 , H^3 та нееквівалентними метиленовими протонами залишку ацетону.

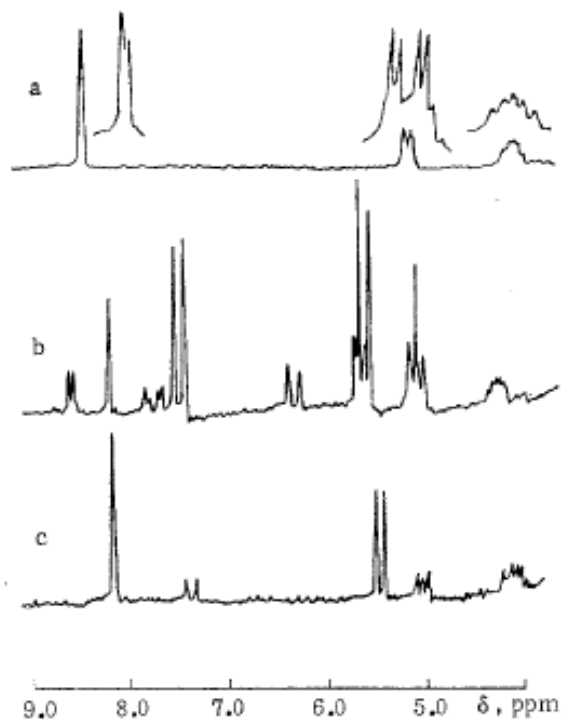


Рис.1.3.7. ЯМР-спектри розчинів ДМСО- d_6 продуктів, виділених з реакції ацетону та КОН з: а) 2,4-динітролуолом; б) 2,4-динітроціанобензол; с) метиловий естер 2,4-динітробензойної кислоти

ТАБЛИЦЯ 1.3.2. Хімічні зсуви та спін-спінові константи взаємодії кільцевих протонів ізольованих продуктів реакції 1-Х-2,4-динітробензолу з ацетоном та КОН у розчині в ДМСО- d_6

X	Isomer	$\delta(H^a)$	$\delta(H^b)$	$\delta(H^c)$	J, Hz	γ_{max}^a nm	
						in acetone	in DMSO
CH ₃	σ_5	8,40 d	3,93 m	5,45 dq	6,6	572	576
CH(CH ₃) ₂	σ_5	8,45 d	4,05 m	5,20 dd	6,0	567	575
C(CH ₃) ₃	σ_5	8,39 d	4,05 m	5,07 d	5,6	564	568
OCH ₃	$\sim 25\% \sigma_3$	5,07 t	7,42 d	5,07 d	8,5	630	634
	$\sim 75\% \sigma_5$	8,33 d	4,09 m	4,46 d	5,8	561	562
COOCH ₃	$\sim 30\% \sigma_3$	5,08 t	7,43 d	5,06 d	7,6	692	695
	$\sim 70\% \sigma_5$	8,21 d	4,14 m	5,50 d	5,6	564	567
SCN	$\sim 20\% \sigma_1$	8,50 d	7,75 dd	6,31 d	10,0	520	520
	$\sim 60\% \sigma_3$	5,08 t	7,49 d	5,60 d	7,8	664	668
	$\sim 20\% \sigma_5$	8,21 d	4,25 m	5,64 d	5,8	570	572

1) d-Doublet, t-triplet, m-multiplet, dd-doublet of doublets, dq-doublet of quadruplets.

У випадку метильних та ізопропілових замісників кожен компонент дублету Н⁶ розщеплюється через спіно-спінову взаємодію з метильною та метиновою групами на кватрет та дублет відповідно.

У спектрах ЯМР продуктів реакції 2,4-динітроанізола, метил-2,4-динітробензоату та 2,4-динітротіоціанобензолу з ацетоном сигнали спостерігаються поряд з лініями поглинання структури IV : дублет (J ~ 7,5 - 9 Гц) в районі 7,40-7,50 ppm, дублет з еквівалентною константою розщеплення в області 5,00-5,60 ppm, а триплет (J ~ 5 Гц) в діапазоні 5,05-5,10 ppm. Зв'язок між інтенсивностями та константами спіно-спінової взаємодії відповідає протонам Н⁵, Н⁶ та Н³ у структурі III.

У протонному спектрі продукту реакції 2,4-динітротіоціанобензолу з ацетоном, окрім ліній поглинання, що відносяться до структур III та IV спостерігається дублет (J₂ = 3,1 Гц) при δ = 8,50 ppm, дублет дублетів (J₁ = 10,0 Гц, J₂ = 3,1 Гц) при δ = 7,75 ppm, а дублет (J₁ = 10,0 Гц) при δ = 6,31 ppm. Порівняння інтегральних інтенсивностей в спектрі ЯМР продукту реакції між 2,4-динітротіоціанобензолом та ацетоном свідчить про те, що переважає структура III (рис.1.3.4) [6].

Точне визначення геометричних параметрів комплексів Мейзенгеймера є важким завданням. Низька стабільність цих сполук істотно ускладнює дослідження їх будови методом рентгеноструктурного аналізу (РСА). Було досліджено будову спіропідкільних аніонних σ -комплексів 2,4,6-тринітробензолу. Прецизійне низькотемпературне рентгеноструктурне дослідження сполуки 1 (рис.1.3.8, табл. 1.3.3)

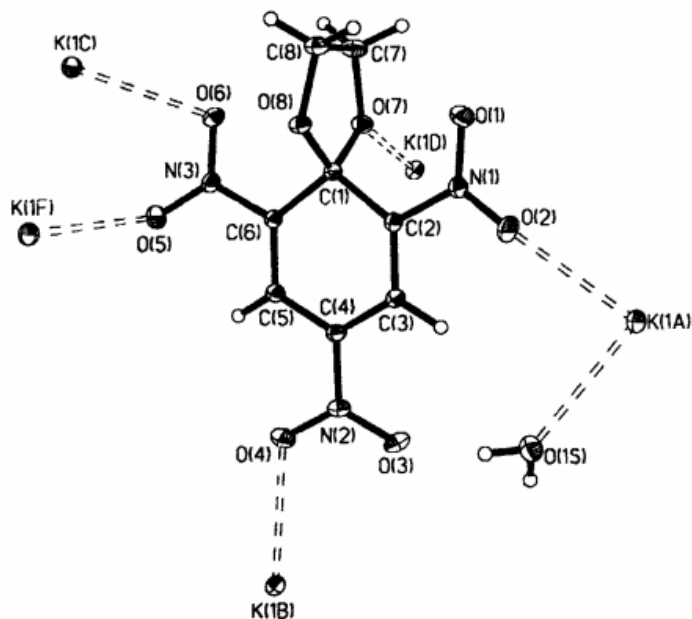


Рис.1.3.8. Координація аніону з катіонами калію в кристалі 1

Таблиця.1.3.3. Деякі довжини зв'язків (Å) в аніоні 1 за даними РСА та квантово-хімічних розрахунків

Св'язь	РСА	B3LYP/6-31+G*	HF/6-311++G**	AM1
C(2)-N(1)	1.4369(5)	1.437	1.436	1.463
C(4)-N(2)	1.4178(5)	1.425	1.407	1.453
C(6)-N(3)	1.4299(5)	1.437	1.436	1.463
C(2)-C(3)	1.3653(5)	1.370	1.350	1.374
C(3)-C(4)	1.4034(5)	1.407	1.402	1.415

показало, що зв'язки C(2)-C(3) 1.3653(5)Å і C(5)-C(6) 1.3679 (5) Å практично однакові і помітно коротше, ніж C(3) -C(4) 1.4034 (5) Å і C(4)- (5) 1.3985 (6) Å . Довжини зв'язків C-N нітрогруп в орто-положеннях шестичленного кільця фактично однакові (C(2)-N (1) 1.4369 (5) Å , C(6)-N(3) 1.4299(5) Å) і довше, ніж зв'язок C(4)-N(2) 1.4178 (5) Å для пара-нітрогрупи. Таким чином, дані РСА

однозначно свідчать що внесок резонансної форми II-R (рис) в структуру аніонного σ -комплексу 1 є переважаючим. Квантово-хімічні розрахунки аніону 1 з використанням різних підходів добре відтворюють експериментальну геометрію комплексу Мейзенгеймера, відображаючи основні особливості їх будови. Особливо це стосується abinitio розрахунків.

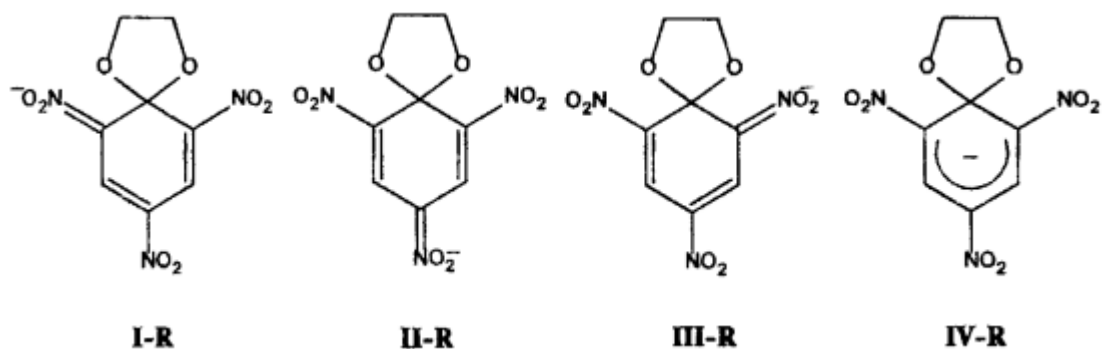


Рис.1.3.9. Структури аніонних σ -комплексів

Згідно квантово-хімічним розрахункам, шестичленний цикл 1 плоский; в той же час, за даними РСА він знаходиться в конформації софа, причому атом С (1) відхиляється від площини інших атомів циклу, на 0.0746 (5) А. Такі протиріччя щодо конформації частково гідрованих циклів спостерігалися і раніше, і вони послужили відправною точкою для розвитку уявлень про конформаційну гнучкість дигідроциклів, обумовленої сплющеною формою мінімуму на поверхні потенційної енергії (ППЕ) молекули. Сплющеність мінімуму на ППЕ в разі комплексу Мейзенгеймера пов'язана з тим, що конформація частково гідрованого кільця в аніоні 1 визначається двома групами протилежних чинників. Перша включає сполучення в циклі і невалентних взаємодії вздовж зв'язку С (sp^2) - С (sp^3) (подібно 1,2-алілійній напрузі в 1,4-циклогексадієні), що сприяє плоскій конформації циклу. З іншого боку - це кутова напруга, що викликається деформацією ендоциклічного валентного кута при насиченому атомі вуглецю, яке максимально при плоскій геометрії циклу. Перехід з плоскої рівноважної конформації в софу призводить до зменшення кутової напруги, послаблює супряження і підвищує 1,2-алілійну напругу.

Таким чином, цівкладичастковокомпенсують один одного, що й обумовлює незначне підвищення загальної енергії молекули. Можна припустити, що неплоска конформація аніону 1, виявлена в кристалі, є наслідком міжмолекулярних взаємодій, оскільки зміна енергії молекули при уплощенні циклу невелика.

Був виявлений ряд закономірностей, що стосуються кристалічної структури аніонних σ -комплексів. Перш за все, якщо катіон не є іоном лужного металу, то має місце молекулярна упаковка, причому аніони мають тенденцію утворювати пачкові структури. У разі присутності катіона лужного металу, тип упаковки визначається природою аніона. Для спіроциклічних комплексів Мейзенгеймера 2,4,6-тринітробензолу мають місце полімерні структури, в яких відстань між сусідніми катіонами велика. Для таких неспіроциклічних аніонних σ -комплексів характерне утворення в кристалі кінцевих або нескінченних ланцюжків катіонів і, як правило, полімерної структури. Полімерні структури ніколи не утворюються в разі комплексів Мейзенгеймера – похідних 5,7-динітрохіноліну, проте в цих кристалах завжди має місце утворення нескінченних ланцюжків катіонів [8].

1.4. Полімерні системи, що містять в своїй структурі фрагменти аніонних σ -комплексів ароматичних полі(ди- та три)нітропохідних.

Страусом та ін. у 1987 році вперше описано та охарактеризовано приклад утворення аніонного σ -комплексу у полімерній системі.

Було отримано пікрилнітроцелюлозу, цікавий електрофільний полімер, та було досліджено його реакції з метоксидом натрію у диметилсульфоксиді.

Пікрилцелюлоза з одним пікриловим фрагментом на 6,5 одиниць ангідроглюкози готували взаємодією безводного мікрокристалічного алкоксиду целюлози (натрію) з пікрилхлоридом у ДМСО (структура 1, рис.1.4.1).

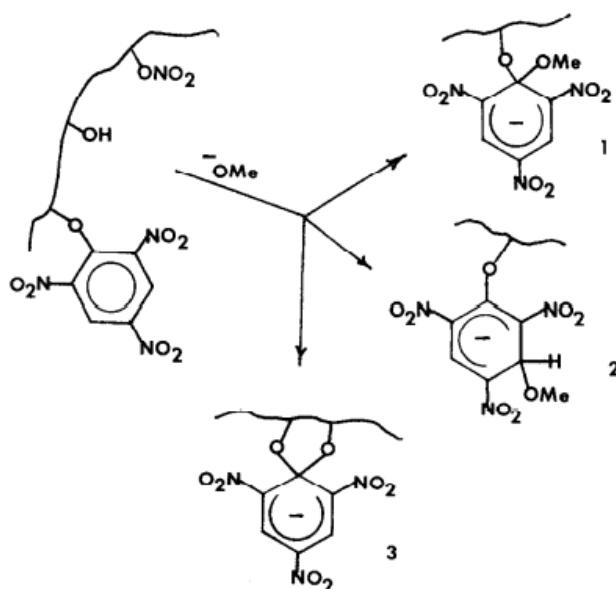


Рис.1.4.1. Пікринітроцелюлоза після взаємодії з алкоксидом калію

Більша частина заміщення відбувається при С-6 одиниць ангідроглюкози. Цю тверду речовину блідо-жовтого кольору нітрували при температурі 15°C протягом семи годин із сумішшю 48,4% димної азотної кислоти, 42,4% фосфорної кислоти та 9,2% пентоксиду фосфору, отримуючи пікрин нітроцелюлозу. Елементний аналіз узгоджується з включенням в середньому однієї нітрогрупи на одиницю ангідроглюкози.

Пікрин нітроцелюлоза досить розчинна в більшості органічних розчинників (тобто, ацетоні, метанолі, ДМФ та ін.), На відміну від пікринцелюлози, яка мало розчинна. Це також можна відновити нітруванням похідного динітрофенілового ефіру целюлози, але для нітрації пікрилового кільця потрібні набагато більш високі температури. Протони на пікриньномуфрагментіпікриннітроцелюлозимають виглядрозширеногосинглету $\delta=9,028$ ppm (спектр В, рис.1.4.2).

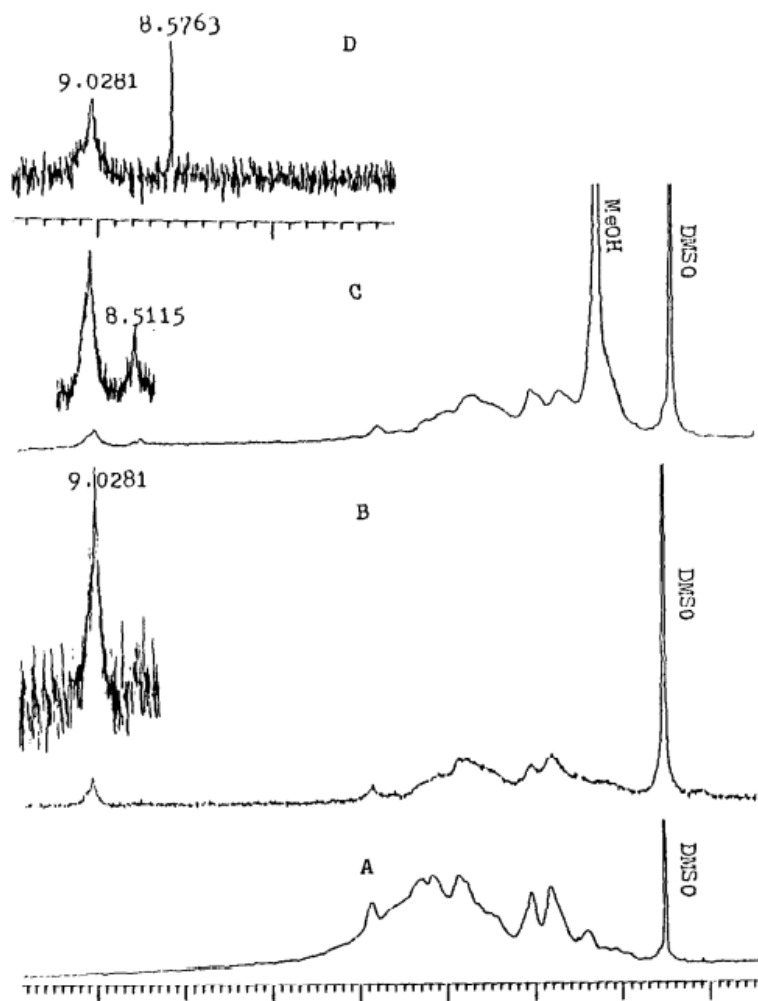


Рис.1.4.2. ПМР спектр : А – нітроцелюлоза в ДМСО-д6; В - пікринітроцелюлоза в ДМСО-д6; С - пікринітроцелюлоза в ДМСО-д6/ метанольний розчин метоксиду натрію через 12 хвилин; D - пікринітроцелюлоза в ДМСО-д6/ метанольний розчин метоксиду натрію через 3 доби

Решта спектру схожа на спектр нітроцелюлози, приготовленої з тією ж нітруючою сумішшю (спектр А). Пікринцелюлоза, з якої виготовлена пікринітроцелюлоза, демонструє три синглети в регіоні $\delta=9,00$ на $\delta=9,055$, $9,015$ та $8,919$ ppm. Вони представляють різні мікросередовища, заміщені пікрилом, щомістять С-6, у відносно жорсткому полімері целюлози, зв'язаному воднем (структура 1, рис.1.4.1). Нітрація призводить до більш гнучкої та мобільної структури, в якій ці середовища усереднюються.

Цікаві зміни відбуваються, коли метоксид натрію NaOMe в метанолі додають до розчину пікрил нітроцелюлози в ДМСО. Розчин стає темно-оранжево-червоним і демонструє видимий спектр з максимумами при 475 і 408 нм, характерний для комплексів додавання Мейзенгеймера (рис.1.4.3).

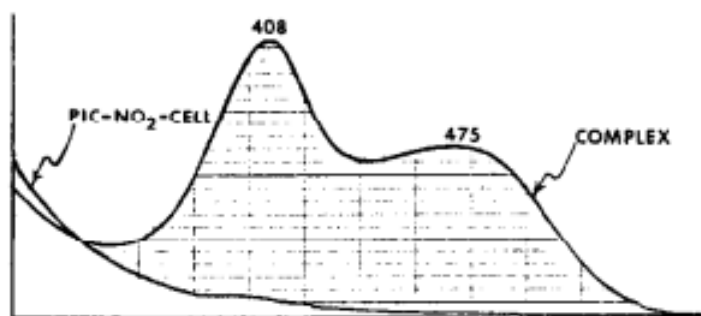


Рис.1.4.3. Видимий спектр розчину пікрил нітроцелюлози в ДМСО після додавання метоксиду натрію NaOMe в метанолі

Спектр ПМР 250 МГц розчину пікрил нітроцелюлози (20 мг / 0,5 мл ДМСО-дб), до якого додали 3 мікролітр свіжоприготованого 4М NaOMe в метанолі, показує пік при $\delta=9,028$ ppm, дещо уширений та зменшений в інтенсивності, і новий невеликий синглет при $\delta=8,512$ ppm, характерний для протонів на делокалізованому кільці σ -комплексу тринітроциклогексادیєнату (рис.1.4.2, спектр С). У комплексі 2,4,6-тринітроанізола аддукт С-3 аналогічний 2 є кінетично кращим, але він швидко повертається до термодинамічно більш стабільного комплексу С-1, аналогічного 1. Не було показано доказів піку при $\delta=6-7$ ppm, що вказує на наявність протона, зв'язаного з sp^3 -гібридизованим вуглецем кільця в 2. Такий аддукт може швидко утворитися, однак, і повернутися до аддукту С-1 до накопичення FID.

При поверхневому дослідженні процес депротонування сусіднього гідроксилу та внутрішньомолекулярна атака з метою отримання спіроциклічного комплексу 3 може здатися ймовірним. Однак, якщо пікрилове кільце пов'язане з С-6 ангідроглюкозної частини, внутрішньомолекулярне комплексоутворення буде

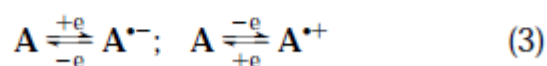
важким. Об'ємна частина $-CH_2O$ -пікрилу віддасть перевагу екваторіальному положенню, і жоден інший гідроксил на тій самій ангідроглюкозній одиниці не знаходиться поблизу C-1 пікрилового кільця. Не можна виключати внутрішньомолекулярну атаку більш віддаленої ОН-групи, яка може спіралізуватися поблизу C-1, утворюючи макроспіроциклічний комплекс. Однак це здається малоімовірним. Через 72 години пік при $\delta=8,512$ ppm зникає і з'являється різкий пік при $\delta=8,576$ ppm, характерний для вільного пікрату (спектр D), що вказує на його вивільнення з полімерного ланцюга. Найімовірнішим механізмом цього вивільнення є витіснення пікрату S_N2 метоксидом при C-6, незворотний процес. Однак не можна виключати внутрішньомолекулярні переміщення, що призводять до подібних до ангідрофуранози або піранози структур або механізмів елімінування [9].

1.5. Фотохромні біполярні σ -комплекси спіробудови, як фотоперемикачі та мультифункціональні фоточутливі системи на їх основі

Протягом останніх декількох десятиліть швидко зростає інтерес до розуміння властивостей та перетворень так званих бістабільних сполук та молекулярних систем, тобто хімічних видів та зв'язків, які можуть існувати у двох термодинамічно стабільних станах і здатні до взаємоперетворення під дією різних зовнішніх джерел. Цей інтерес в значній мірі мотивований тим фактом, що бістабільні молекули та молекулярні системи представляють, по суті, двобітові логічні елементи наноскопічних розмірів і мають різноманітне потенційне застосування в галузі молекулярної електроніки, фотоніки та обчислювальної техніки та через роль, яку вони відіграють у транспорті біохімічної інформації та передачі сигналу через біологічні мембрани та фотохімічно переключені ферментативні системи.

Найефективнішим та технологічно пристосованим способом вирішення проблеми бістабільних молекул та систем на макроскопічному рівні є використання світла. Оборотні перегрупування хімічного виду між двома формами, А і В, індуковані в одному або обох напрямках поглинанням

електромагнітного випромінювання призводять до змін у спектрах поглинання (та інших фізичних властивостей), складають основу широко вивченого явища фотохромізму (рівняння 1). Термоіндуковані перестановки, що супроводжуються оборотною зміною кольору, відносяться до термохромізму (рівняння 2). У розчині на положення рівноваги, описаної цим рівнянням, і, отже, на колір розчину можуть впливати полярність або інші властивості розчинника. У цьому випадку йдеться про версію більш загального явища сольватохромізму. Електрохімічне перемикання між різними кольорами (рівняння 3), спричинене генерацією різних окислювально-відновних станів хімічної сполуки, що має різні електронні смуги поглинання, лежить в основі явища електрохромізму.



Хоча вже було підготовлено та досліджено кілька тисяч фото- та термохромних сполук та матеріалів на основі властивостей цих сполук, таких як окуляри для очей, фільтри та лінзи зі змінною оптичною щільності, випромінюючі дисплеї, візуалізація поля потоку рідини, запис та оптичне зберігання інформації, пошук даних, їх відповідність продуктивності перетворенням, схематизованим рівняннями 1 та 2, обмежується декількома механізмами реакції. Основні з них включають ізомеризацію цис-транс-ізомерів, перенесення протона або електрона в збудженому стані та $2\pi + 2\pi + 2\pi$ перициклічні реакції. Останній механізм (1,6-електроциклізація) лежить в основі фото- та термохромної поведінки спіропіранів та спіро[1,4]оксазінів, спірогетероциклічних сполук, здатних до взаємоперетворення між двома валентними ізомерними формами, безбарвними або злегка забарвленими спіроциклічними та глибоко забарвленим мероціаніном. Фотохімічне або, відповідно, термічне розщеплення зв'язку CO в кільцях 2H-пірану або 2H-4-азапірану є етапом регулювання швидкості реакції, показаної на рис.1.5.1.

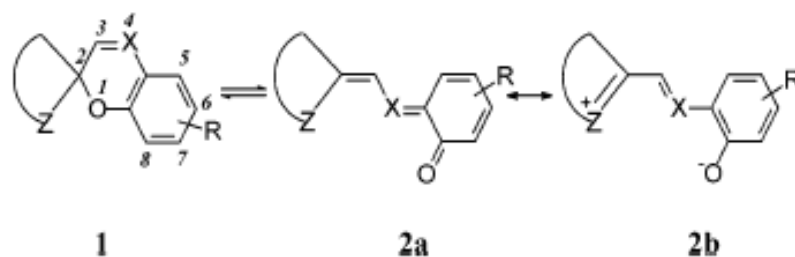


Рис.1.5.1

Відкриття фотохромної поведінки спіропіранівта визнання значення їх бістабільності для “фотохімічної пам’яті, що стирається” спонукали до активних досліджень загального явища фотохромізму. До недавнього часу спіропірани (рис. , $X=CH, CR'$) включали найбільш добре вивчене сімейство фотохромних сполук, і лише на початку 21 сторіччя вони поступилися місцем своїм більш практичним спорідненим спірооксазинам(рис.1.5.1, $X=N$), а також діарилетенам з гетероциклічними арильними групами. Синтез та спектральні та фотохімічні властивості спіропіранів та спірооксазинів, особливо в контексті їх застосування в різноманітних фото- та термохромних матеріалах та приладах, стали предметом ряду всебічних оглядів.

Фото-, термо- та електрохромна поведінка наступної групи спірогетероциклічних сполук, похідних 2,3-дигідро-2-спіро-4’-(циклогексадієн-2’,5’-он) піримідину та їх аналогів визначається комбінацією двох основних механізмів реакції, що включають розщеплення зв'язку C-N, що відбувається в першому синглетному збудженому стані, та внутрішньомолекулярний перенос протону (рис.1.5.2).

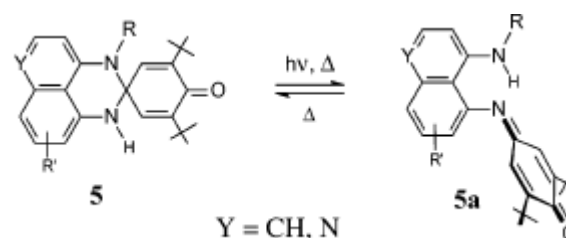


Рис.1.5.2

Щостосується сполук 1 і 3-5 (рис.1.5.3)



Рис.1.5.3

молекули нейтральних спіро- σ -комплексів 6 і 7 (рис.1.5.4) та їх аналоги містять спіро-вуглецевий центр, вбудований в сполучену систему. Структурна подібність визначає схожість у механізмах фото- та термохромної перебудови, які передбачають дисоціацію зв'язку $C_{\text{spiro}}-X$ в електронному збудженому або основному стані відповідно.

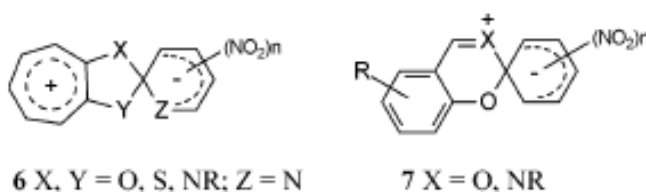


Рис.1.5.4

Дигідроіндолізینی 8 - ще один важливий клас фото- та термохромних спірогетероциклічних сполук. Щодо спіропіранів та спірооксазінів, то фотохімічні та термічні перегрупування 8 зумовлюються π -електронною періциклічною реакцією (рис.1.5.5), з тією різницею, що одна пара π -електронів в

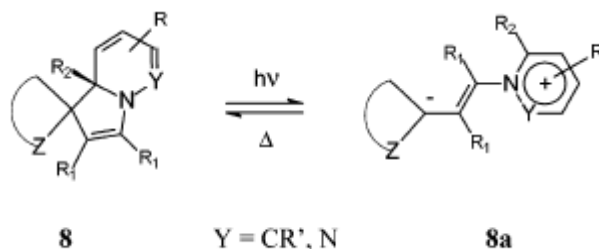


Рис.1.5.5

їхелектроній системірозрашована в азотному абокарбанічномуцентрі.Цеприводить до 1,5-, а не 1,6-, електроциклічного шляху.Фотохромізмдигідроіндолізинівбуввідкритий у 1979 р. Їх синтез, фотохімічні та фотофізичніпараметри та областізастосуваннябулиретельновивчені та описані в кількохоглядах.

Також хотілося б відмітити нову групу фото-, термо- та електрохромнихсполук –піримідінеспіроциклогексадієнони – що була вперше описана в 1988 р (рис.1.5.6).

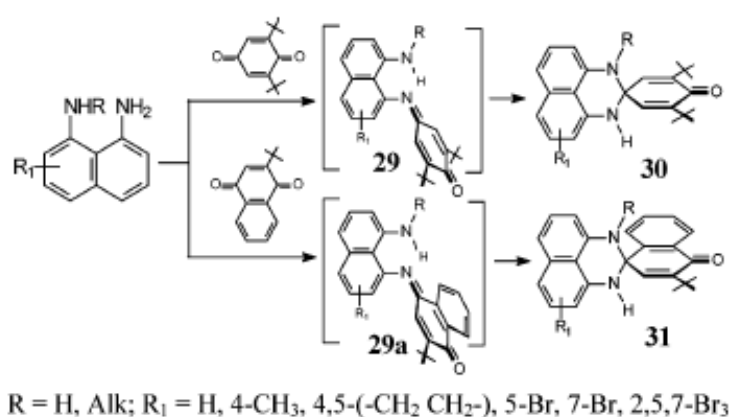


Рис.1.5.6

Хоча ніякої гетероциклізації не відбувається в реакції о-фенілендіамінів та о-амінофенолів з п-хінонами, яка зупиняється на стадії утворення хінонеймінів 1,8-нафтилендіамін реакція призводить до похідних спіроциклічної системи 5 (Y=CH, рис.1.5.2).

Також було описано синтез та властивості похідних 1,3-диспіроциклогексадієн-4-он діазациклобутанів. Їх було синтезовано методом змішування діаміну та хінону співвідношенні 1:2 та подальшого нагрівання суміші при 140°C. Ізомери можуть бути хроматографічно розділені та виділені в чистому стані. Коли їм дозволяють стояти в розчині при кімнатній температурі, біс-хіноніміни, сполуки 37b та 38b швидко перетворюються на їх біс-спіроциклічні ізомерні форми, 37a та 38a, відповідно. Ці перетворення ілюструються рис.1.5.7 та рис.1.5.8.

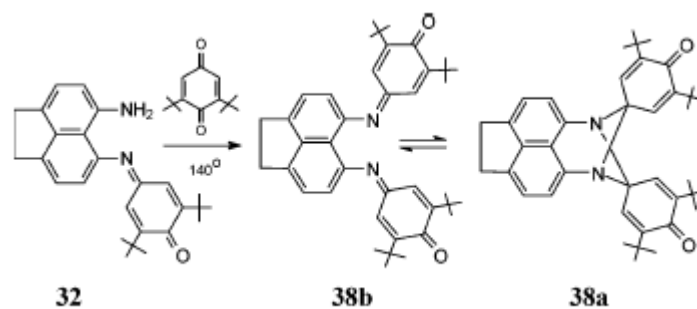


Рис.2.5.7

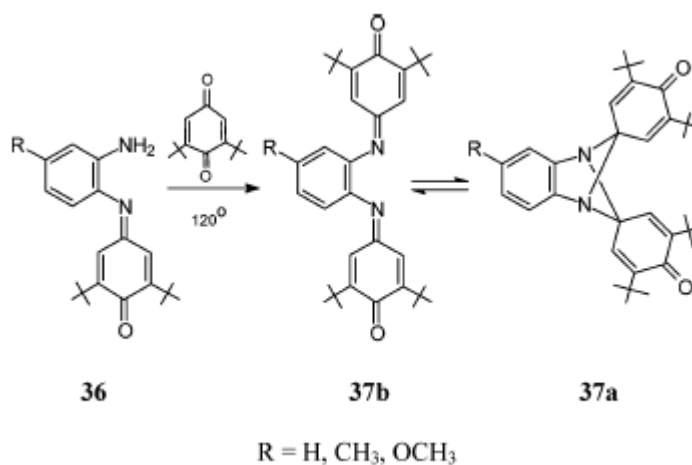


Рис.1.5.8

При опроміненні розчинів 37a та 38a світлом у їх λ_{\max} відбуваються оборотні ізомеризації з утворенням фотоізомерів 37b та 38b відповідно. Зворотні реакції не можуть бути викликані термічною дією і протікають лише при опроміненні розчинів фотогенерованих забарвлених ізомерів світлом у максимумах їх поглинання. Квантові виходи для взаємоперетворення фотоізомерів сполук 37 і 38 досить низькі (10^{-3}). Було встановлено, що набагато більші квантові ефективності характерні для фотохромних реакцій їх катіонів, що утворюються внаслідок протонування 37a та 38a. При активації ультрафіолетовим світлом катіони 37aH⁺ та 38aH⁺ зазнають перегрупування з утворенням глибоко забарвлених протонованих діамінохінонів 37bH⁺ та 38bH⁺, відповідно. На відміну від перегрупувань їх спряжених основ, викликаних лише світлом, зворотні реакції 37bH⁺ і 38bH⁺ легко виникають як процес

теплової релаксації. Фотохромні перегрупування сполук 37 та їх протоновані форми зображені на рис.1.5.9.

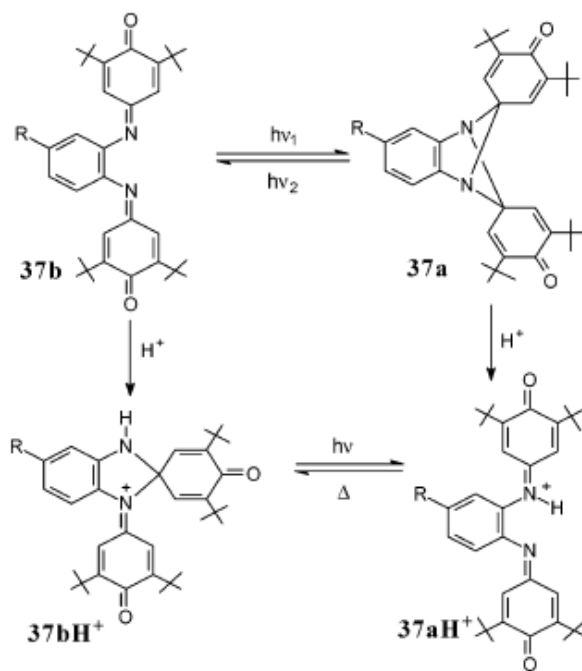


Рис.1.5.9

Довгохвильові смуги поглинання 37bH⁺ і 38bH⁺ зміщуються батохромно по відношенню до 37bH і 38bH. Їх фотохромна поведінка ілюструється спектральним малюнком, показаним на рис.1.5.10 [10].

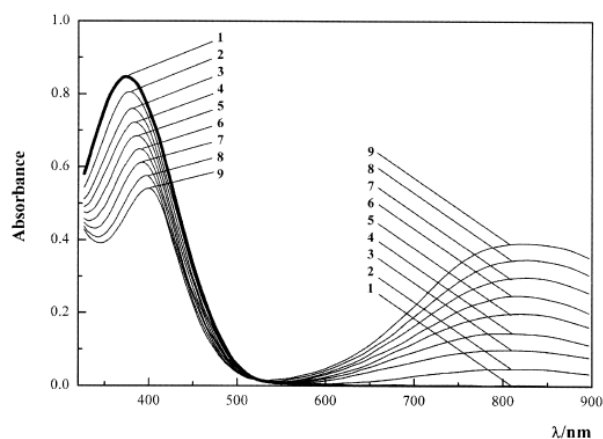
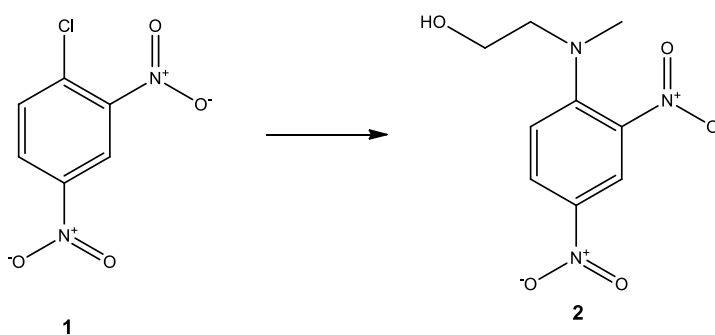


Figure 6. Changes in the absorption spectrum of the cation 37aH⁺ under irradiation of its toluene solution ($c = 9 \times 10^{-5}$ M; 16 μ L of CF₃COOH added to 1 mL of the solution) at 365 nm: (1) before and (2–9) after irradiation for 30, 60, 120, 240, 480, and 960 s with the light of a mercury lamp.⁹⁶

Рис.1.5.10

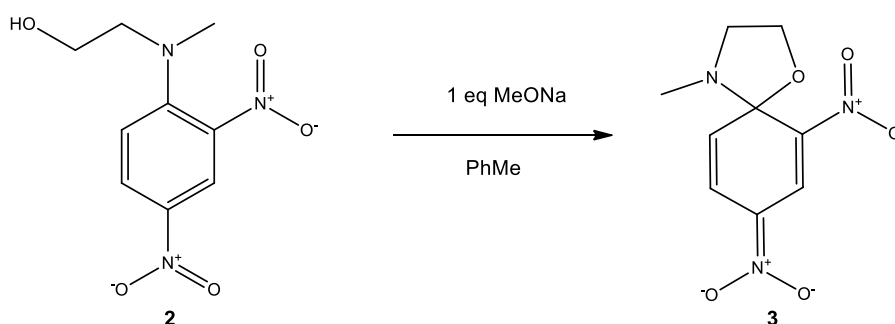
Розділ 2. Експериментальна частина

Контроль за проходженням реакції та чистотою одержаних продуктів здійснювався методом ЯМР та ЛСМС. Спектри ЯМР записано на спектрометрах VarianUnityPlus 400 (400.4МГц для ^1H) та BrukerAvance 500 (499.9 МГц для ^1H). Хімічні зсуви наведені в м. ч. відносно ТМС (^1H) як внутрішній стандарт. Спектри ЛСМС виміряні на рідинному хромато-мас-спектрометрі категорії Q-TOF моделі LCMS-9030. Розчинник – диметилсульфоксид.



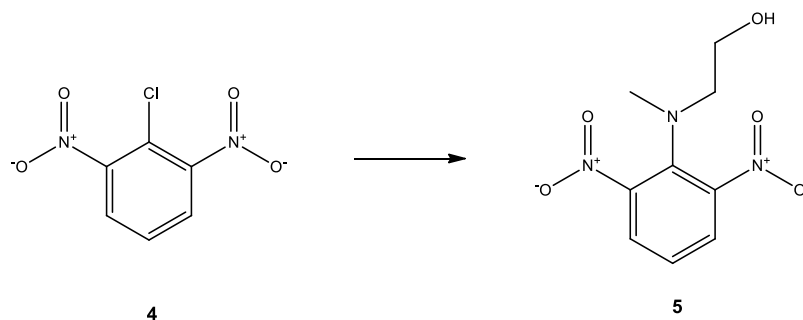
До розчину 1-хлор-2,4-динітробензену **1** (2 г, 9.87 ммоль, 1 екв) в ацетонітрилі (20 мл) було додано 2-(метиламіно)етанол (0.74 г, 9.87 ммоль, 1 екв) та K_2CO_3 (2.73 г, 19.75 ммоль, 2 екв) і реакційна суміш перемішувалась протягом 16 годин при кімнатній температурі. Після цього неорганічний осад було відфільтровано, фільтрат було випарено за допомогою роторного вакуумного випаровувача і було отримано 2-((2,4-динітрофеніл)(метил)аміно)етанол **2** (2.2 г, 9.13 ммоль, 93% вихід).

^1H NMR (500 MHz, dmsO) δ 8.53 (m, 1H), 8.16 (m, 1H), 7.37 (m, 1H), 4.83 (m, 1H), 3.64 (m, 2H), 3.46 (m, 2H), 2.92 (s, 3H).



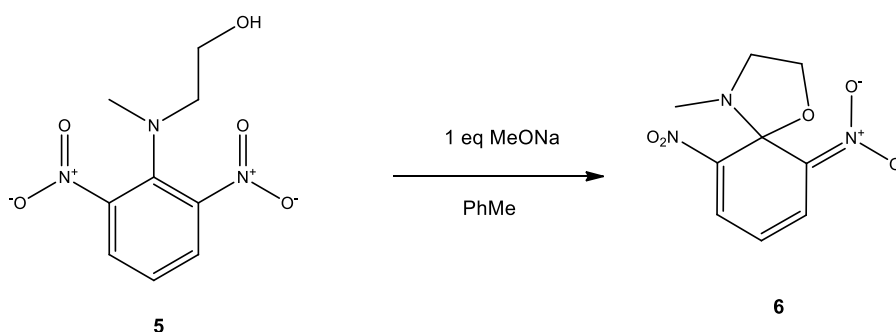
До розчину 2-((2,4-динітрофеніл)(метил)аміно)етанолу **2** (0.1 г, 0.42 ммоль, 1 екв) у толуолі (0.5 мл) було додано метоксид натрію MeONa (0.022 г, 0.42 ммоль, 1 екв) і утворений яскраво-червоний осад **3** було відфільтровано та висушено у вакуумі.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.50 (s, 1H), 6.84 (d, 1H), 5.10 (d, 1H), 4.00 (m, 1H), 3.86 (m, 1H), 3.12 (m, 1H), 2.92 (m, 1H), 2.04 (s, 3H).



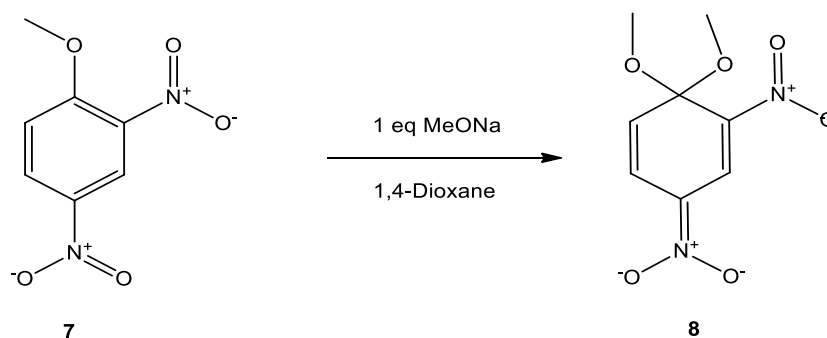
До розчину 1-хлор-2,6-динітробензену **4** (2 г, 9.87 ммоль, 1 екв) в ацетонітрилі (20 мл) було додано 2-(метиламіно)етанол (0.74 г, 9.87 ммоль, 1 екв) та K_2CO_3 (2.73 г, 19.75 ммоль, 2 екв) і реакційна суміш перемішувалась протягом 16 годин при кімнатній температурі. Після цього неорганічний осад було відфільтровано, фільтрат було випарено за допомогою роторного вакуумного випаровувача і було отримано 2-((2,6-динітрофеніл)(метил)аміно)етанол **5** (2.16 г, 9.13 ммоль, 91% вихід).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 8.06 (d, 2H), 7.39 (m, 1H), 4.46 (m, 1H), 3.45 (m, 2H), 2.91 (m, 2H), 2.77 (s, 3H).



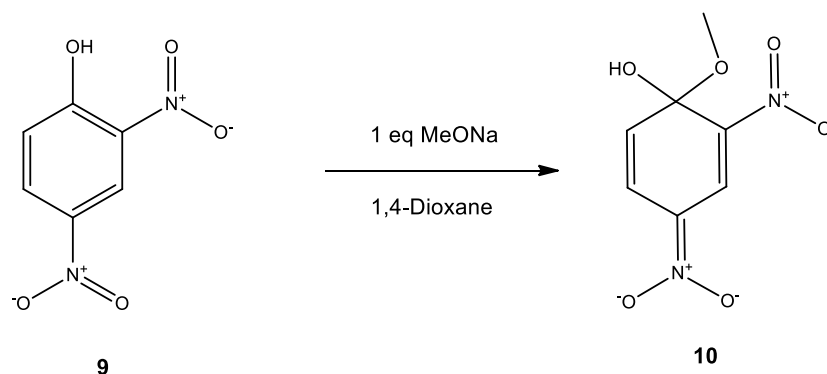
До розчину 2-((2,4-динітрофеніл)(метил)аміно)етанолу **5** (0.1 г, 0.42 ммоль, 1 екв) у толуолі (0.5 мл) було додано метоксид натрію MeONa (0.022 г, 0.42 ммоль, 1 екв) і утворений темно-фіолетовий осад було відфільтровано та висушено у вакуумі.

На жаль, ПМР-спектр отриманого залишку не показав наявності сигналів, характерних для комплексу Мейзенгеймера**6**. Спотерігалась відсутність аліфатичного фрагменту, що свідчило про можливе елімування. Ми пов'язуємо це з меншою стабільністю комплексу **6**.



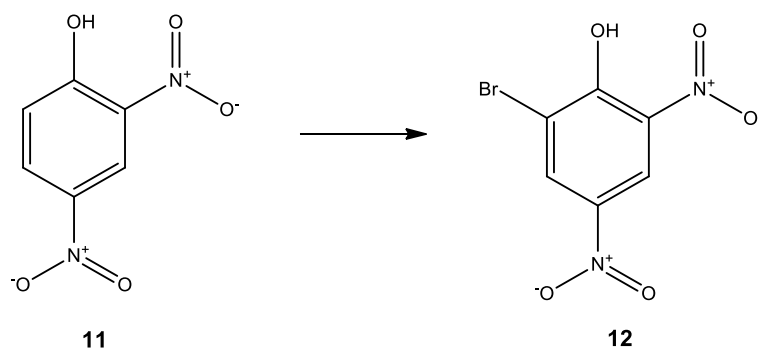
До розчину 1-метокси-2,4-динітробензену**7** (0.2 г, 1 ммоль, 1 екв) у 1,4-диоксані (1 мл) було додано метоксид натрію MeONa(0.055 г, 1 ммоль, 1 екв) і утворений яскраво-червоний осад**8** було відфільтровано та висушено у вакуумі.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 8.62(s, 1H), 7.16(d, 1H), 5.03(s, 1H), 2.87(s, 6H).



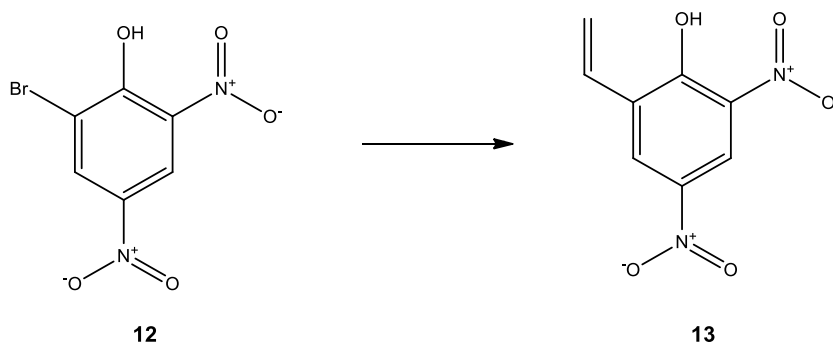
До розчину 2,4-динітрофенолу **9** (0.1 г, 0,54 ммоль, 1 екв) у 1,4-диоксані (1 мл) було додано метоксид натрію MeONa(0.029 г, 0,54 ммоль, 1 екв) і утворений помаранчевий осад**10** було відфільтровано та висушено у вакуумі.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO) δ 8.62 (s, 1H), 7.80 (m, 1H), 6.37 (d, 1H), 3.15 (s, 3H).



До розчину 2,4-динітрофенолу **11** (5 г, 27.2 ммоль, 1 екв) в ацетонітрилі (50 мл) при переміщуванні було порційно додано N-бромосукцинімід NBS (4.85 г, 27.2 ммоль, 1 екв) і реакційну суміш перемішували протягом 16 годин при кімнатній температурі. Після цього розчинник з реакційної суміші було випарено за допомогою вакуумного випаровувача та отриманий залишок було розведено дистильованою водою (100 мл) та сформований осад було відфільтровано, висушено у вакуумі та отримано 2-бром-4,6-динітрофенол **12** (6.43 г, 24.5 ммоль, 90% вихід).

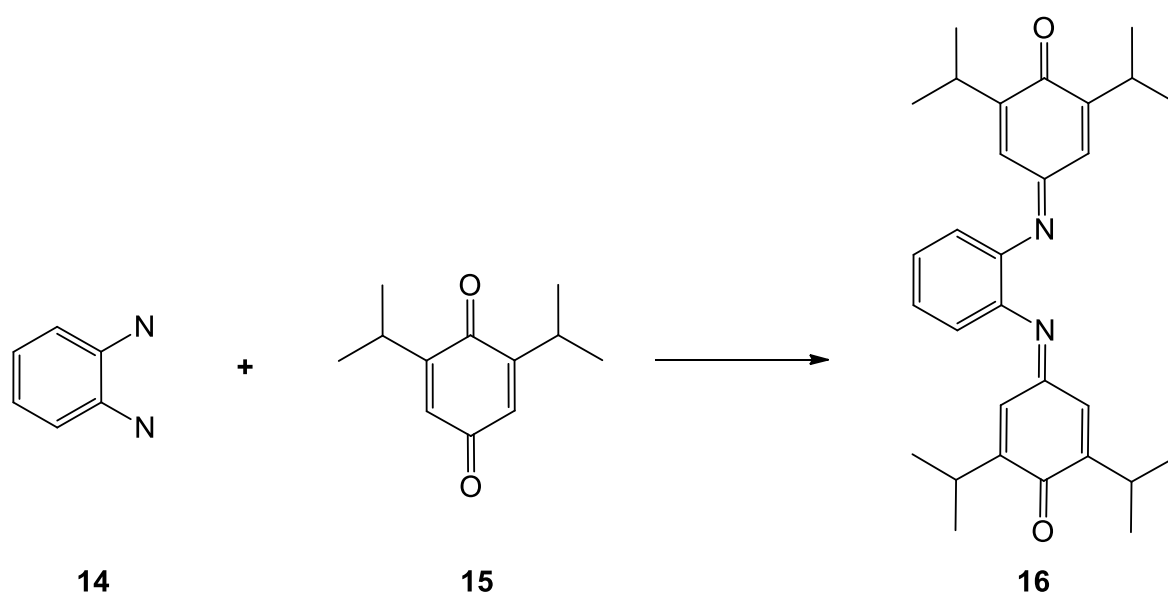
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 8.63(m, 1H), 8.47(m, 1H), 6.43(s, 1H).



До розчину 2-бром-4,6-динітрофенолу **12** (1 г, 3.8 ммоль, 1 екв) у 1,4-диоксані (40 мл) було додано трифлуоровінілборат калію (2 г, 14.93 ммоль, 4 екв), 2 М водний розчин карбонату натрію Na_2CO_3 (2 г, 19 ммоль, 5 екв) та (1,1'-біс(дифенілфосфіно) фєроцен) дихлорид паладію (II) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.6 г, 0.82 ммоль, 0.2 екв) у атмосфері Аргону і отриману реакційну суміш перемішували при температурі 100°C протягом 16 годин. Після цього 1,4-диоксан було випарено з реакційної суміші при зниженому тиску, отриманий залишок було розбавлено

дистильованою водою, промито дихлорометаном (2 x 40 мл), водний шар було доведено до pH~6 за допомогою гідросульфату натрію NaHSO₄. Після цього екстрагували за допомогою етилацетату (2 x 20 мл), органічний шар відділили, сушили над Na₂SO₄, відфільтрували і випарили у вакуумі, щоб отримати 2,4-динітро-6-вінілфенол **13** (0.2 г, 0,97 ммоль, 25%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 11.50 (s, 1H), 8.95 (s, 1H), 8.60 (s, 1H), 7.07 (m, 1H), 6.02 (d, 1H), 5.62 (d, 1H).



Бензен-1,2-діамін **14** (0.084 г, 0.78 ммоль, 1.5 екв) та 2,6-діізопропілциклогекса-2,5-дієн-1,4-діон **15** (0.1 г, 0.52 ммоль, 1 екв) було змішано в оцтовій кислоті (1 мл) та реакційна суміш перемішувалась протягом 16 годин при температурі 100°C. Після цього оцтову кислоту з реакційної суміші було випарено за допомогою роторного вакуумного випаровувача і отриманий залишок було очищено за допомогою флеш-хроматографії у системі хлороформ : 2-пропанол (99:1) та отримано 4,4'-(1,2-феніленбіс(азаніліден))біс(2,6-діізопропілциклогекса-2,5-дієнон) **16** (70 мг, 0.15 ммоль, 30% вихід).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.82 (m, 2H), 7.32 (s, 2H), 6.99 (s, 2H), 6.77 (m, 2H), 3.22(m, 4H), 0.89 (m, 24H).

Розділ 3. Обговорення результатів

Для дослідження стабільності у розчині комплекс Мейзенгеймера3 розчиняли у дейтерованомудиметилсульфоксиді (ДМСО-д6) та знімали спектри ПМР через 1 годину, 24 години та 96 годин.

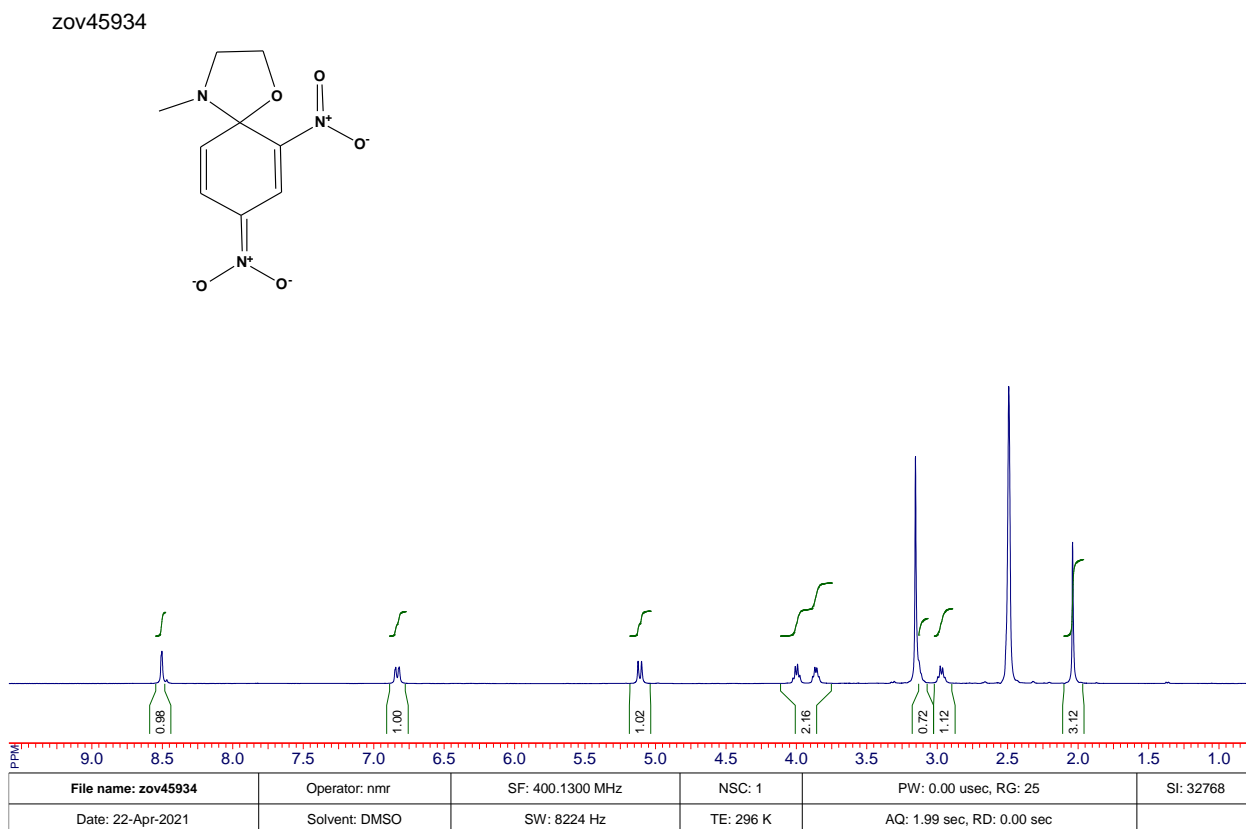


Рис. 3.1. Спектр комплексу Мейзенгеймера3 через 1 годину

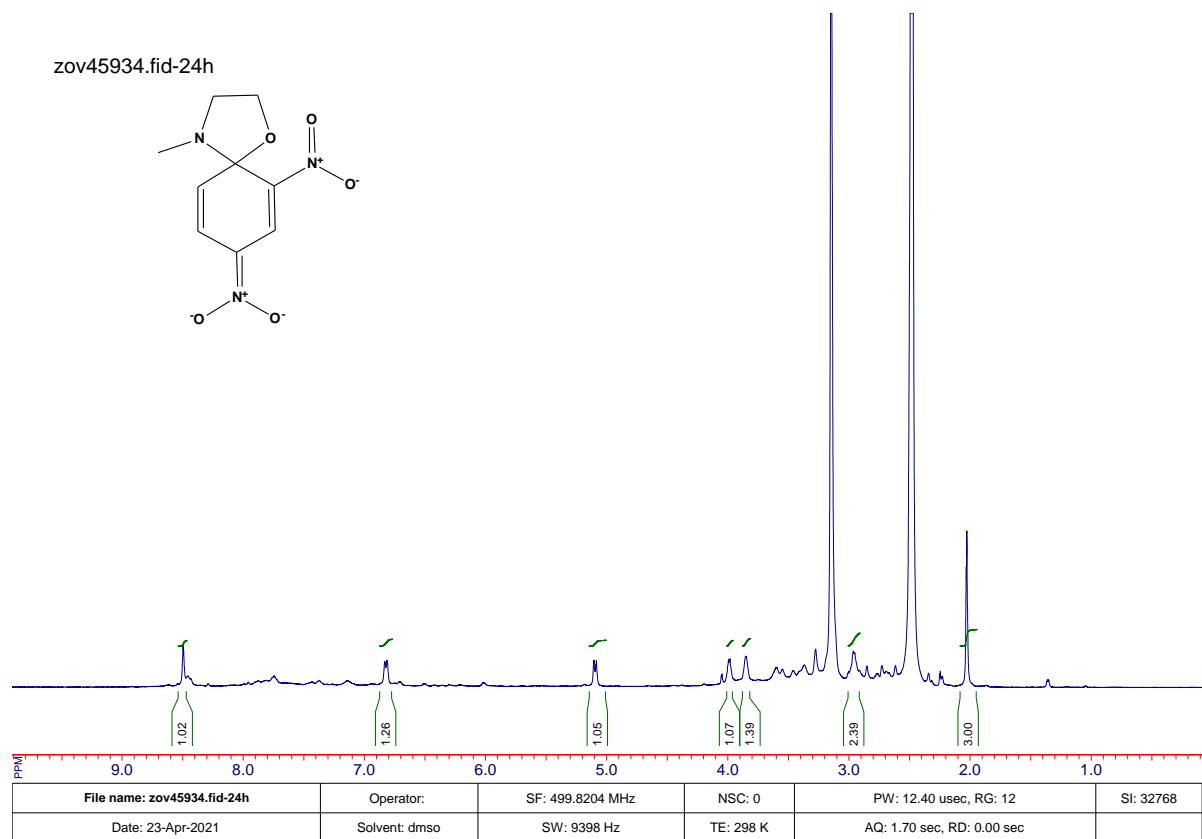


Рис. 3.2. Спектр комплексу Мейзенгеймера **3** через 24 години

В даному випадку ми спостерігаємо меншу концентрацію комплексу **3** відносно ДМСО-дб та появу домішків, що можуть свідчити про наявність продуктів розкладу отриманого нами комплексу Мейзенгеймера **3**.

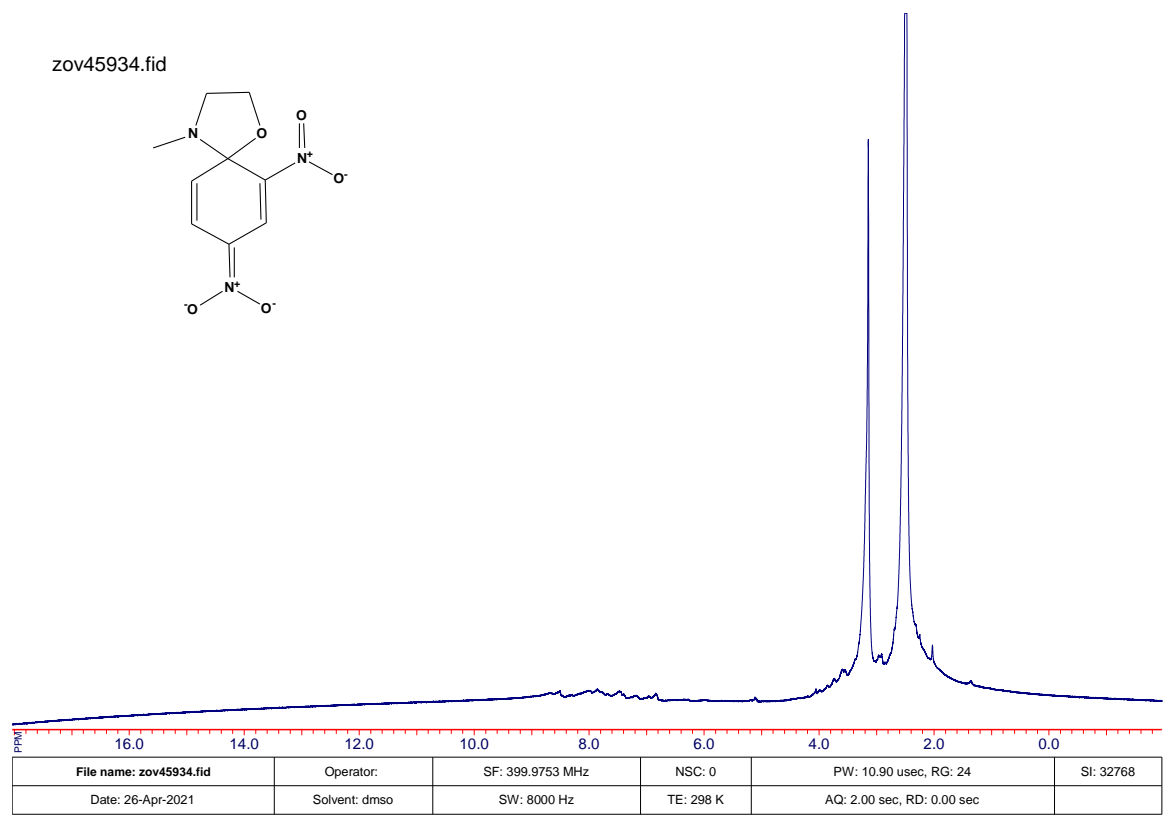


Рис. 3.3. Спектр комплексу Мейзенгеймера **3** через 96 годин

Отже, через 96 годин спостерігаємо ледь значний вміст комплексу **3** у розчині ДМСО-д₆, що може свідчити про недовгу стабільність у розчині досліджуваного комплексу.

Полімеризацію речовини **13** проводили у ДМФА с додавання АІБН при температурі 90°C протягом 8 годин. Моніторинг завершення реакції проводили методом ПМР за допомогою детектування зникнення сигналів вінільної групи. Продукт реакції висаджували з реакційної суміші за допомогою 2-пропанолу.

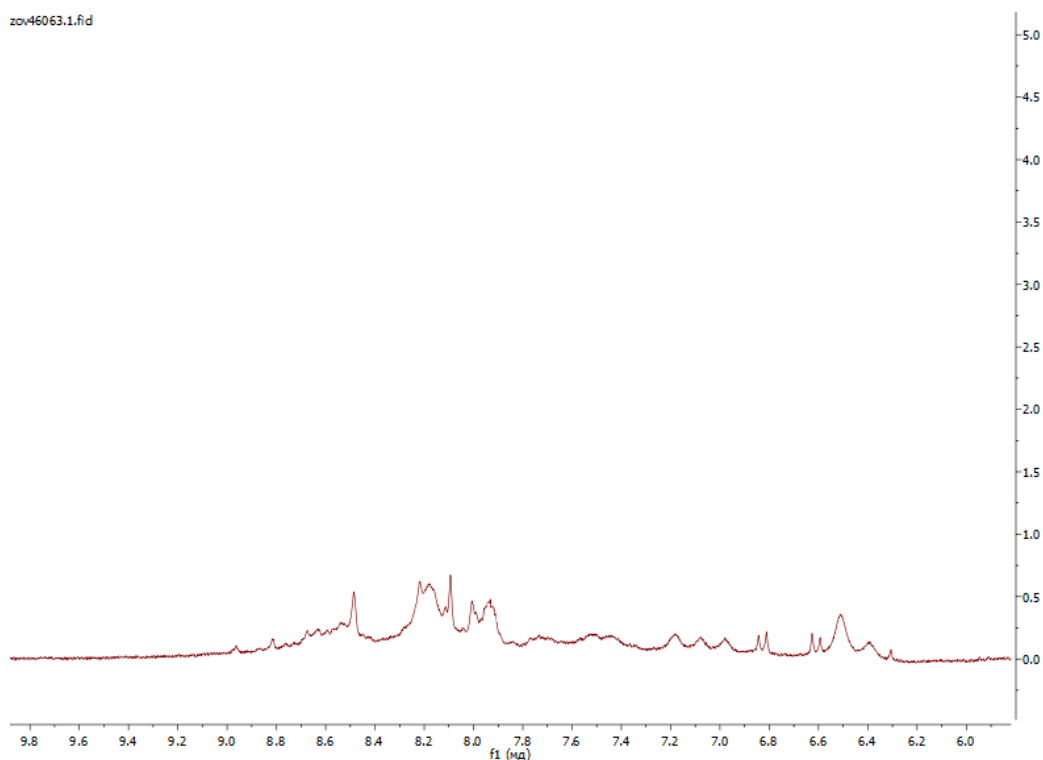


Рис. 3.4.Фрагмент спектру ПМР полімеру

Після цього до розчину полімеру в ДМСО-д6 було додано 1 ммоль метоксиду натрію і було отримано наступний спектр ПМР :

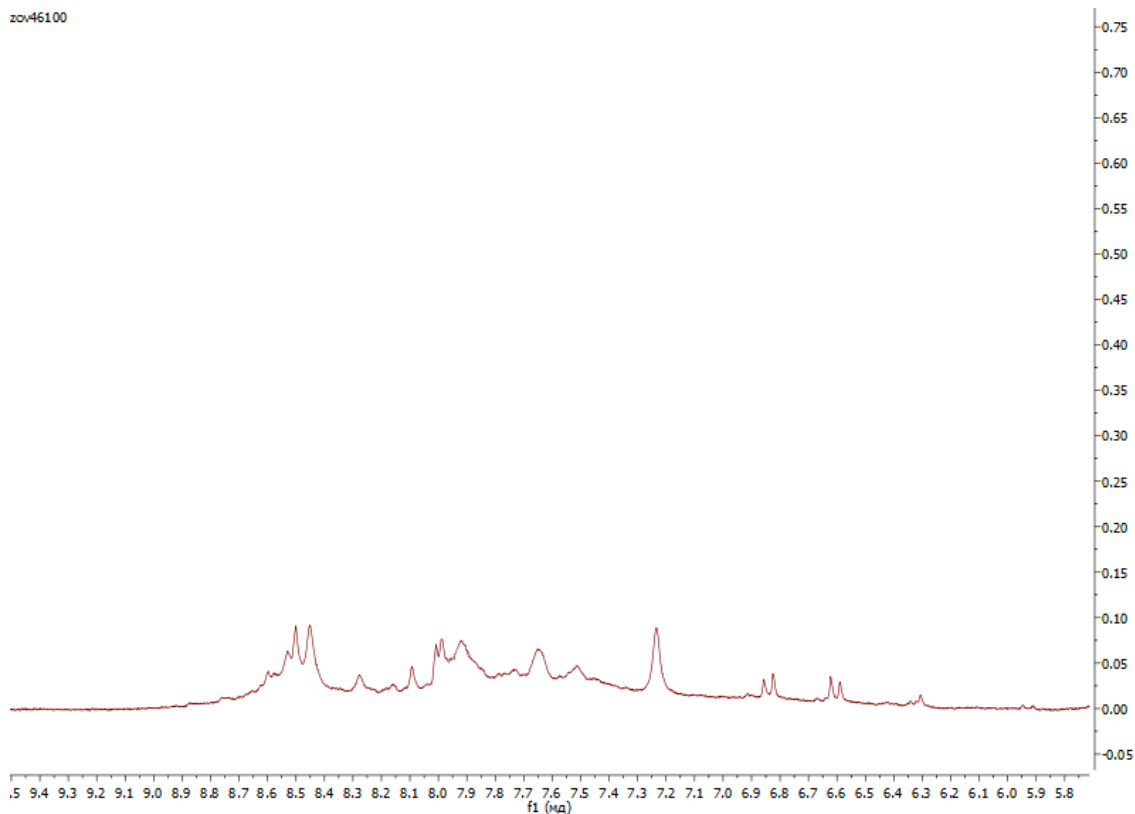


Рис. 3.5. Фрагмент спектру ПМР через 1 годину після додавання 1 ммоль метіоксиду натрію до розчину полімеру в ДМСО

Спостерігаємо появу нового сигналу на 8.52 ppm, що характерний для протонів на делокалізованому кільці σ -комплексу тринітроциклогексادیєнату[9], а в нашому випадку на делокалізованому кільці σ -комплексу динітроциклогексادیєнату . Також спостерігаємо появу сигналу на 7.23 ppm, що ми можемо пов'язати наявністю протона, зв'язаного з sp^3 -гібридизованим вуглецем.

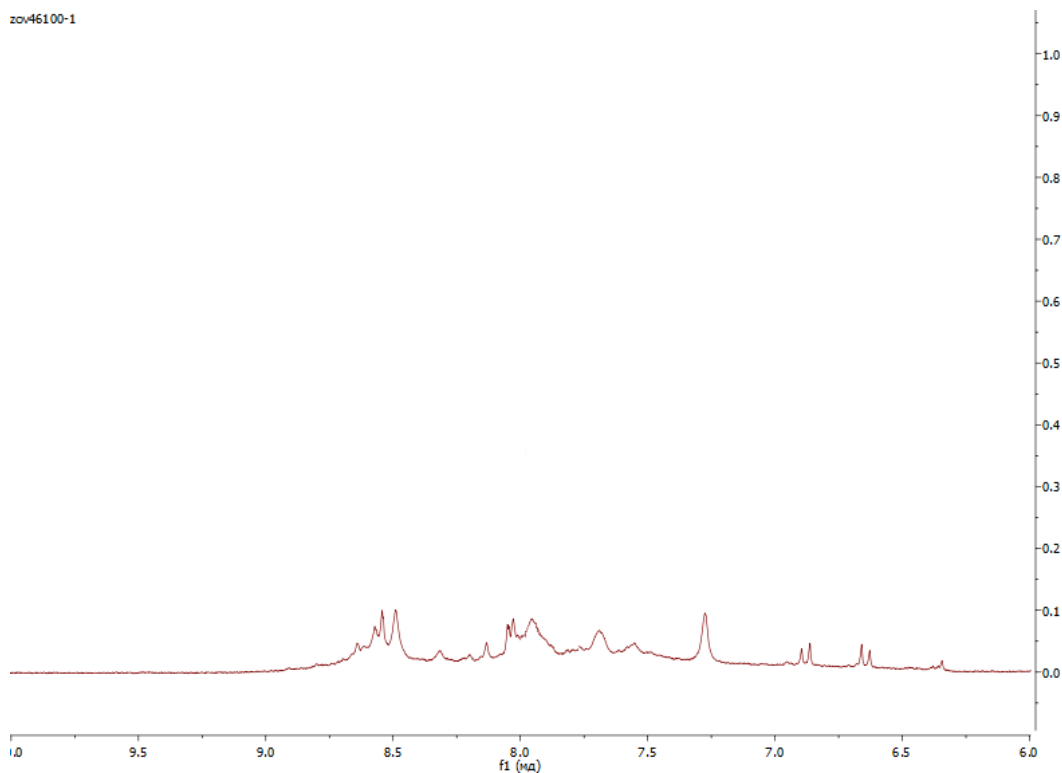


Рис. 3.6. Фрагмент спектру ПМР через 10 годин після додавання 1 ммоль метиоксиду натрію до розчину полімеру в ДМСО

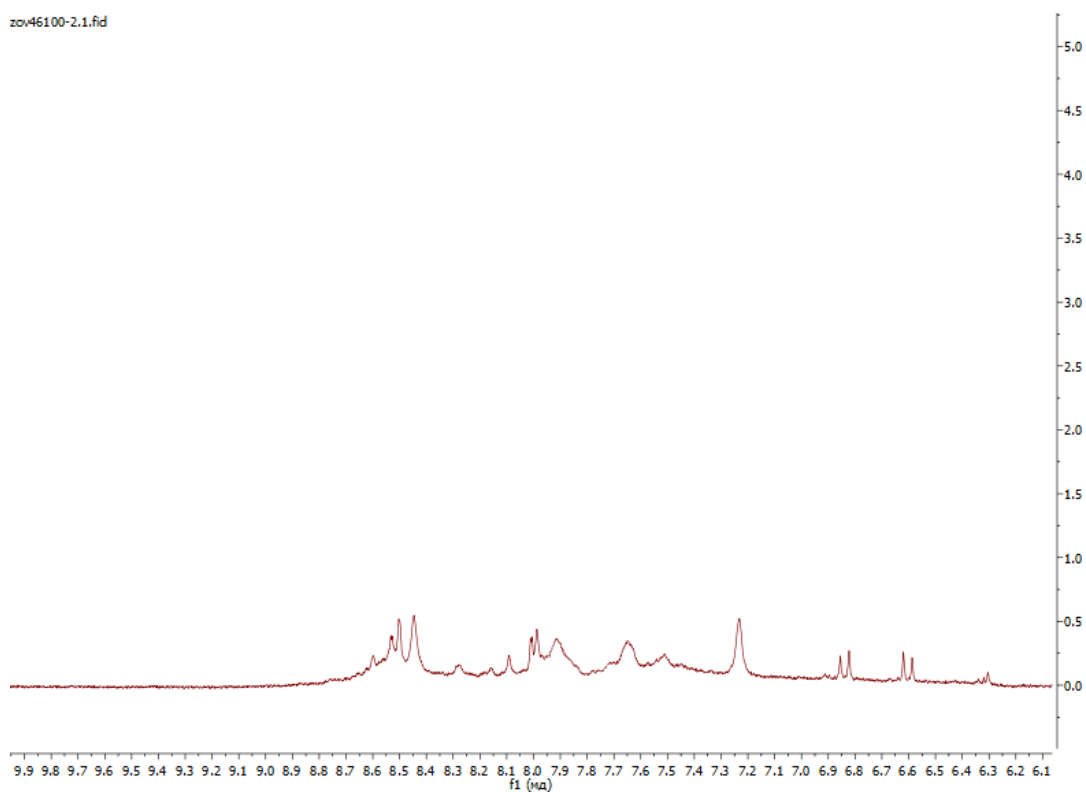


Рис. 3.7. Фрагмент спектру ПМР через 24 години після додавання 1 ммоль метиоксиду натрію до розчину полімеру в ДМСО

Дані спектри (через 10 та 24 години) показують відносну стабільність такого полімерного комплексу, оскільки помітних змін спектр ПМР не зазнає.

ВИСНОВКИ

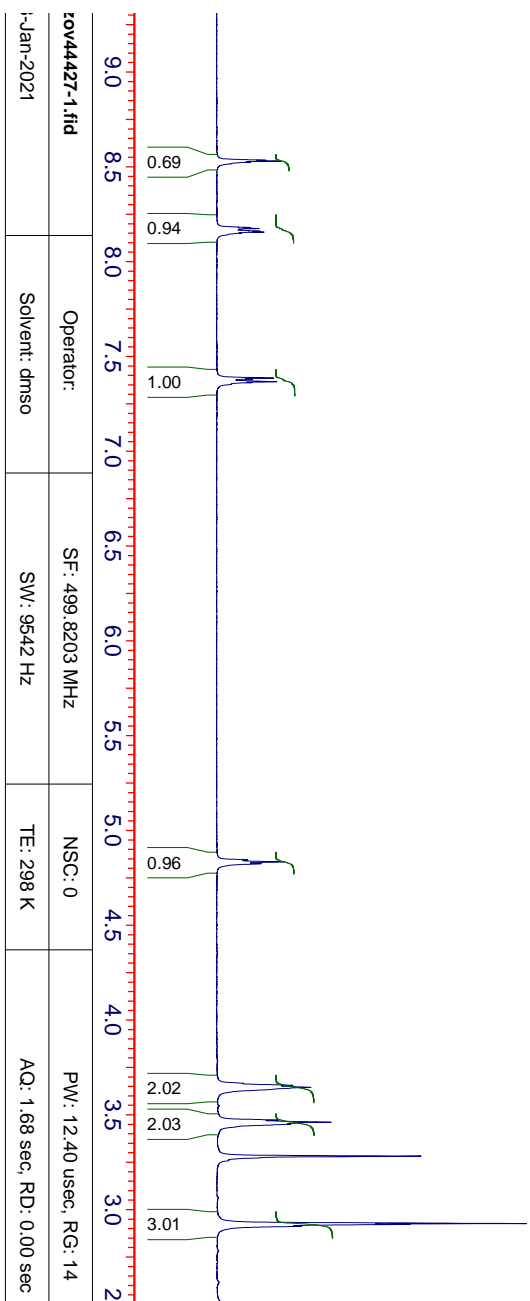
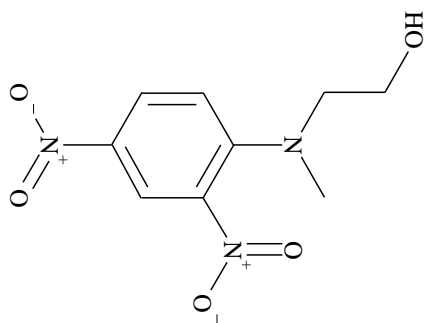
Список використаної літератури

1. Sutton Farnham and Ronald Taylor, Fluorescence Properties of a Meisenheimer Complex, *J. Org. Chem.*, Vol. 39, No. 16, 1974, pp. 2446-2447
2. Naader Alizadeh, ArashGhoorchian, Hybrid Optoelectrochemical Sensor for Superselective Detection of 2,4,6-Trinitrotoluene Based on Electrochemical Reduced Meisenheimer Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018
3. MASAHIRO IRIE, PhotochromicDithienylethenes for Molecular Photonics Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 1997, Vol. 120 &. 121, pp. 95-106
4. Sarath Ravi, Rakhi Sreedharan, K.R. Raghi, T.K. Manoj Kumar, K. Naseema *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*(2020)
5. MICHAEL J. STRAUSS, ANIONIC SIGMA COMPLEXES, *Chemical Reviews*, 1970, Vol. 70, No. 6
6. S. S. Gitis, Yu. D. Grudtsyn, E. A. Bronstein, E. E. Gol'teuzen, A. Ya. Kaminskii, Investigation of the structure of the σ -complexes of 1-X-2,4-dinitrobenzenes with acetone-potassium hydroxide by the NMR method, *Theoretical and Experimental Chemistry* volume 8, pages216–218(1972)
7. R. FOSTER, C. A. Frm and (in part) P. H. EMSLIE and M. I. FOREMAN, Interaction of electron acceptors with bases, XXI, *Tetrahedron*, 1967, Vol. 23, pp 227 -237
8. Борбулевич Олег Ярославович, Комплексы Меизенгеймера ароматических нитросоединении: строение, конформационная динамика, распределение электронной плотности, Автореферат, с. 1-8
9. Michael Strauss, Ruben Torres, THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PICRYL NITROCELLULOSE. FORMATION OF ANIONIC SIGMA-COMPLEXES (MEISENHEIMER COMPLEXES) IN

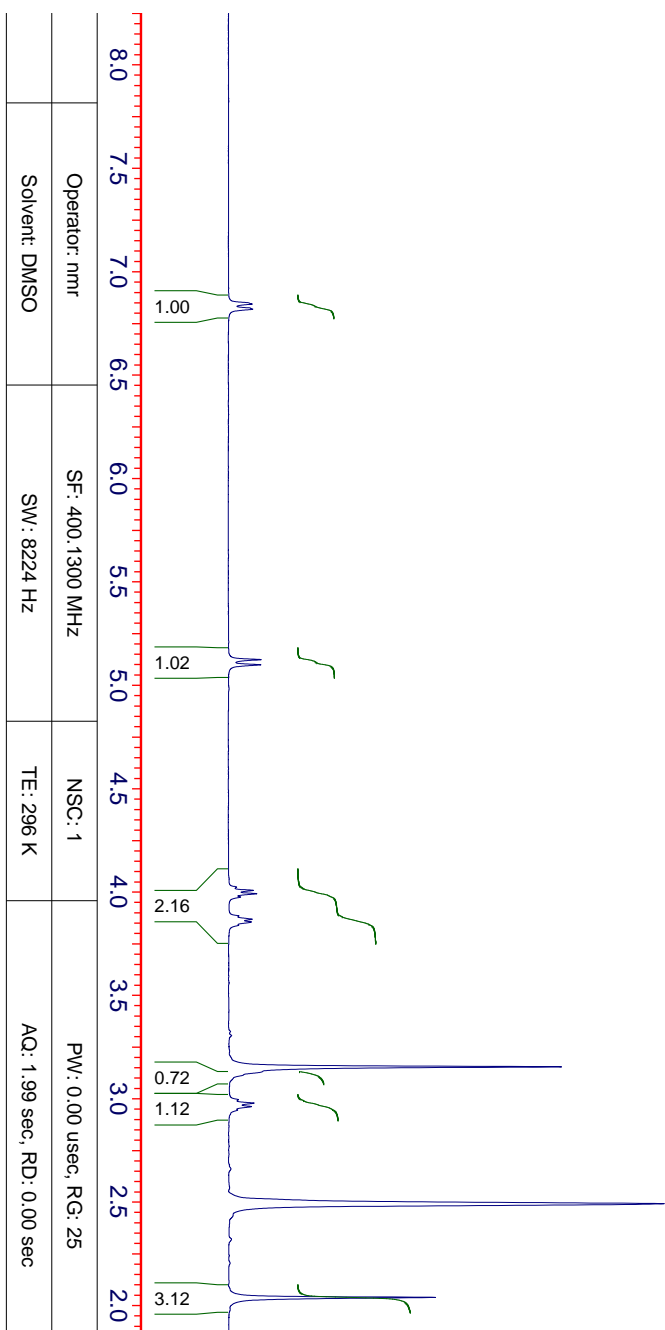
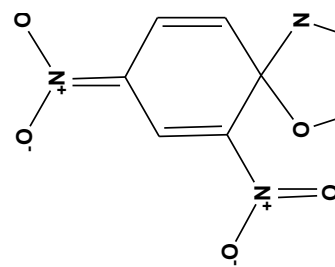
A POLYMERIC SYSTEM, Tetrahedron Letters, Vol.28, No.2, pp 159-162, 1987

10. Vladimir I. Minkin, Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds, Chem. Rev. 2004, 104, 2751-2776

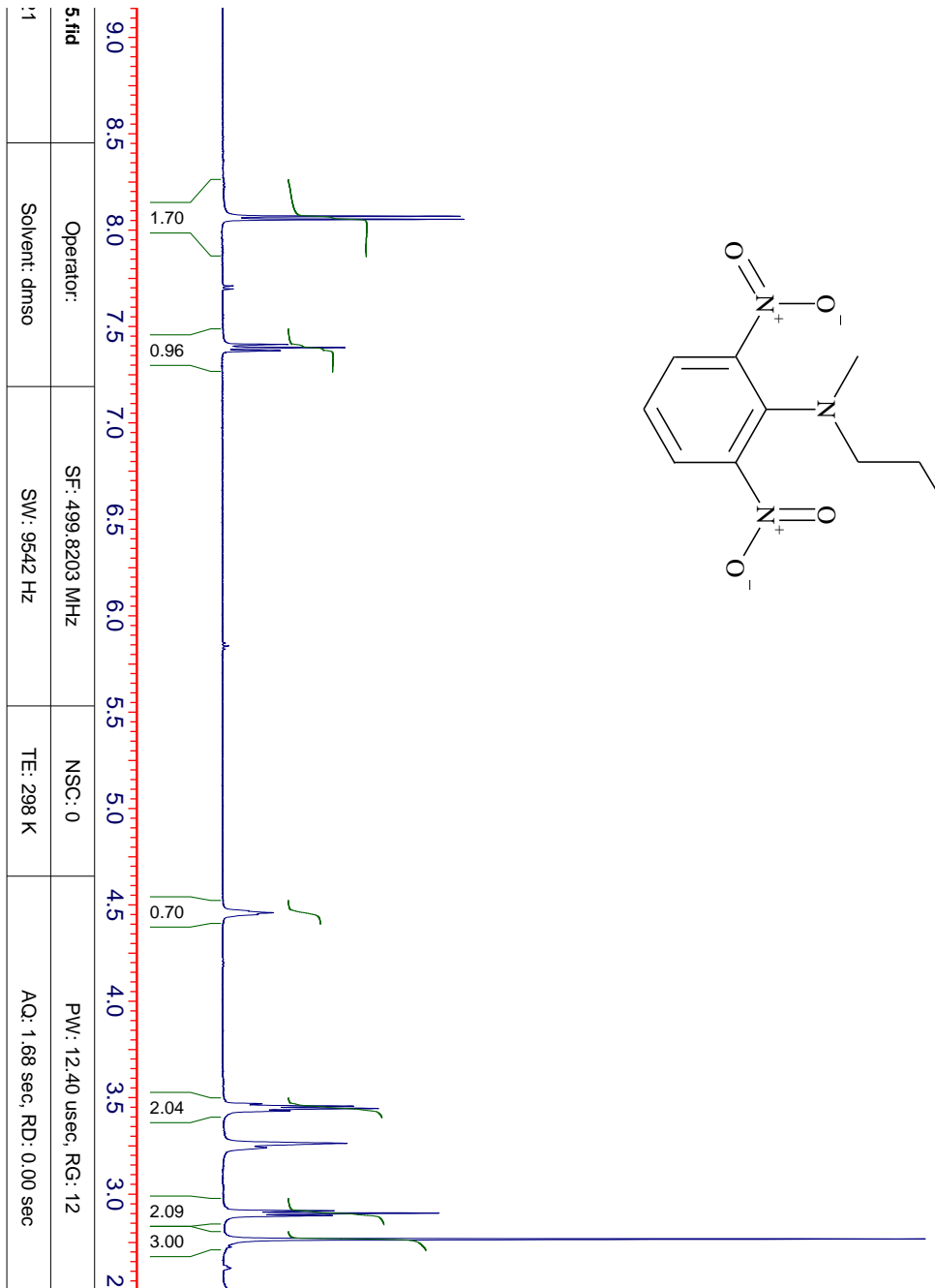
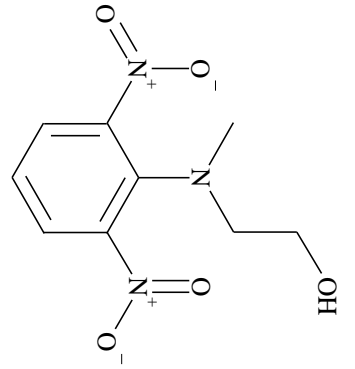
.1.fid

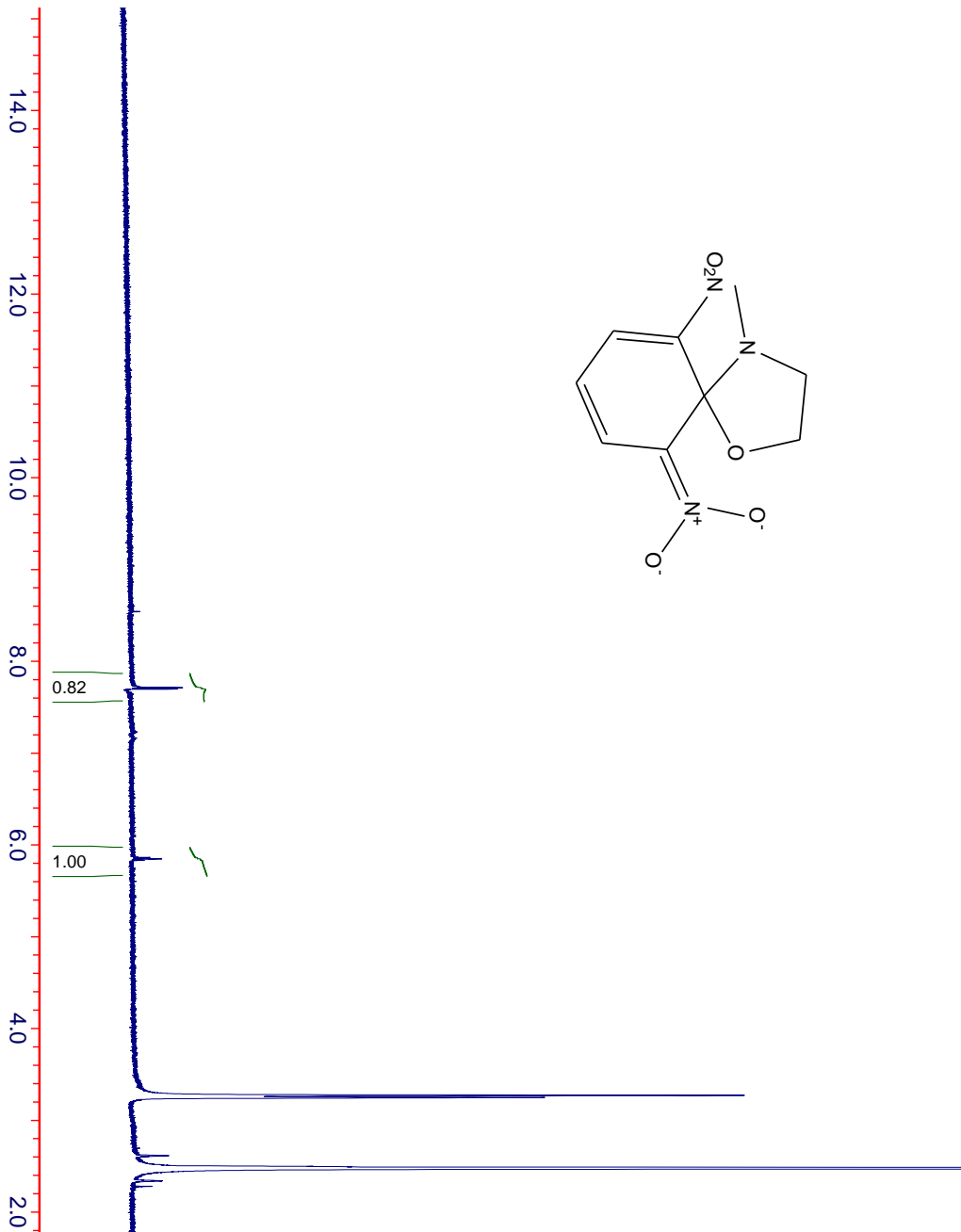
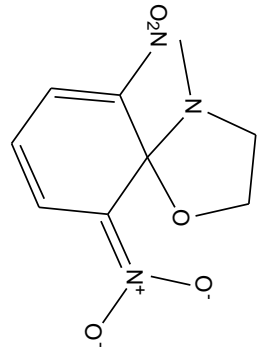


Додаток

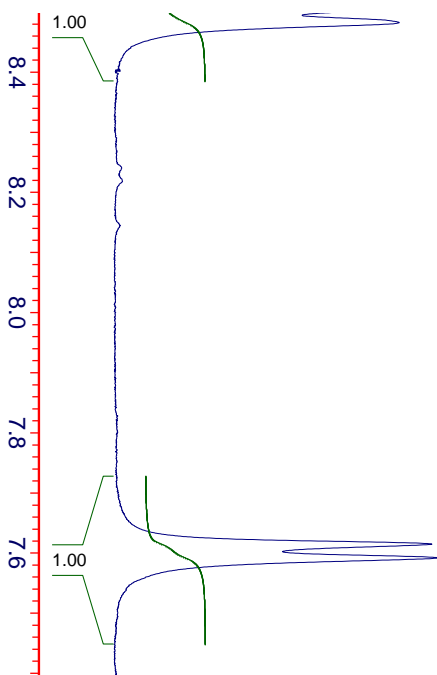


Operator: nmr	SF: 400.1300 MHz	NSC: 1	PW: 0.00 usec, RG: 25
Solvent: DMSO	SW: 8224 Hz	TE: 296 K	AQ: 1.99 sec, RD: 0.00 sec



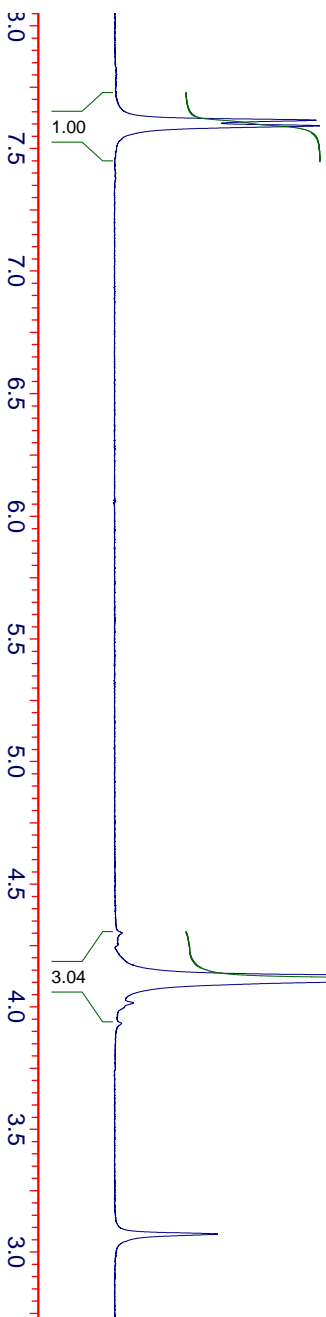
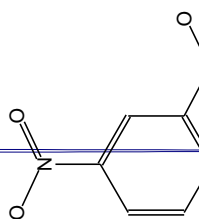


4.fid	Operator:	SF: 499.8203 MHz	NSC: 0	PW: 12.40 usec, RG: 12
21	Solvent: dmso	SW: 9542 Hz	TE: 298 K	AQ: 1.68 sec, RD: 0.00 sec

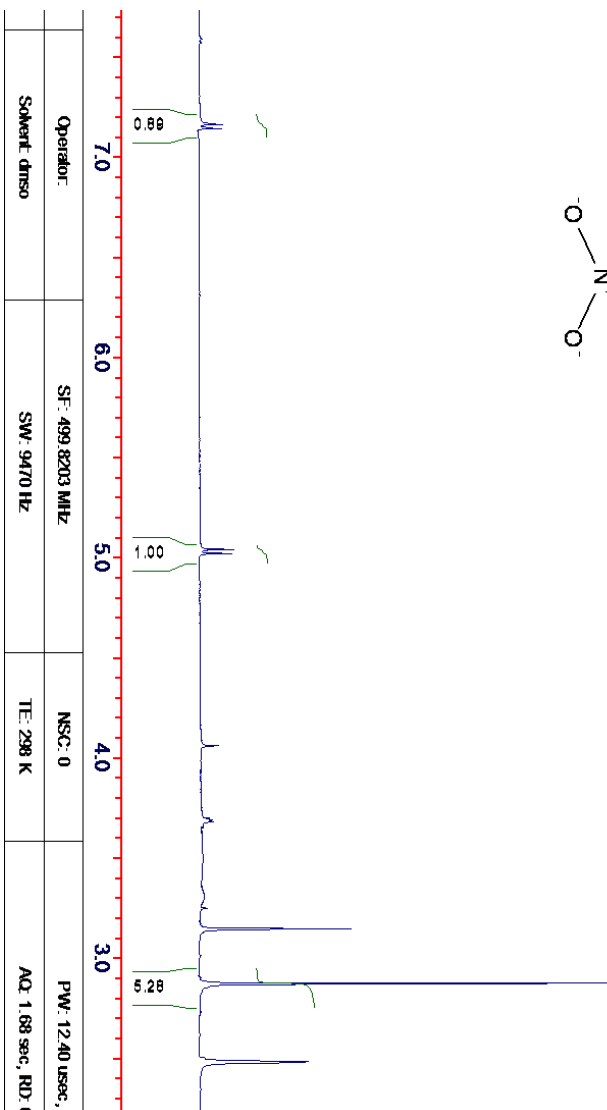
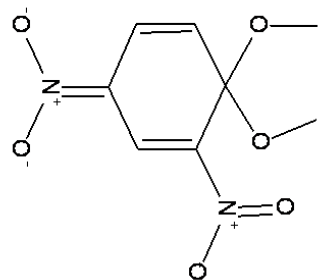


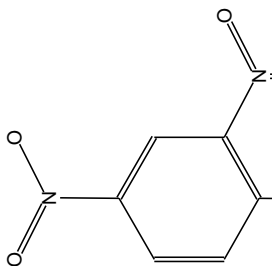
R1918342
200.15

C7H8N2O5



Vladymyrova	SF: 399.9703 MHz	NSC: 0	PW: 7.50 usec, RG: 26	
Solvent: dmsco-d6+cc14	SW: 6803 Hz	TE: 293 K	AQ: 1.33 sec, RD: 0.00 sec	opi

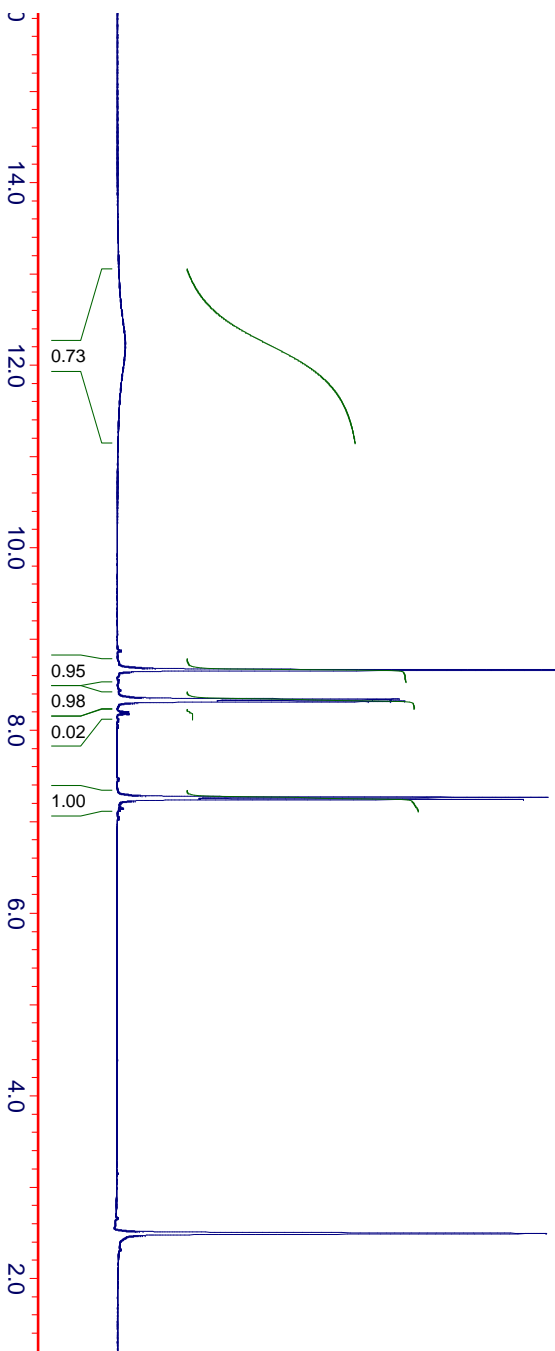
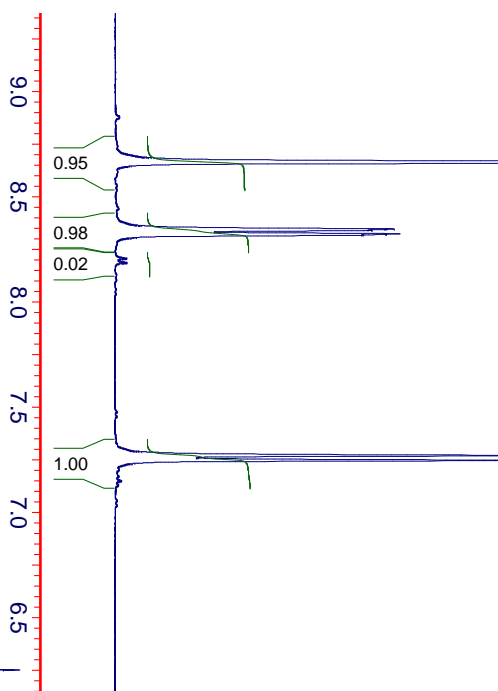




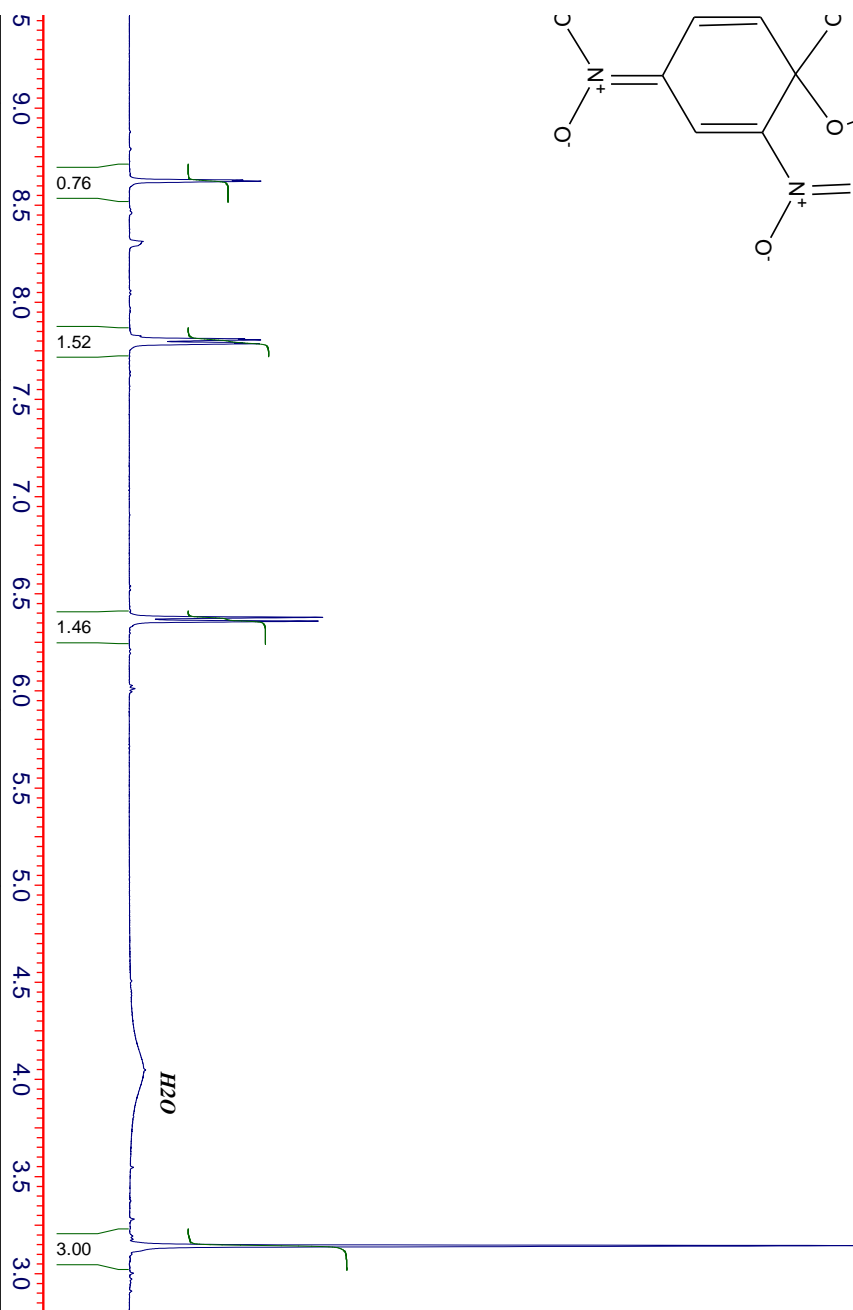
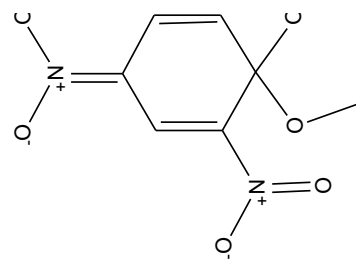
R1744064

C6H5N2O5

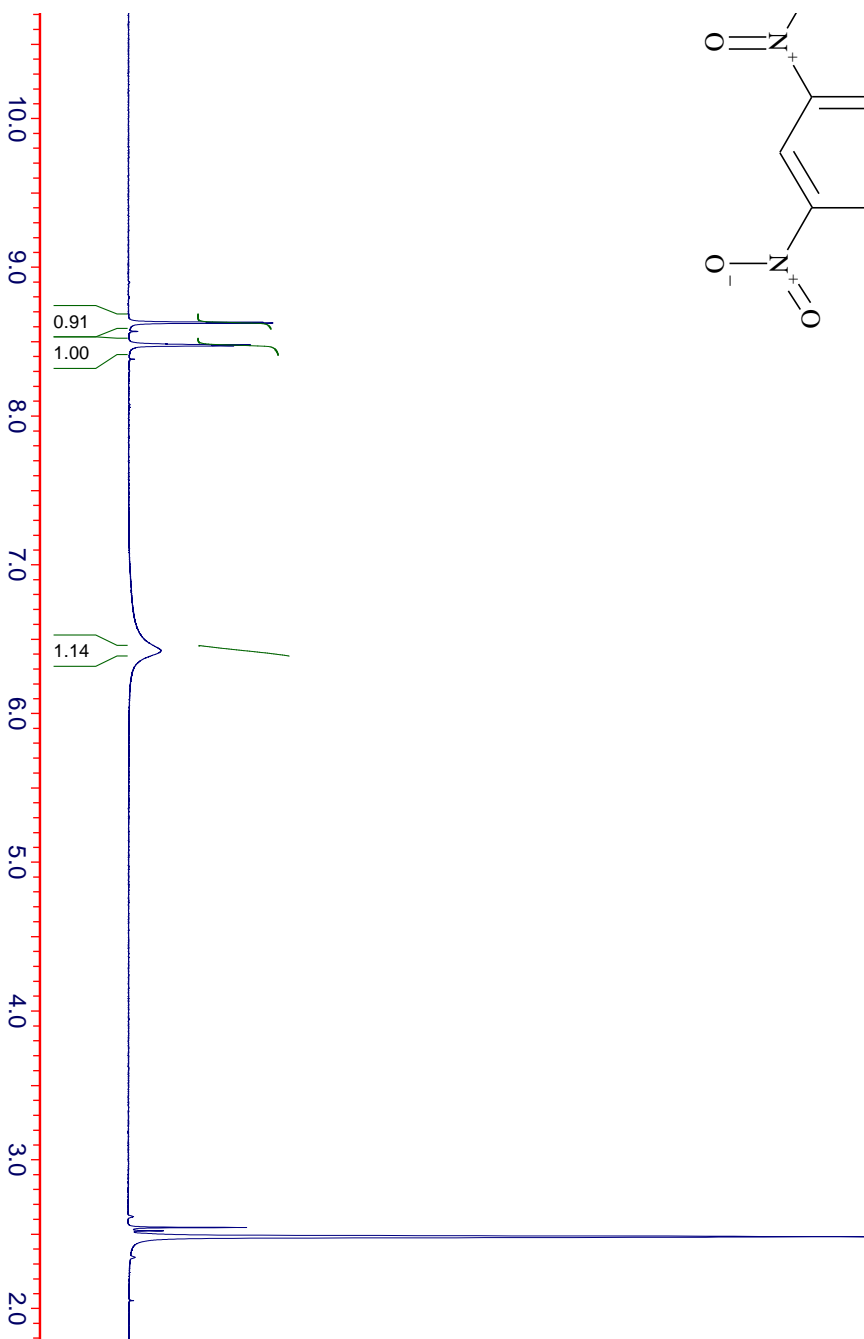
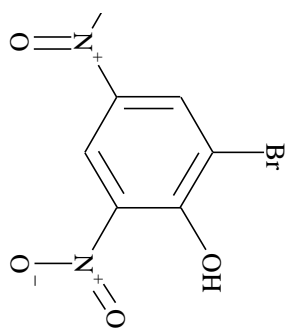
185.11



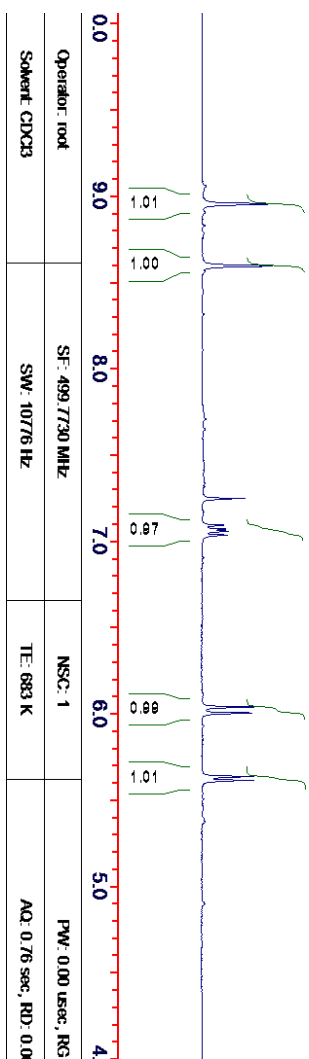
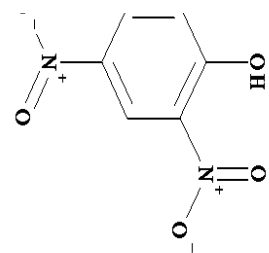
744064	Operator: Victorova	SF: 399.9800 MHz	NSC: 0	PW: 11.60 usec, RG: 24
I-2020	Solvent: dmso	SW: 7599 Hz	TE: 294 K	AQ: 2.16 sec, RD: 0.00 sec



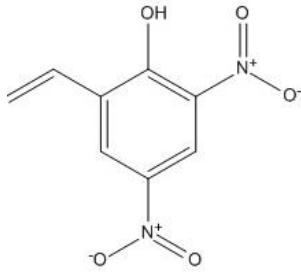
Operator: root	SF: 499.7730 MHz	NSC: 1	PW: 0.00 usec, RG: 22
Solvent: DMSO	SW: 10776 Hz	TE: 683 K	AQ: 1.52 sec, RD: 0.00 sec



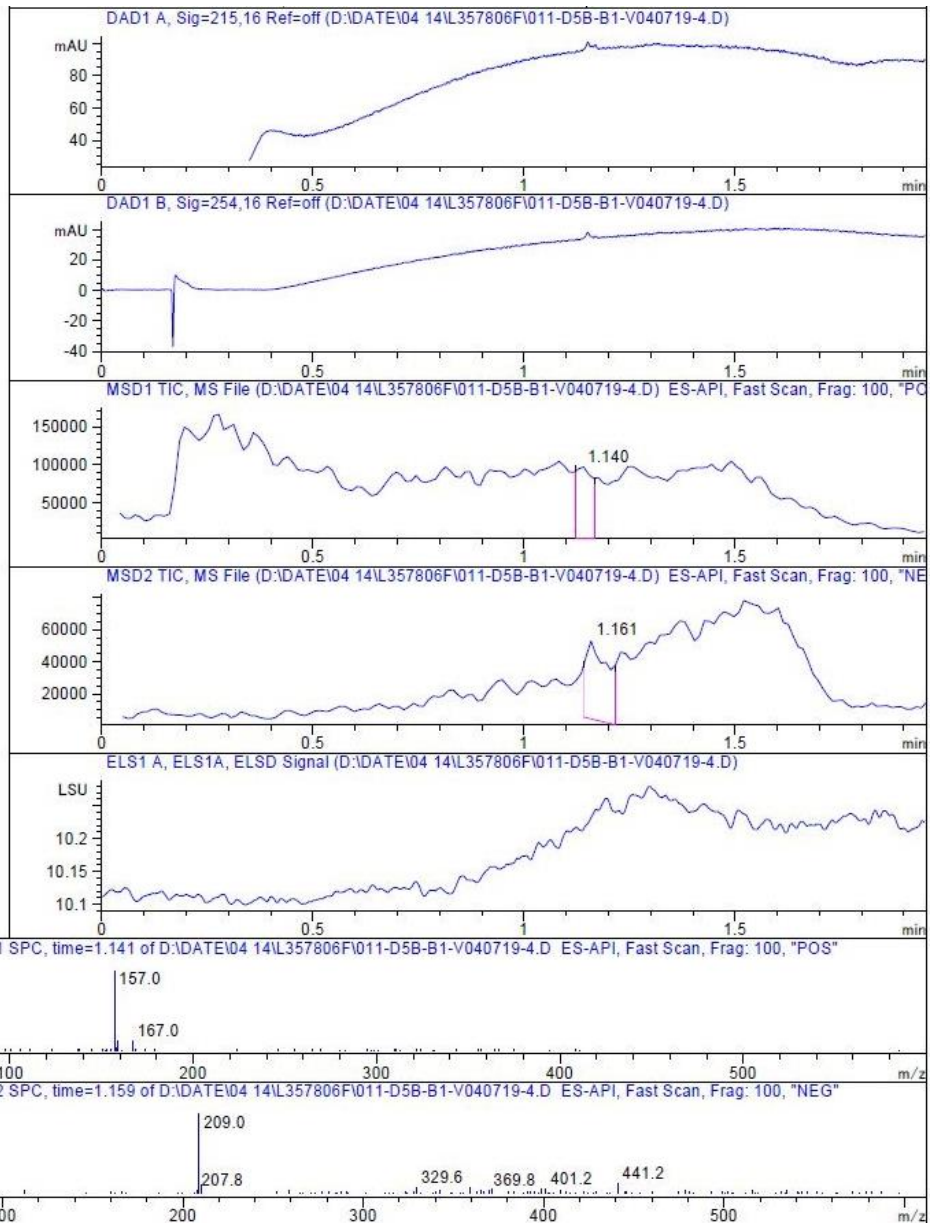
3.fid	Operator:	SF: 499.8203 MHz	NSC: 0	PW: 12.40 usec, RG: 14
1	Solvent: dmso	SW: 9542 Hz	TE: 298 K	AQ: 1.68 sec, RD: 0.00 sec



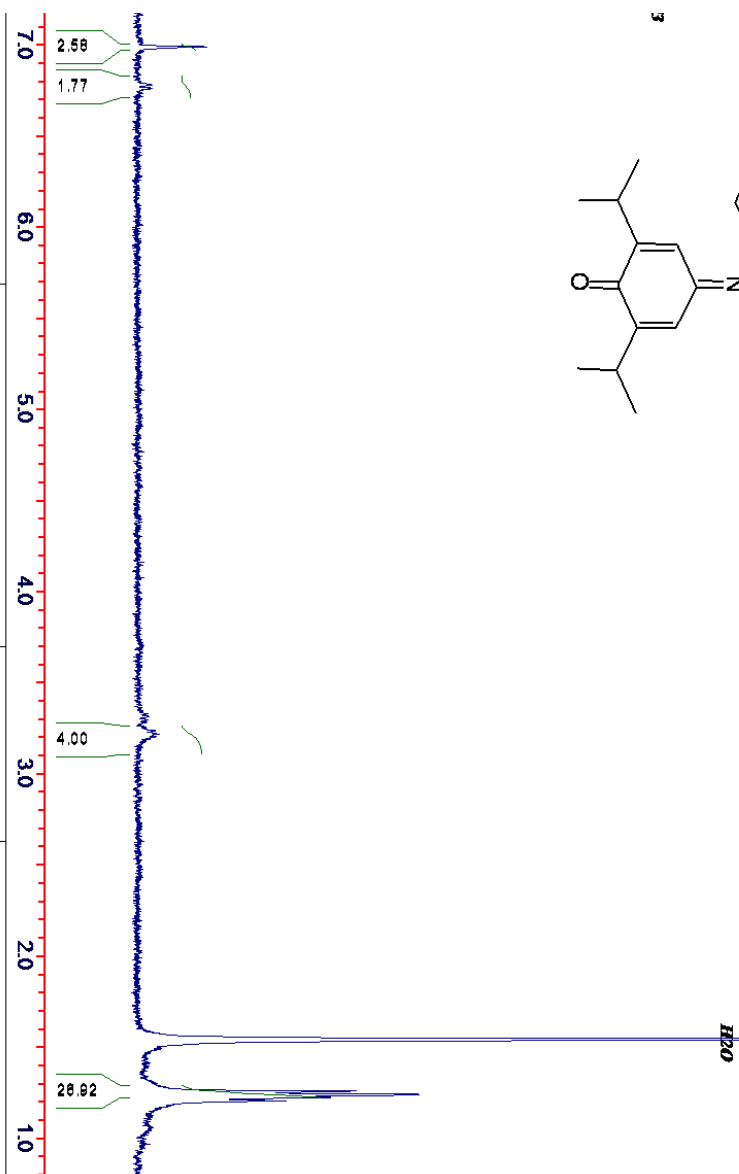
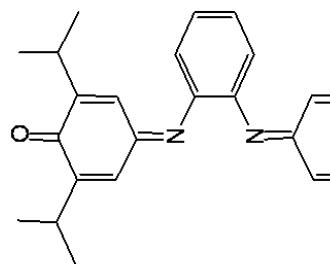
Operator: rood	SF: 499.730 MHz	NSC: 1	PW: 0.00 usec, RG
Solvent: CDCl3	SW: 10776 Hz	TE: 683 K	AQ: 0.76 sec, RD: 0.0



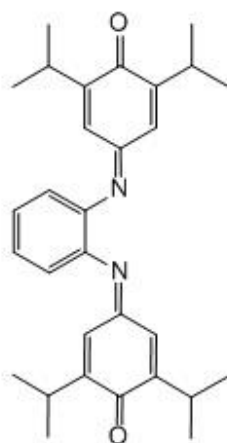
Molecular Weight: 210,14



3



Operator: nmf	SF: 400.1300 MHz	NSC: 1	PW: 0.00 usec, RG: 22
Solvent: CDCl ₃	SW: 8224 Hz	TE: 297 K	AQ: 1.99 sec, RD: 0.00 sec



Molecular Weight: 456,62

