

8. Мчедлов-Петросян Н. О., Исаенко Ю. В., Саламанова Н. В. и др. Ионные равновесия хромофорных реагентов в микроэмульсиях // Журн. аналит. химии. – 2003. – **58**, № 11. – С. 1140–1154.
9. Malis C., Butler T., MacCraith B. Influence of the surface polarity of the dye-doped sol-gel glass films on optical ammonia sensor response // Thin Solid Films. – 2000. – **368**. – P. 105–110.
10. Vacci M., Baldini F., Scheggi A. Spectrophotometric investigations on immobilized acid-base indicators // Anal. chim. acta. – 1988. – **207**. – P. 343–348.

Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков  
Харьковский национальный университет  
им. В. Н. Каразина  
Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева  
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 28.12.2007

УДК 678.664:678.744.32:54.128

© 2008

**В. Г. Серов, А. И. Перехрест, В. И. Литвяков, Л. П. Робота,  
Ю. В. Савельев**

## **Новые органо-неорганические системы на основе краун-эфирсодержащих прекурсоров, полученные золь-гель методом**

*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. Т. Картелем)*

*Novel hybrid organic-inorganic systems (HOIS) have been prepared by the sol-gel method from precursors containing silica and crown ethers fragments. Investigations of HOIS by IR-spectroscopy and thermogravimetric analysis have shown that the structure and properties of HOIS are determined by the nature of physical interactions of interstitial fragments. WAXS investigations of HOIS have been carried out. The correlation between the HOIS composition and their resistance to thermooxidative degradation opens a wide prospect for the creation of thermostable materials.*

Процесс получения полиуретанов позволяет вводить в состав макромолекул различные активные группы с целью создания функциональных материалов с регулируемой структурой [1]. Однако недостатком полиуретановых материалов является их относительно невысокие термические и химические устойчивости [2]. Известны гибридные органо-неорганические системы (ГОНС) [3, 4], а также органо-неорганические полиуретаны и полиуретаномочевины, характеризующиеся повышенной термостабильностью в сравнении с полиуретановыми и полиуретаномочевинными матрицами [5, 6]. Реакция мочевинообразования позволяет проводить краун-эфирную функционализацию органо-неорганических гибридов, что открывает возможность их использования не только в качестве комплексообразующих гибридных мембран [7] и комплексообразователей многоцелевого назначения, но и предопределяет возможность их самоорганизации посредством создания сэндвичевых структур [8]. Авторами настоящего сообщения исследованы способы создания новых функционализированных ГОНС в виде сетчатых гибридов, в которых межузловыми фрагментами являются краун-эфирсодержащие фрагменты. В качестве объектов изучения

были выбраны краунсодержащие полимочевины и полиуретаномочевины. На основе алифатического диизоцианата — гексаметилендиизоцианата (ГМДИ, Aldrich);  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана —  $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$  98% (АПТЭС, Aldrich); синтезированных краун-эфирсодержащих диаминов: 4',4''(5'')-диаминодibenзо-18(24,30)-краун-6(8,10) (ДАДБК) [ДАДБ18(24,30)К6(8,10)] [9] и как диольные составляющие полиуретаномочевин использовали простые олигоэфиры: олигоокситетраметилгликоль ММ 1000 (ПФ), олигооксиэтиленгликоль ММ 300 (600) (ПЭГ). Катализатором гидролитической поликонденсации служил  $NH_4F$  (“чда”).

Исследования проводили в среде очищенного диметилформамида (ДМФА). Контроль стадий синтеза прекурсоров ГОНС осуществляли по конверсии NCO-групп [10] и интенсивности полосы  $\nu(NCO) - 2280\text{ см}^{-1}$  ИК-спектров.

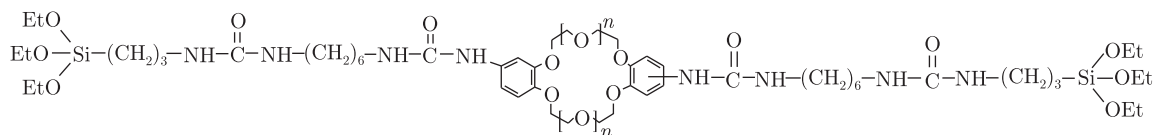
*Прекурсоры ГОНС на основе ДАДБК* (табл. 1, образцы 1–3) синтезировали при взаимодействии ГМДИ и ДАДБК в ДМФА (соотношение NCO/ $NH_2 = 2$ ) при 60–80 °С с последующим введением в реакцию массу АПТЭС (NCO/ $NH_2 = 1$ ). Показатель завершенности процесса — 100% конверсия NCO.

*Прекурсоры ГОНС на основе ДАДБК и олигоэфиров* (см. табл. 1, образцы 4–6) синтезировали по методике, аналогичной вышеописанной. При этом диизоцианатной составляющей служил макродиизоцианатный прекурсор на основе ГМДИ и олигоэфира (NCO/OH = 2; 85 °С).

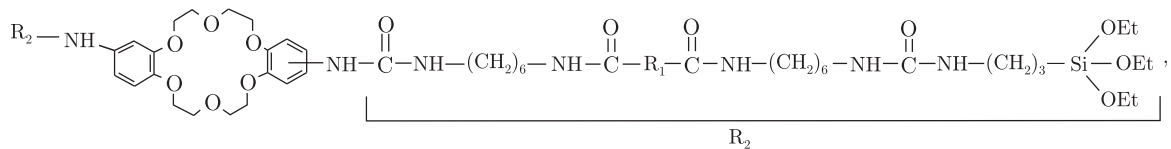
*Получение ГОНС на основе краун-эфирсодержащих прекурсоров.* К растворам прекурсоров в ДМФА при перемешивании по каплям добавляли водный раствор  $NH_4F$  (соотношение Si/ $F^- = 100$ , OEt/ $H_2O = 2$ ). Затем гели через 20 сут измельчали при охлаждении жидким азотом и сушили в вакууме при 60 °С до постоянной массы.

ИК-спектры поглощения полученных ГОНС регистрировали на спектрометре Tensor FTIR (Bruker) в области 400–4000  $см^{-1}$ . Кривые широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей получены на дифрактометре ДРОН. Стойкость образцов к термоокислительной деструкции определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе системы Паулик-Паулик-Ердей Q-1000 (Венгрия).

*Строение прекурсоров ГОНС на основе ДАДБК* (см. табл. 1, образцы 1–3) показано схематической формулой:



*Прекурсоры ГОНС на основе ДАДБК и олигоэфиров* (см. табл. 1, образцы 4–6) отличаются от образцов 1–3 наличием гибкой полиэфирной составляющей:



где  $R_1$  — фрагмент олигоэфиргликоля: ПФ, ПЭГ 300, ПЭГ 600.

ИК-спектры ГОНС на основе ДАДБК содержат полосы поглощения фрагментов соответствующих прекурсоров и силоксановых Si–O–Si связей (за счет последних формируют-

Таблица 1. Состав прекурсоров гибридных органо-неорганических систем

Номер образца	ДАДБ18К6, моль	ДАДБ24К8, моль	ДАДБ30К10, моль	ГМДИ, моль	ПФ, моль	ПЭГ 300, моль	ПЭГ 600, моль	АПТЭС, моль	W* (ДАДБК), % (мас.)	W* (Si), % (мас.)
1	1	—	—	2	—	—	—	2	33,4	4,8
2	—	1	—	2	—	—	—	2	38,1	4,5
3	—	—	1	2	—	—	—	2	42,1	4,2
4	1	—	—	4	—	2	—	2	18,5	2,7
5	1	—	—	4	—	—	2	2	14,4	2,1
6	1	—	—	4	2	—	—	2	11,1	1,6

\* Массовое содержание образца, %.

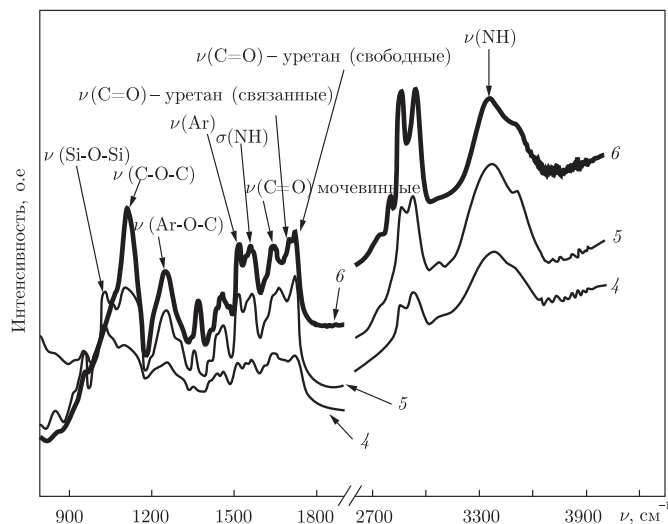


Рис. 1. ИК-спектры ГОНС (образцы 4–6)

ся узлы химической сшивки). ГОНС на основе ДАДБК-содержащих прекурсоров (образцы 1–3) характеризуются наличием полос поглощения мочевиновых фрагментов в области  $3330\text{--}3370\text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{NH})$ ,  $1640\text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{CO})$ ,  $1562\text{ см}^{-1}$  —  $\delta(\text{NH})$ ; фрагментов краун-эфирного остатка:  $1510\text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{Ar})$ , около  $1230\text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{Ar-O-C})$ , около  $1130\text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{C-O-C})$ ; полисилоксановых фрагментов:  $1050\text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{Si-O-Si})$  [11].

ИК-спектры ГОНС на основе ДАДБК и олигоэфиров (рис. 1, образцы 4–6) подобны ИК-спектрам ГОНС (образцы 1–3) за исключением разделения полосы поглощения валентных колебаний NH вследствие наличия в системе NH-фрагментов уретановых и мочевиновых групп одновременно, а также наличия полосы Амид I ( $1700\text{--}1730\text{ см}^{-1}$ ) уретановых фрагментов. ИК-спектр ГОНС на основе ПФ значительно отличается в области поглощения CO мочевиновых фрагментов (полоса более узкая и сдвинута в сторону меньших волновых чисел на  $16\text{--}25\text{ см}^{-1}$  по сравнению с подобной полосой в ИК-спектрах ГОНС на основе ПЭГ). Для образца на основе ПФ положение максимума  $\nu(\text{NH})$  смещено в низкочастотную область относительно ИК-спектров ГОНС на основе ПЭГ 600 и ПЭГ 300 на  $10$  и  $27\text{ см}^{-1}$  соответственно. Исходя из данных особенностей ИК-спектров, ГОНС на основе олигоэфиров по степени взаимодействия между фрагментами межузловых цепей расположим в следующем порядке: образец 4 < образец 5 < образец 6.

Широкоугольные рентгенографические исследования полученных ГОНС (рис. 2) показали, что для образца 2 характерна аморфно-кристаллическая структура (что, возможно, связано с конформационными особенностями индивидуального ДАДБК24К8 [8]), тогда как остальные гибриды аморфны. В гибридах с аморфной структурой на профилях рассеивания отмечены широкие максимумы, отвечающие слабо упорядоченным структурам. У образцов 1–3, в отличие от образцов 4–6, в дифрактограммах присутствует максимум  $M_1$ , отвечающий межпакетному расстоянию  $2,229\text{--}2,127\text{ нм}$ . Мы предполагаем, что это говорит о более упорядоченной структуре этих образцов. На дифрактограмме ГОНС образец 6 можно выделить только аморфное гало А, что можно трактовать как снижение концентрации слабо упорядоченных структур до критической. Как видно из табл. 1, в составе данного прекурсора количество и кремния, и краун-эфирных остатков в процентном отношении ниже по сравнению с остальными.

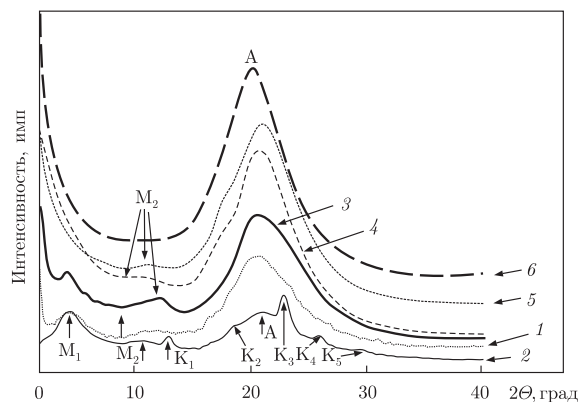


Рис. 2. Кривые широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей ГОНС (образцы 1–6)

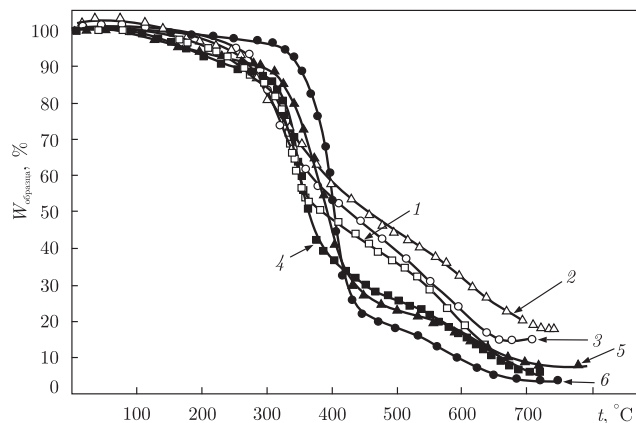


Рис. 3. Зависимость потери массы образцов ГОНС (1–6) от температуры

Совместный анализ данных ИК-спектров синтезированных ГОНС (см. рис. 1) и ТГА (рис. 3) образцов 4–6 показывает, что при температурах до 300 °С решающим фактором термоокислительной стабильности образцов является уровень межмолекулярных взаимодействий, что отмечено в литературе для органических полимеров [12]. По данным ТГА, температура 5% потери массы образцов 4, 5, 6 составляет 141, 158, 311 °С соответственно. При температурах выше 400 °С по уровню термоокислительной деструкции ГОНС могут быть расположены в обратном порядке, что коррелирует с содержанием кремния в ГОНС (см. табл. 1). Температура 5% потери массы составляет 208, 175, 267 °С для образцов 1, 2, 3 соответственно. Следует также отметить, что образцы 3, 6 характеризуются большей стойкостью к термоокислительной деструкции относительно линейных полиуретанов и полиуретаномочевин [9].

Таким образом, нами получены и идентифицированы новые гибридные органо-неорганические системы на основе кремний- и краун-эфирсодержащих прекурсоров золь-гель методом. Структура (и как следствие свойства) ГОНС определяется в основном характером физических взаимодействий межузловых фрагментов. Наличие краун-эфирных фрагментов в синтезированных гибридах придает данным системам дополнительную комплексообразующую способность. С другой стороны, процессы комплексообразования в таких системах дают возможность регулирования структуры вследствие самоорганизации системы. Использование корреляции состава ГОНС и стойкости их к термоокислительной де-

струкції відкриває можливості створення термостабільних матеріалів з регульованими властивостями (електричними, магнітними, оптичними, механічними).

1. Wei Y., Yu Y., Zhang W., Wang C. et al. A new approach to electroactive polymers via well-defined oligomers with further polymerizable end-groups // Chin. J. Polym. Sci. – 2002. – **20**, No 2. – P. 105–118.
2. Саундерс Дж. Х., Фрши К. К. Химия полиуретанов. – Москва: Химия, 1968. – 460 с.
3. Зуб Ю. Л., Чуйко А. А., Столярчук Н. В. и др. Новые аминсодержащие адсорбенты на основе мостиковых полисилсесквиоксидов // Доп. НАН України. – 2005. – № 2. – С. 117–122.
4. Помогайло А. Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Успехи химии. – 2000. – **69**. – С. 60–89.
5. Савельев Ю. В., Робота Л. П., Коробейник А. В. та ін. Використання золь-гель методу для синтезу гібридних органо-неорганічних матеріалів з уретановими фрагментами // Укр. хім. журн. – 2006. – **72**, № 11. – С. 64–68.
6. Chattopadhyay D. K., Raju K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications // Progr. Polym. Sci. – 2007. – **32**, No 3. – P. 352–418.
7. Lacan P. et al. Facilitated transport of ions through fixed-site carrier membranes derived from hybrid organic-inorganic materials // J. Membrane Sci. – 1995. – **100**. – P. 99–109.
8. Хираока М. Краун-соединения. – Москва: Мир, 1986. – 363 с.
9. Привалко В. П., Савельев Ю. В., Хаенко Е. С. и др. Теплоемкость краунсодержащих полиэфироуретаномочевин // Высокомолекул. соединения. Сер. А. – 1990. – **32**, № 8. – С. 1600–1605.
10. Сигиа С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – Москва: Химия, 1983. – 670 с.
11. Справочник по физической химии полимеров. Т. 3. ИК- и ЯМР-спектроскопия полимеров / Под ред. Г. М. Семенович, Т. С. Храмова. – Киев: Наук. думка, 1985. – 587 с.
12. Берлин А. А. Некоторые проблемы химии термостойких органических полимеров // Успехи химии. – 1975. – **44**, вып. 3. – С. 502–530.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 14.12.2007

УДК 547.854

© 2008

С. Р. Сливчук, В. С. Броварець, Е. Б. Русанов, Б. С. Драч

## Синтез нових типів ациклонуклеозидів — похідних 5-фенілсульфонілурацилу

(Представлено академіком НАН України В. П. Кухарем)

*An original approach to the synthesis of acyclonucleosides containing an arylsulfonyl group in position 5 and a 2-arylaminoethyl residue in position 1 of the uracil fragment has been developed.*

Функціоналізовані ациклонуклеозиди піримідинової або пуринової природи—важливі об'єкти біоорганічної хімії, серед яких вже знайдено ефективні антивірусні, антибластичні та імунотропні препарати [1]. При їх синтезі виникала складна проблема, пов'язана з регіоселективним введенням гідроксильних груп й аналогічних залишків до центрів