

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 76
март
2010

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- СКОПЕНКО В.В., ФРИЦЬКИЙ І.О., ГОЛЕНЯ І.О., БОЙКО О.М. Гідроксамові кислоти як місткові ліганди 3
- КОЗАК Р.С., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є. Структурні властивості сполук системи $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ при 873 К 14
- ЗАТОВСЬКИЙ І.В. Взаємодія TiN з розплавами $\text{Li}_2\text{O—P}_2\text{O}_5$: закономірності кристалізації фосфатів титану та будова $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 21
- АСАУЛА В.М., МИРНА Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г. Особливості синтезу наночастинок CdS у йонних рідкокристалічних розплавах на основі алканоеатів кадмію 27
- СОЛОВЙОВА К.Д., ПАШКОВА О.В., ГОМЗА Ю.П. Вплив умов синтезу на фрактальну структуру та властивості нанодисперсного гексафериту барію М-типу 30
- ДНЮК В.Є., ГОРЛОВА А.О., МАХАНЬКОВА В.Г., КОКОЗЕЙ В.М. Каталітичний розклад пероксиду водню різнометальними комплексами $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ з етилендіаміном у присутності електrolітів (1:1) 36
- МАКОТА О.І. Кінетика окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності дисиліциду молібдену на початкових стадіях процесу 41

Органічна хімія

- ЛЕБЕДЄВА І.О., ПОВСТЯНОЙ М.В., ПОВСТЯНОЙ В.М., РЯБИЦЬКИЙ О.Б., ПАНАСЮК О.Г. Взаємодія 4-заміщених 5-карбетокси-6-хлорометилпіримідин-2-онів з похідними гідразину і гідразиду: синтез та структура 46
- КРАВЧЕНКО В.В., ЛУЦЮК А.Ф., КОТЕНКО А.А. Вплив структури четвертинних триалкілвініламонієвих солей на швидкість їх реакцій з триетиламін-N-оксидом 55

Хімія високомолекулярних сполук

- ИЩЕНКО С.С., ДЕНИСЕНКО В.Д., ЛЕБЕДЄВ Є.В., БУДЗІНСЬКА В.Л., ШТОМПЕЛЬ В.І., МУЖЕВ В.В. Органо-неорганічні композиції на основі модифікованого карбамідом силікату натрію та ізоціанатів 58
- ЧОРНА В.М., ТОДОСІЙЧУК Т.Т., МЕНЖЕРЕС Г.Я. Кінетика адсорбції і десорбції в бінарних та потрійних розчинах полімерів 64

Содержание

Неорганическая и физическая химия

СКОПЕНКО В.В., ФРИЦКИЙ И.О., ГОЛЕНЯ И.А., БОЙКО О.Н. Гидроксамовые кислоты как мостиковые лиганды	3
КОЗАК Р.С., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е. Структурные свойства соединений системы $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ при 873 К	14
ЗАТОВСКИЙ И.В. Взаимодействие TiN с расплавами $\text{Li}_2\text{O—P}_2\text{O}_5$: закономерности кристаллизации фосфатов титана и строение $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	21
АСАУЛА В.М., МИРНАЯ Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г. Особенности синтеза наночастиц CdS в ионных жидкокристаллических расплавах на основе алканоев кадмия	27
СОЛОВЬЕВА Е.Д., ПАШКОВА Е.В., ГОМЗА Ю.П. Влияние условий синтеза на фрактальную структуру и свойства нанодисперсного гексаферрита бария М-типа	30
ДИЮК В.Е., ГОРЛОВА А.А., МАХАНЬКОВА В.Г., КОКОЗЕЙ В.Н. Каталитическое разложение пероксида водорода разнометальными комплексами $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ с этилендиамином в присутствии электролитов (1:1)	36
МАКОТА О.И. Кинетика окисления циклооктена молекулярным кислородом в присутствии дисилицида молибдена на начальных стадиях процесса	41

Органическая химия

ЛЕБЕДЕВА И.О., ПОВСТЯНОЙ М.В., ПОВСТЯНОЙ В.М., РЯБИЦКИЙ А.Б., ПАНАСЮК А.Г. Взаимодействие 4-замещенных 5-карбэтокси-6-хлорметилпиримидин-2-онов с производными гидразина и гидразида: синтез и структура	46
КРАВЧЕНКО В.В., ЛУЦЮК А.Ф., КОТЕНКО А.А. Влияние структуры четвертичных триалкилвиниламмониевых солей на скорость их реакций с триэтиламин-N-оксидом в ацетонитриле	55

Химия высокомолекулярных соединений

ИЩЕНКО С.С., ДЕНИСЕНКО В.Д., ЛЕБЕДЕВ Е.В., БУДЗИНСКАЯ В.Л., ШТОМПЕЛЬ В.И., МУЖЕВ В.В. Органо-неорганические композиции на основе модифицированного карбамидом силиката натрия и изоцианатов	58
ЧОРНАЯ В.Н., ТОДОСИЙЧУК Т.Т., МЕНЖЕРЕС Г.Я. Кинетика адсорбции и десорбции в бинарных и тройных растворах полимеров	64

Contents № 3

Inorganic and Physical Chemistry

SKOPENKO V.V., FRITSKY I.O., GOLENYA I.A., BOYKO A.N. Hydroxamic acids as bridging ligands	3
KOZAK R.S., GLADYSHEVSKY R.Ye. Structural properties of $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ compounds at 873 K	14
ZATOVSKY I.V. Interaction of TiN with $\text{Li}_2\text{O—P}_2\text{O}_5$ melts: crystallization of titanium phosphates and structure of $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	21
ASAULA V.M., MIRNAYA T.A., YAREMCHUK G.G. Peculiarities of CdS nanoparticles synthesis in ionic liquid crystalline melts based on cadmium alkanoates	27
SOLOVYOVA Ye.D., PASHKOVA Ye.V., GOMZA Yu.P. Effect of the synthesis conditions on the fractal structure and properties of nanosize M-type barium hexaferrite	30
DIYUK V.Ye., GORLOVA A.A., MAKHANKOVA V.G., KOKOZEY V.N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by heterometallic complexes of $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ with ethylenediamine at the presence of electrolytes (1:1)	36
MAKOTA O.I. The kinetics of the oxidation of cyclooctene by molecular oxygen in the presence of molybdenum disilicide on the initial stages of process	41

Organic Chemistry

LEBEDYEVA I.O., POVSTYANOY M.V., POVSTYANOY V.M., RYABITSKII A.B., PANASYUK O.G. Interaction of 4-substituted 5-carbethoxy-6-chloromethylpyrimidin-2-ones with hydrazines and hydrazide derivatives: synthesis and structure	46
KRAVCHENKO V.V., LUTSYUK A.F., KOTENKO A.A. Effect of the structure of quaternary trialkylvinylammonium salts on the rate of their reactions with triethylamine-N-oxide in acetonitrile	55

Chemistry of High-Molecular Compounds

ISHCHENKO S.S., DENISENKO V.D., LEBEDEV Ye.V., BUDZINSKA V.L., SHTOMPEL V.I., MUZHEV V.V. Organic-inorganic compositions based on Na-silicate modified with carbamide and isocyanates	58
CHORNAJA V.N., TODOSIICHUK T.T., MENZHERES G.Ya. Kinetics of adsorption and desorption from binary and ternary solutions of polymers	64

УДК 541.49

В.В. Скопенко, І.О. Фрицький, І.О. Голеня, О.М. Бойко

ГІДРОКСАМОВІ КИСЛОТИ ЯК МІСТКОВІ ЛІГАНДИ

Розглянуто донорні властивості гідроксамових кислот як місткових лігандів. Проаналізовано відомі способи координації гідроксамових кислот, встановлено особливості будови поліядерних координаційних сполук.

ВСТУП. Гідроксамові кислоти (ГК) є одним з класичних і найбільш детально досліджених сімейств хелатних лігандів у координаційній хімії [1—5]. Традиційні сфери застосування ГК і координаційних сполук на їх основі охоплюють аналітичну хімію та екстракційну металургію [1, 6]. Крім цього, ГК є важливими біолігандами, що входять до складу природних сидерофорів і використовуються в фармакології як хелатні терапевтичні агенти, інгібітори металоферментів і антибіотики [1—3, 7—11].

Висока комплексоутворююча здатність ГК була відмічена ще на початку їх досліджень, відразу після їх відкриття Лоссенем у 1869 році [1]. Найбільш відомою стала характеристична кольорова реакція з солями заліза (III), що супроводжується забарвленням розчину у яскраво-червоний колір. Вона стала основою для чутливого якісного та кількісного визначення заліза, а також ГК та їх похідних [12, 13]. Пізніше було досліджено процеси взаємодії різноманітних алкіл- і арил-гідроксамових кислот з йонами багатьох металів і встановлено, що ГК часто утворюють дуже стійкі малорозчинні або інтенсивно забарвлені внутрішньокмплесні сполуки, в яких гідроксамат-аніони координовані (O,O')-хелатним способом з утворенням 5-членних циклів. Відповідні реакції комплексоутворення знайшли широке використання в кількісному аналізі (переважно для гравіметричного та спектрофотометричного визначення металів) та гідрометалургії [1].

Крім цього, було знайдено, що деякі ГК виявилися потужними інгібіторами ряду металоферментів, причому їх інгібіторна активність напряму пов'язана із вираженою здатністю блокувати металовмісні активні центри шляхом утворення хелатних комплексів [3]. У 60–70 роках минулого століття з'явилися перші повідомлення про при-

сутність гідроксаматних груп у складі ряду важливих природних молекул та виражену біологічну активність ГК. Насамперед це стосується відкриття природних гідроксаматвмісних переносників заліза — сидерофорів, а також встановлення того факту, що ГК є потужними інгібіторами ряду металовмісних ферментів [3]. Зазначені відкриття примусили переглянути традиційні уявлення про ГК, які відтепер стали розглядатися як важливі біоліганди та об'єкти дослідження фармакології та біонеорганічної хімії.

Що ж стосується координаційної хімії, то до останнього часу за гідроксамовими кислотами закріпилося дещо трафаретне уявлення як про класичні (O,O')-хелатні ліганди у контексті дослідження реакцій з йонами металів, які приводять до утворення (O,O')-хелатних сполук. У результаті ГК вважаються традиційними органічними реагентами в аналітичній хімії. Саме в такому плані висвітлюється координаційна хімія ГК у виданих у 80-х роках минулого сторіччя монографіях [1, 2] з хімії ГК, а також оглядових статтях, присвячених розгляду донорних властивостей ГК.

Протягом останніх 15–20 років успіхи координаційної хімії та хімічної ензимології значно збільшили уявлення про донорні властивості ГК та відкрили нові можливості їх використання. Після першого повідомлення у 1989 році про місткову координацію ГК [14] було досліджено ряд принципово нових структур гідроксаматних комплексів, які наочно продемонстрували виражену схильність ГК до місткового зв'язування двох, трьох, а в деяких випадках навіть чотирьох йонів металів, що в свою чергу приводило до утворення координаційних сполук високої ядерності, цікавих з точки зору можливості створення молекулярних магнітних матеріалів на їх основі.

У 80–90-х роках з'явилися повідомлення про

відкриття нових способів координації ГК у складі координаційних сполук, відмінних від традиційного (O,O')-хелатного. Після серії публікацій, присвячених гідроксаматвмісним поліядерним сполукам — металокраунам (МС) — стало зрозумілим, що ГК можуть виявляти багато різноманітних способів координації, зокрема, місткових, і, як потенційно місткові ліганди, можуть бути основою для одержання поліядерних координаційних сполук. Це сприяло появі інтересу до ГК як перспективних лігандів у молекулярному магнетизмі та супрамолекулярній хімії. Нарешті, в останні роки в літературі з'явилися публікації, присвячені реакційній здатності координованих ГК, які продемонстрували можливий потенціал використання ГК у металоорганічній хімії та органічному синтезі.

Значні успіхи у хімії ГК, досягнуті протягом останніх років, потребують систематизації та узагальнення, а також переосмислення ролі ГК як важливої групи традиційних лігандів у координаційній хімії. Зокрема, необхідно відкинути традиційне уявлення про ГК як класичні хелатні ліганди і розглядати їх відтепер насамперед як місткові ліганди. Переважна більшість оглядових статей по ГК, що з'явилися у літературі протягом останніх 15 років, була присвячена їх властивостям як інгібіторам металоензимів [7—10, 15]. Лише в останні три роки з'явилися дві оглядові статті, в яких уперше проводилися спроби проаналізувати таку особливість ГК, як здатність до місткової координації [16, 17]. Однак у зазначених оглядах, а також у ряді оригінальних дослідницьких статей на цю тему не було глибокого аналізу літературних даних, як правило, автори обмежувалися розглядом 4—5 способів місткового зв'язування ГК, так що більшість відомих способів координації ГК залишалися поза увагою авторів. Все це спонукало нас до написання цього огляду, в якому ми намагалися проаналізувати насамперед роботи по дослідженню нових способів координації ГК.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Незаміщені гідроксаматні групи містять у своєму складі три альтернативні донорні центри — два атоми кисню та один атом азоту, а також два протони, здатні до дисоціації і заміщення йонами металів. В N- та O-заміщених ГК кількість здатних до дисоціації протонів зменшується, крім того, відповідні атоми азоту та кисню втрачають здатність координувати йони металів.

ГК та їх аніони існують у двох таутомерних формах — гідроксамовій і α -гідроксиоксимній. Крім цього, за даними ЯМР, кожна з цих форм може існувати як Z- і E-ізомери (рис. 1). Як і у випадку амідів, набагато більш преференційними є Z-ізомери.

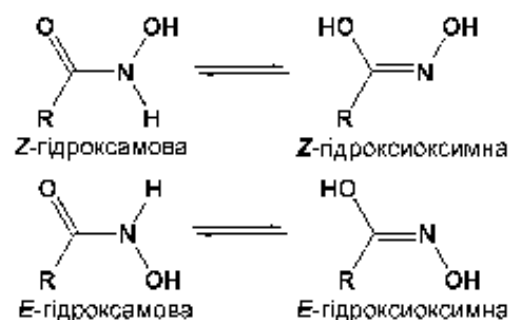


Рис. 1. Таутомерні форми гідроксамових кислот.

Звичайні незаміщені гідроксамові кислоти, як правило, знаходимо виключно у гідроксамовій формі [2]. Оксимна форма є набагато менш стійкою, однак у розчинах ГК можуть існувати у вигляді рівноважної суміші двох таутомерів, хоча виділити оксимну форму здебільшого не вдається. Остання характеризується відносно більшим вмістом і більшою стійкістю у лужних розчинах. В той же час для O-алкілованих ГК (наприклад, для бензоїлацетилгідроксамової кислоти) через різну розчинність двох форм в етиловому ефірі можливе виділення обох форм. При цьому стійкість оксимної форми набагато менша. Крім цього, оксимна форма може реалізовуватися в координованих гідроксаматах у складі координаційних сполук, що буде обговорюватися нижче. Висновки щодо існування ГК в одній із таутомерних форм робляться найчастіше на підставі результатів рентгеноструктурного аналізу, ЯМР та ІЧ-спектроскопії.

ГК є слабкими кислотами: значення pK_a , що відповідає дисоціації O—H-протона звичайно знаходиться в межах 8–11 логарифмічних одиниць. Типові значення аліфатичних ГК складають 9–11 логарифмічних одиниць, ароматичних — 8–9. В той же час присутність сильних електроноакцепторних груп у α -положенні по відношенню до гідроксаматної функції може суттєво (на 1–2 порядки) знижувати величини pK_a . Так, величина pK_a 2-оксиминогідроксамової кислоти складає 8.16, а 5-нітросаліцилгідроксамової кислоти — 5.56 [1]. Дисоціація N—H-протонів, як і у випадку амідів, може відбуватися лише у сильнолужному середо-

вищі, але відповідні величини pK_a , очевидно, суттєво нижчі, ніж у амідів (15–18). Про це свідчить повідомлене значення pK_a для О-етилацетогідроксамової кислоти (11.37), в якій немає О–Н-протонів, тобто дисоціації можуть зазнавати лише протони N–H-функції [1]. Полегшення дисоціації може бути пов'язано з існуванням таутомерної оксимної форми моноаніону в розчині, подальше депротонування якої може відбуватися набагато легше, ніж гідроксаматного таутомеру, особливо якщо моноаніон входить до складу хелатного металоциклу (рис. 2). Однак у літературі немає відомостей про вимірювання другої константи дисоціації незаміщених ГК, яка відповідає дисо-

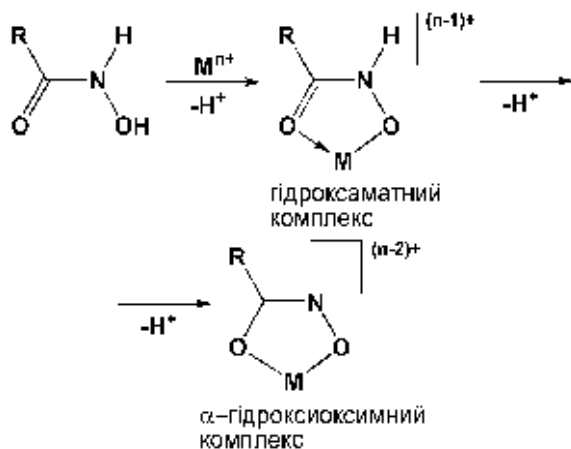


Рис. 2. Ступінчасте депротонування гідроксамових кислот з послідовним утворенням гідроксаматного та α -гідроксиоксиматного комплексів.

ціації N–H-протону. Це свідчить про те, що величина даної константи перевищує 12 логарифмічних одиниць. У той же час є ряд повідомлених структур гідроксаматних комплексів, які містять залишки двократно депротонованих ГК, координованих як у гідроксаматній, так і у оксимній формах. Основна функція ГК виражена вкрай незначно: протонування ГК з утворенням катіонів може відбуватися лише у середовищі концентрованих сильних кислот (сірчаної, хлорної тощо).

Як і у випадку амідогруп, більшість хімічних властивостей гідроксаматних груп можна інтерпретувати з точки зору делокалізації неподіленої електронної пари атома азоту на π -орбіталі карбонільної групи. Більш того, на відміну від амідогруп, у гідроксаматних групах атом азоту безпосередньо утворює ковалентний зв'язок з атомом кисню, який також бере участь у перероз-

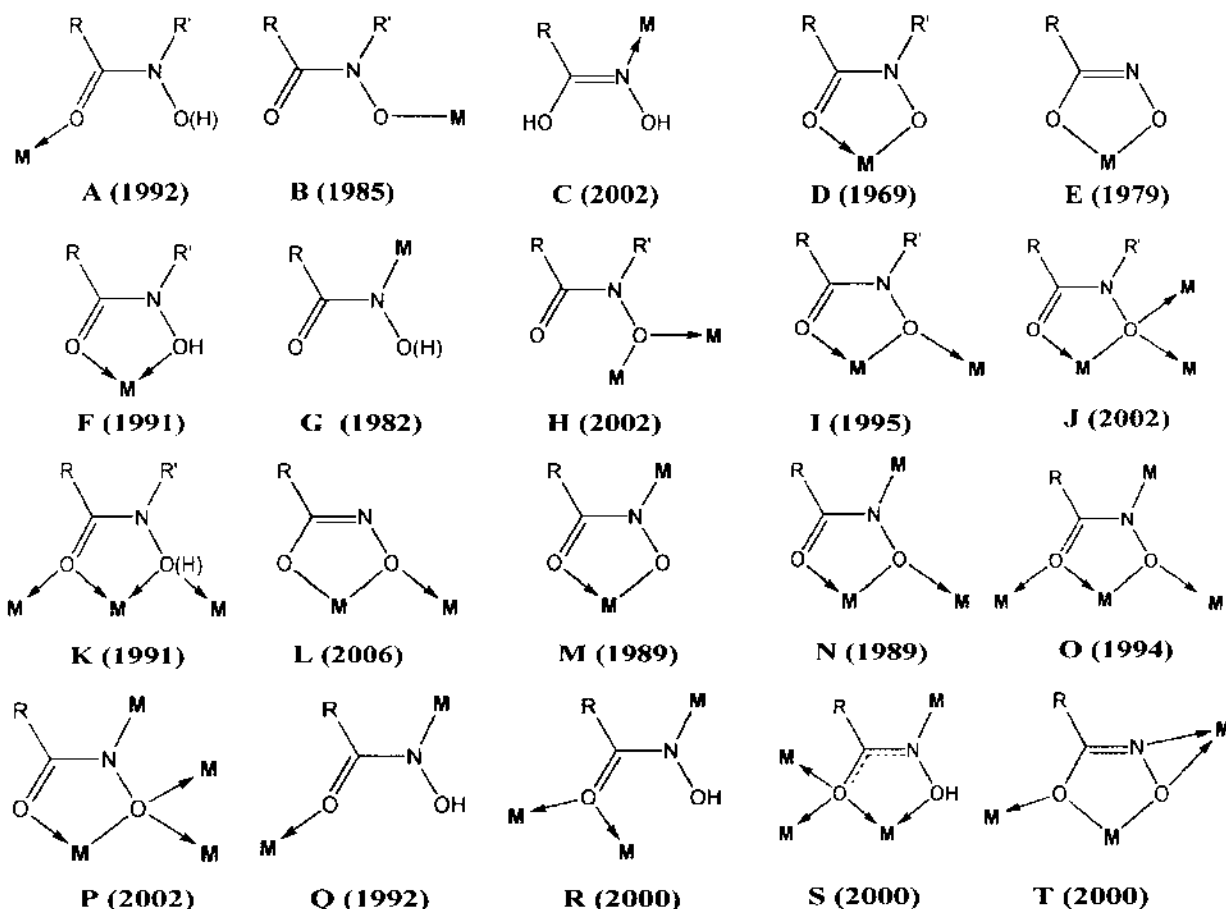
поділі електронної густини з атома азоту. Дані ефекти приводять до того, що зв'язок C–N деякою мірою набуває подвійного характеру, наслідком чого є планарна будова гідроксаматних груп [18].

N-заміщені гідроксаматні групи координуються йонами металів лише через атоми кисню, третинний атом азоту не бере участі в утворенні зв'язку. Така ж сама ситуація спостерігається у незаміщених по атому азоту гідроксаматних групах, якщо вони утворюють комплекси з металами, не здатними істотно знижувати pK_a амідних протонів. N-координація гідроксаматних груп без заміщення протону йоном металу повинна була б привести до втрати планарності. Очевидно, що подібні зміни енергетично не вигідні, у зв'язку з чим такий тип координації не реалізується [19].

При N-депротонуванні гідроксаматних груп з'являється можливість координації йоном металу атома азоту зі збереженням площинної будови самої групи. В присутності йонів перехідних металів pK_a N–H-протонів ГК, як і у випадку амідів, може значно знижуватися. Процеси депротонування гідроксаматного атома азоту та утворення зв'язків метал—азот є характерними лише для небагатьох металів, що суттєво виграють в енергії стабілізації кристалічним полем при заміщенні кисню азотом у їх координаційній сфері. Що стосується “жорстких” йонів металів, які виявляють високу спорідненість до кисневих донорів, то взаємодія ГК з йонами таких металів у присутності лугів також може приводити до двократного депротонування ліганду з одночасним перегрупуванням в оксимну форму з утворенням (O,O')-хелатного циклу.

Аналіз літературних даних дозволяє стверджувати, що на сьогоднішній день відомі 20 способів координації гідроксамових кислот у складі координаційних сполук (таблиця). При цьому слід підкреслити, що 16 з них були знайдені протягом останніх 20 років (після встановлення можливості місткової координації гідроксаматів у 1989 році), зокрема 8 з них — після 2000 року (таблиця). Зазначимо, що із 20 відомих способів координації 13 є містковими. Очевидно, що і в найближчому майбутньому можливе знаходження нових способів координації. Зокрема, поки що немає рентгеноструктурних підтверджень можливості реалізації μ_3 -O-місткової координації гідроксаматного атома кисню (без участі у координації карбонільного кисню), а також способів координації, в яких би карбонільний атом кисню зв'язував два

Способи координації гідроксаматної групи в координаційних сполуках (у дужках указано рік першого рентгено-структурного спостереження)



йони металів (без участі гідроксаматного кисню). Хелатна (N,O)-координація N–O з утворенням тричленного металоциклу досі не отримала жодного рентгеноструктурного доказу, хоча раніше висновок про утворення такого циклу було зроблено на підставі результатів експериментальних досліджень у розчині і теоретичних розрахунків [20].

Монодентатна координація гідроксамових кислот або їх аніонів через гідроксаматний або карбонільний атом кисню (таблиця, А, В) є нетиповою для гідроксаматів і спостерігається дуже рідко. Монодентатна координація через карбонільний кисень (таблиця, А) була зафіксована лише у двох випадках. У комплексі мангану (II) з *o*-хінолін-гідроксамовою кислотою [21] монодентатна O-координація нейтральної гідроксаматної групи супроводжується утворенням 5-членного хелатного циклу за участю додаткового донорної

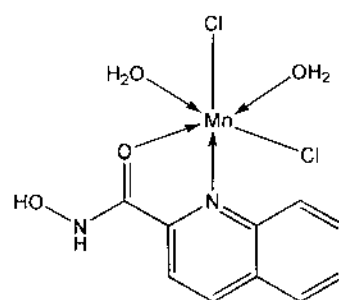


Рис. 3. Будова координаційної сполуки мангану (II) з *o*-хінолін-гідроксамовою кислотою $[Mn(o\text{-quha})(H_2O)_2Cl_2]$ [21].

групи атома азоту хінолінового кільця (рис. 3). Також спосіб координації А спостерігався у структурі натрієвої солі піридин-2,6-дигідроксамової кислоти, причому N–O-група є депротонованою [22].

Монодентатна координація через гідрокса-

матний кисень (таблиця, В) у чистому вигляді була зафіксована лише у чотирьох випадках, зокрема, у структурі комплексу диметилолова (IV) з N-метилацетогідроксавою кислотою (рис. 4) [23] та біядерному комплексі галію (III) з поліфункціональним сидерофором ангуїбактином (рис. 5) [24]. В останньому утворення хелату за участю гідроксаматного кисню і тiazолатного азоту виявляється суттєво більш преференційним, ніж утворення класичного (O,O')-гідроксаматного хелату, оскільки в останньому випадку унеможлиблювалося би утворення чотирьох суміжних хелатних циклів. Отже, в даному випадку такий спосіб координації є значною мірою вимушеним.

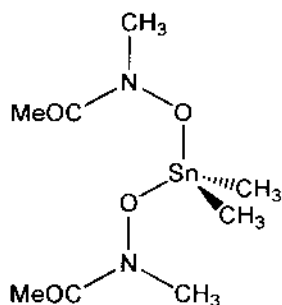


Рис. 4. Будова комплексу диметилолова (IV) з N-метилацетогідроксавою кислотою [23].

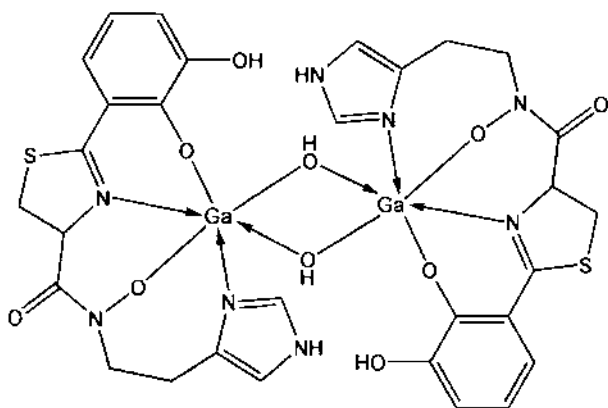


Рис. 5. Будова біядерного комплексу галію (III) із гідроксаматвмісним сидерофором ангуїбактином [24].

Спосіб В (таблиця) також може реалізовуватися у стерично ускладнених сполуках з обмеженою кількістю вакантних позицій у координаційній сфері. Так, монодентатна координація аніону фенолгідроксавої кислоти спостерігалася в аксіальній позиції порфіринового комплексу заліза (III) (рис. 6) [25] та у сполуках триарилстибію і

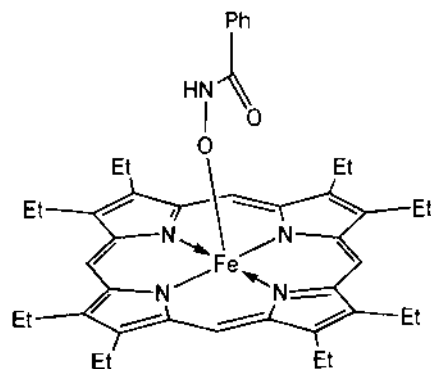


Рис. 6. Будова порфіринового комплексу заліза (III) з монодентатною координацією гідроксаматного кисню в аксіальній позиції [25].

тетрафенілстибонію [26, 27]. Також у літературі є декілька прикладів монодентатної O-координації депротонованого залишку N-гідроксисукциніміду та його похідних, які з формальної точки зору є аніонами гідроксавих кислот [26].

Монодентатна N-координація нейтральної гідроксаматної групи, яка знаходиться в оксимній формі (таблиця, С), була зареєстрована лише у чотирьох випадках, причому вона може реалізовуватися лише за умови утворення хелатного циклу за участю гідроксаматного атома азоту та іншої донорної групи, що знаходиться в α - або β -положенні по відношенню до гідроксаматної. Так, у внутрішньокмплексній сполуці паладію (II) з саліцилгідроксавою кислотою (Sha) складу $[Pd(Sha-H)_2]$ два моноаніони Sha утворюють 6-членні хелатні цикли за участю атома кисню депротонованої фенольної групи та оксимного атома азоту (рис. 7) [28]. Також нещодавно було повідомлено

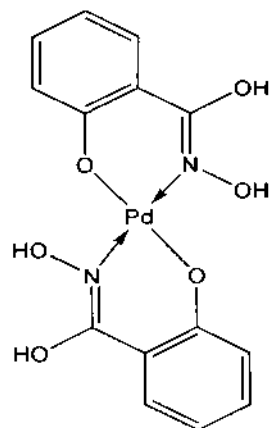


Рис. 7. Будова внутрішньокмплексної сполуки паладію (II) з саліцилгідроксавою кислотою [28].

структури трьох комплексів з оксалодигідроксавою кислотою (Oxha) складу $[M(\text{phen})_2(\text{Oxha})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (де phen — 1,10-фенантролін; $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) [29]. У даних сполуках Oxha координована у хелатний спосіб через обидва гідроксаматні атоми азоту, отже, кожна гідроксаматна група формально є монодентатно N-координованою [29].

Класичним і найбільш типовим вважається (O,O')-хелатний спосіб координації однократно депротонованої гідроксаматної групи (таблиця, D). Реалізація цього способу координації, як правило, супроводжується утворенням стійких і дуже часто малорозчинних внутрішньокмплесних сполук з йонами металів, які знайшли широке застосування в аналітичній хімії [1, 6]. Перше рентгеноструктурне підтвердження даного способу координації з'явилося в 1969 році в результаті дослідження кристалічної будови дигідрату *трис*-(бензогідроксамато)заліза (III) [30]. У наступні роки було проведено численні рентгеноструктурні дослідження комплексів багатьох металів, зокрема, міді (II) [31], хрому (III) [32], торію (IV) [33] та гафнію (IV) [34] з аналогічним типом координації.

(O,O')-хелатна координація (таблиця, D) спостерігалася у більшості досліджених структур гідроксаматних металокомплексів; на початок 2010 року кількість повідомлених структур з таким типом координації перевищувала 170, причому майже третина з них приходить на гідроксамати заліза (III). Більшість досліджених сполук, в яких реалізується спосіб координації D, є *трис*-(гідроксаматами), для гафнію (IV) [34] і торію (IV) [33, 35] повідомлено структури тетракіс(гідроксаматних) комплексів.

(O,O')-хелатний спосіб координації гідроксаматів може також реалізовуватися при двократному депротонуванні ГК, при цьому утворюється координований двозарядний аніон в оксимній формі (таблиця, E). Як зазначалося вище, у відсутності йонів металів-комплексоутворювачів йонізація гідроксаматних груп по другому ступеню не відбувається і присутність “вільних” двозарядних аніонів не вдається зафіксувати ані в розчині, ані в кристалічному стані у вигляді солей. У складі координаційних сполук двозарядні аніони ГК в оксимній формі завжди координуються (O,O')-хелатним способом або похідними від нього хелатно-містковими способами координації (див. нижче). Як правило, сполуки, в яких реалізується спосіб E (таблиця) одержують при дода-

ванні двох еквівалентів основи на один гідроксаматний ліганд, найчастіше у неводних розчинах. Спосіб координації E у гідроксаматних сполуках металів уперше був зафіксований у комплексі уранілу (VI) [36] з N-фенілбензогідроксавою кислотою і пізніше неодноразово спостерігався у гідроксаматних комплексах “жорстких” елементів *p*-блоку (силіцію [37, 38], германію [37], диалкілола [39], трифенілстибію [27]), трьох- і більш високзарядних йонів *d*- і *f*-металів (кобальту (III) [40, 41], хрому (III) [40, 42], оксохрому (V) [43], диоксомолібдену (VI) [44, 45]), а також металів підгрупи платини (платини (II) [46, 47], осмію (II) [48]). Загальна кількість досліджених методом рентгеноструктурного аналізу координаційних сполук, в яких реалізується спосіб координації E (таблиця), налічує декілька десятків. Цікаво, що серед цих сполук є лише один комплекс заліза, повідомлений у 2008 році [49], що ще раз підтверджує виключно високу стійкість (O,O')-хелатних гідроксаматів заліза (III) з координацією способом D (таблиця).

Поряд з (O,O')-хелатними способами координації моно- та дианіонів ГК відомі також нечисленні випадки такої координації нейтральних ГК (таблиця, F). Уперше такий спосіб координації було зафіксовано при рентгеноструктурному дослідженні одновимірного координаційного полімеру талію (I) з моноаніоном малонодигідроксавої кислоти (Маha) складу $[\text{Ti}(\text{Маha-H})_n]$ [50]. У цій сполуці ацидоліганд містить дві гідроксаматні функції — одну нейтральну і одну депротоновану, координовані (O,O')-хелатними способами (таблиця, D та F відповідно). Пізніше спосіб координації F (таблиця) було виявлено у координаційному полімері літію з бензогідроксавою кислотою (Bzha) складу $[\text{Li}(\text{Bzha-H})(\text{Bzha})_n]$ [51], а також у різнолігандному комплексі нікелю (II) з тетрадентатним лігандом піридиламінового типу (PyA) та ацетогідроксавою кислотою (Aha) складу $[\text{Ni}(\text{PyA})(\text{Aha})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ [52].

Відомі також сполуки, в яких реалізуються місткові способи координації гідроксаматних груп за участю гідроксаматного атома кисню. Ці способи координації включають один моноатомно-містковий ($\mu_2\text{-O}'$, таблиця, H) і чотири хелатно-місткових, зокрема, бінуклеативний ($\text{O}, \mu_2\text{-O}'$) (таблиця, I), два тринуклеативних: ($\text{O}, \mu_3\text{-O}'$) і ($\mu_2\text{-O}, \mu_2\text{-O}'$) (таблиця, J, K), а також бінуклеативний ($\text{O}, \mu_2\text{-O}'$) хелатно-містковий спосіб на основі двократно депротонованої гідроксаматної групи в

оксимній формі (таблиця, L). Слід зазначити, що способи координації Н та J спостерігалися лише у багатоядерних структурах, де вони реалізуються поряд з іншими, більш типовими способами координації. Приклади самостійної реалізації даних способів координації у координаційних сполуках на сьогоднішній день невідомі.

Хелатно-містковий спосіб координації (O, μ_2-O') з містковим гідроксаматним атомом кисню (таблиця, I) неодноразово спостерігався при дослідженні структур біядерних комплексів, що використовувались як структурні моделі біметальних активних центрів ферментів, отримані при заміщенні карбоксилатних лігандів на гідроксаматні у карбоксилатних димерах нікелю (II), кобальту (II), мангану (II) і цинку [53—57], наприклад, у комплексі складу $[Ni_2(Aha-H)_2(TMEDA)_2(OAc)](OAc) \cdot HOAc \cdot H_2O$ (де TMEDA — N,N,N',N'-тетраметил-1,2-діаміноетан) [56]. Гідроксаматні атоми кисню двох лігандів виконують роль одноатомних містків, координуючи одночасно два йони металу, ще один місток утворює ацетатна група [56]. Переважна більшість із 40 комплексів, у яких було спостережено спосіб координації I — це біядерні сполуки, у яких центральні атоми пов'язані одночасно гідроксаматними та $(-OCO-)$ -карбоксилатними містками. Цікаво, що аналогічний хелатно-містковий спосіб координації (O, μ_2-O') з містковим карбонільним атомом кисню у структурах комплексів не спостерігався.

Тринуклеативний хелатно- μ_3 -містковий спосіб координації (O, μ_3-O') з трикратно містковим гідроксаматним атомом кисню (таблиця, J) був уперше встановлений при рентгеноструктурному дослідженні 7-ядерного комплексу нікелю (II) з 2-(диметиламіно)-фенілгідроксамовою кислотою [58] і до останнього часу ця сполука залишалась єдиним прикладом реалізації даного способу координації. Нещодавно цей спосіб координації був виявлений нами у структурі координаційного полімеру на основі 12-металокрауну-4 міді (II) з малономоногідроксамовою кислотою [59], а також його спостерігав Пекорейро у декаядерних гетерометальних 22-металокраунових-8 комплексах мангану (III) та лантанідів (III) із саліцилгідроксамовою кислотою складу $[Ln^{III}_4Mn^{III}_6(Shi-2H)_2(Shi-$

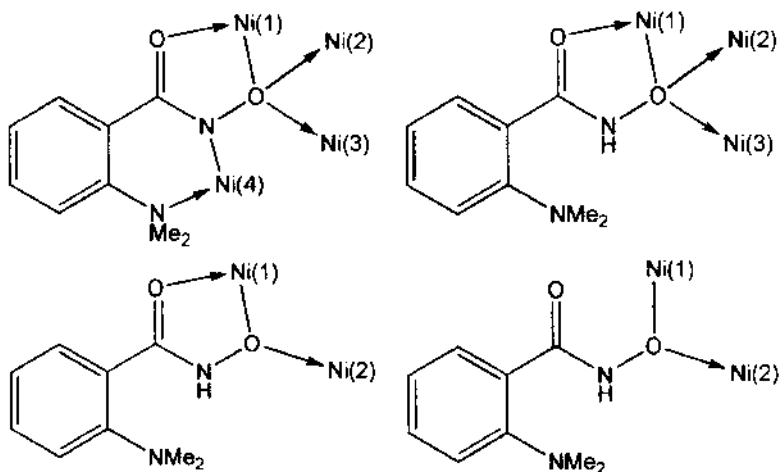


Рис. 8. Способи координації гідроксаматних лігандів у структурі гептаядерного комплексу $[Ni_7(2-dmApha-H)_2(2-dmApha)_8(H_2O)_2]SO_4 \cdot 15H_2O$ [58].

$3H)_6(sal-2H)_2(CH_3CO_2)_4(OH)_2(CH_3OH)_8]4CH_3OH$ (де Ln = Ho, Dy; sal — саліцилова кислота) [60]. У вищезгаданому 7-ядерному комплексі Ноланом був виявлений ще один новий для ГК спосіб координації — μ_2-O' -містковий (таблиця, H) [58]. Цікаво, що у даному комплексі одночасно реалізуються 4 (!) різні способи координації ГК, і він є яскравим прикладом використання потенціалу ГК як місткових лігандів (рис. 8), що виявляють виражену тенденцію до утворення структур високої ядерності. Спосіб координації Н було також зафіксовано у комплексі срібла (I) з N-оксифталімідом [61].

Тринуклеативний спосіб координації К (таблиця), в якому один гідроксаматний ліганд містково координує три йони металів як через карбонільний, так і гідроксаматний атоми кисню, було спостережено у комплексі талію (I) з моноаніоном оксалодигідроксамової кислоти, в якому в такий спосіб координовані і депротонована, і протонована гідроксаматні групи [50].

Бінуклеативний (O, μ_2-O')-хелатно-містковий спосіб координації гідроксаматної групи в оксимній формі L (таблиця) спостерігався у чотирьох комплексах диалкілолова з похідними бензогідроксамової кислоти, причому у двох із них поряд з координованим у спосіб L двозарядним гідроксамат-аніоном до ЦА також координований інший ліганд (спосіб D, таблиця) [39].

Нова сторінка у дослідженні способів координації гідроксамових кислот була відкрита у 1982 році. При рентгеноструктурному дослідженні сполуки нікелю (II) з гліцингідроксамовою кислотою

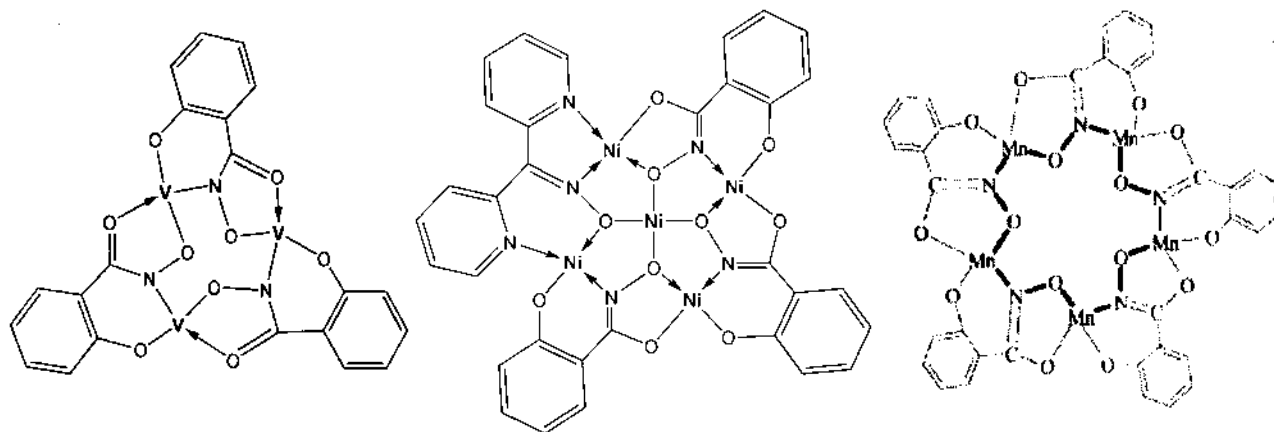


Рис. 9. Приклади повідомлених металокраунів на основі ванадію (IV), нікелю (II) і мангану (II).

(Gha) складу $\text{Ni}(\text{Gha-H})_2$ був одержаний перший структурний доказ координації гідроксаматної групи через депротонований атом азоту (таблиця, G) [62]. У сполуках нікелю (II) [63—65], міді (II) [66] та кобальту (III) [67] з аміногідроксамовими кислотами реалізується такий же спосіб координації.

Одержані сполуки на основі 2-оксимінопропангідроксамової [68] та саліцилгідроксамової [28, 69] кислот, в яких реалізується спосіб координації G (таблиця), причому в комплексі паладію (II) з саліцилгідроксамовою кислотою N-координована гідроксамова група є нейтральною та існує в оксимній формі [28]. Для реалізації цього способу координації у молекулі гідроксамової кислоти необхідна присутність ще одного ефективного донора, розташованого в α - або β -положенні по відношенню до гідроксаматної групи таким чином, аби ліганд був спроможний утворювати 5- або 6-членні хелатні цикли за участю гідроксаматного азоту. Подібно до N-депротонуваних амідних груп, в N-координації гідроксаматних груп можуть брати участь йони металів з високою ЕСКП у сильнополярному лігандному оточенні: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , Pt^{2+} . Зазначимо, що спосіб координації G (таблиця) можливий лише для N-незаміщених гідроксаматів, а $-\text{OH}$ -група може бути як протонованою, так і депротонованою.

N-координація також була виявлена у багатоядерних комплексах з містковою координацією гідроксамової групи (таблиця, M—T), де вона поєднується з хелатоутворенням і/або містковим зв'язуванням через атоми кисню. Біс(екзохелатний) спосіб координації M (таблиця) був виявлений у ряді сполук, у яких ГК та йони металів

пов'язані у циклічну послідовність, зокрема, у металокраунах з вакантною центральною порожниною (рис. 9, ліворуч та праворуч), на відміну від більшості металокраунів, де присутність йона металу в центральній порожнині обумовлює реалізацію способів N, O, P (таблиця, рис. 9, усередині). Зокрема, спосіб M (таблиця) був виявлений у триядерних 9-МС-3 комплексах оксованадію (IV) з саліцилгідроксамовою [14] (до речі, це було перше повідомлення про спостереження даного способу координації) та 2-гідроксинафталін-3-гідроксамовою кислотами [70], тетраядерному 12-МС-4 мангану (II) з саліцилгідроксамовою кислотою, в якому присутня вакантна центральна порожнина [71], у гібридному 12-МС-4 нікелю (II) із саліцилгідроксамовою кислотою та оксимом біс-(2-піридил)кетону [72]. Також спосіб M було зафіксовано у біядерному комплексі платини (II) і триядерному комплексі міді(II) з 2-піридилгідроксамовою кислотою, в яких також присутні координовані аміак і піридин [73, 74], а також у структурі шестиядерного комплексу у формі “молекулярної вісімки”, повідомленого Р. Кремером та І.О. Фрицьким, у якому способом M координований аніон гліцингідроксамової кислоти [75].

Усі відомі комплекси з містковими способами координації N і O (таблиця) відносяться до металокраунів (рис. 9) [17], причому перший з них спостерігався у більш ніж 60 сполуках, у той час як другий, симетричний біс(хелатно)-містковий спосіб координації O (таблиця), в якому один гідроксаматний ліганд поєднує чотири йони металів, є набагато більш рідкісним. Він спостерігався лише у 6 високоядерних структурах, одержаних на основі мідьвмісних металокраунів, зокрема, у

декаядерному двопалубному біс(12-металокраун-4) на основі 2-амінофенілгідроксамової кислоти [31], у гібридному комплексі, що поєднує 12-металокраун-4 на основі саліцилгідроксамової кислоти з двома модулями (15-краун-5)натрію [76], а також у структурах двох 28-ядерних гелікатних комплексів, що містять уламки металокраунових фрагментів [77]. Спосіб координації N реалізується в усіх металокраунових комплексах із зайнятою центральною порожниною, у той час як спосіб O спостерігався у сполуках, в яких карбонільний атом кисню гідроксаматної групи задіяний в утворенні місткового зв'язку з другим йоном металу, а саме у дво- або багатопалубних металокраунах, або у металокраунах, де карбонільні атоми кисню утворюють аксіальні координаційні зв'язки з додатковими йонами металів, що не входять до складу металокрауну [17]. Зокрема, спосіб координації O реалізується у багатоядерних агрегатах 12-МС-4 міді (II) на основі фенілаланінгідроксамової кислоти з бензоатом або ацетатом міді (II) [78, 79]. Хімії металокраунів присвячена нещодавно надрукована оглядова стаття [17].

Асоціація металокраунів у більш складні супрамолекулярні агрегати може відбуватися і за рахунок реалізації додаткової місткової функції гідроксаматного атома кисню (Р, таблиця). Приклади реалізації даного способу координації також нечисленні, зокрема, він був зафіксований у 12-МС-4 комплексах мангану (III) на основі саліцилгідроксамової кислоти з натрієм і калієм складу $[M(ДМФА)_2]_2(SCN)_2\{[Mn(Sha-3H)](ДМФА)_4\}$ ($M = Na, K$) [80, 81], в яких гідроксаматний кисень містково зв'язує три йони металів — один мангану та два йони лужних металів (рис. 10). Також спосіб координації Р спостерігався у вищезгаданому 7-ядерному комплексі нікелю (II) з 2-(диметиламіно)-фенілгідроксамовою кислотою [58].

До більш рідкісних місткових способів координації гідроксаматних груп за участю атома азоту, для кожного з яких відомо лише по одному прикладу реалізації, відносяться спосіб Q, виявлений у координаційному полімері міді (II) з L- α -аланінгідроксамовою кислотою [65], а також μ_2 -(O)-хелатно-містковий R та μ_3 -(O)-біс(хелатно)-містковий S способи координації (таблиця), зафіксовані нами у структурі координаційного сополімеру нікелю (II) і калію з оксалодигідроксамовою кислотою (рис. 11) [82].

Нарешті, екзотичний біс(хелатно)-містковий

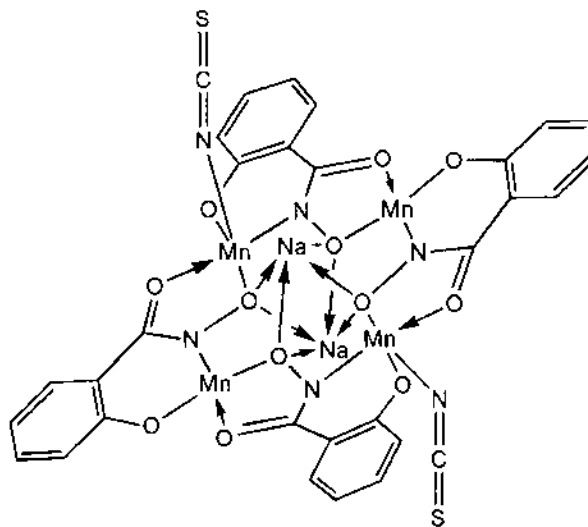


Рис. 10. Будова комплексу $[Na(ДМФА)_2]_2(SCN)_2\{[Mn^{III}-N(Sha-3H)](ДМФА)_4\}$, в якому реалізується спосіб координації Р [80].

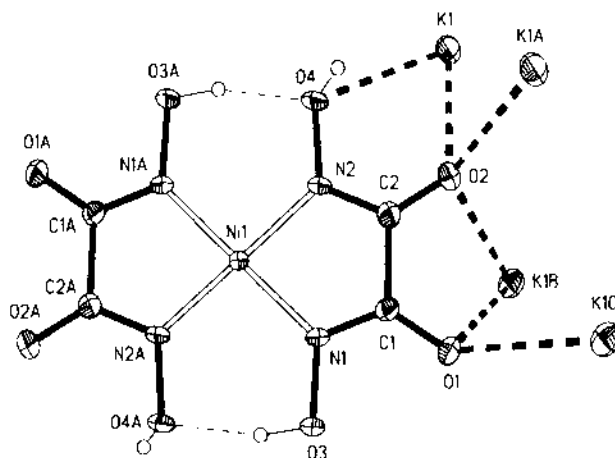


Рис. 11. Молекулярна будова комплексу $K_2[Ni(oxha-2H)_2] \cdot 2H_2O$, в якому реалізуються способи координації R та S [82].

спосіб T (таблиця) з утворенням тричленного хелатного циклу спостерігався у двовимірному координаційному полімері калію і диоксомолібдену (VI) з 3-піридингідроксамовою кислотою [83]. При цьому йон молібдену хелатується двома атомами кисню, а два йони калію виявляються містково зв'язаними: один монодентатно, а інший з утворенням тричленного хелату за участю атомів азоту і кисню N–O-групи. Відстані K–O і K–N у цьому циклі майже співпадають (3.062 і 3.078 Å відповідно), отже, висновок авторів про наявність обох зазначених контактів цілком справедливий [83].

ВИСНОВКИ. Таким чином, прогрес у хімії гідроксамових кислот, досягнутий протягом останніх 15 років і напряму пов'язаний з відкриттям нових способів координації ГК, дозволяє стверджувати, що на сьогодні наші знання про цей клас лігандів принципово змінилися порівняно із класичними уявленнями. Можна з повною впевненістю стверджувати, що останні 20 років привнесли у координаційну хімію ГК набагато більше, ніж перші 120 років їх досліджень. При цьому важливо відмітити, що в усіх сучасних напрямках досліджень ГК — від тонкого органічного синтезу до розробки нових ліків — ключовим моментом є їх здатність міцно хелатувати йони металів та утворювати різноманітні за способами координації, будовою та молекулярною топологією металокомплексів. Можна очікувати, що відкриття нових способів координації ГК, здійснені останнім часом, будуть сприяти отриманню у найближчі роки нових високоядерних нанокоординаційних сполук та розробці високоєфективних інгібіторів металоферментів і фармацевтичних засобів на їх основі.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены донорные свойства гидроксамовых кислот как мостиковых лигандов. Проанализированы известные способы координации гидроксамовых кислот, установлены особенности строения полиядерных координационных соединений.

SUMMARY. The review is dedicated to consideration of donor properties of hydroxamic acids as bridging ligands. The known coordination modes of hydroxamic acids are analyzed, the peculiarities of molecular structure of coordination compounds on their basis are considered.

1. Пилипенко А.Т., Зульфигаров О.С. Гидроксамовые кислоты. -М: Наука, 1989.
2. Жунгвету Г.И., Артеменко А.И. Гидроксамовые кислоты. -Кишинев: Штиинца, 1986.
3. Chemistry and biology of hydroxamic acids / Ed. H. Kehl. -New York: Karger, 1982.
4. Comprehensive Coordination Chemistry II: in 10 vol / Ed. J.A. McCleverty, T.J. Meyer. -New York: Elsevier/Pergamon, 2005. -Vol. 1.
5. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. -М.: Академкнига, 2007.
6. Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И. Органические реагенты в анализе. -Киев: Наук. думка, 1994.
7. Muri E.M.F., Nieto M.J., Sindelar R.D., Williamson J.S. // Curr. Med. Chem. -2002. -9, № 17. -P. 1631—1653.
8. Marks P.A., Jiang X. // Cell Cycle. -2005. -4, № 4.

- P. 549—551.
9. Shao Y., Gao Z., Marks P.A., Jiang X. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. -2004. -101, № 51. -P. 18030—18035.
10. Marks P.A. // Cell Cycle. -2004. -3, № 5. -P. 534—535.
11. Biological Inorganic Chemistry: Structure and Reactivity / Ed. I. Bertini, H.B. Gray, E.I. Stiefel, J.S. Valentine. -Univeristy Science Books, Sausalito, California, 2007.
12. Feigl F. Spot Tests in Organic Analysis. -Amsterdam: Elsevier, 1966. -7th Edit. -P. 214.
13. Di Maio G., Tardella P.A. // Gazz. Chim. Ital. -1966. -96. -P. 526—531.
14. Pecoraro V.L. // Inorg. Chim. Acta. -1989. -155, № 2. -P. 171—173.
15. Marmion C. J., Griffith D., Nolan K.B. // Eur. J. Inorg. Chem. -2004. -№ 15. -P. 3003—3016.
16. Codd R. // Coord. Chem. Rev. -2008. -252, № 12—14. -P. 1387—1408.
17. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. // Chem. Rev. -2007. -107, № 11. -P. 4933—5003.
18. Sigel H., Martin R.B. // Ibid. -1982. -82, № 4. -P. 385—426.
19. Общая органическая химия: В 12 т. / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. -М.: Химия, 1981—1986. -Т. 4. -С. 425—450.
20. Brown D.A., Coogan R.A., Fitzpatrick N.G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. -1996. -№ 12. -P. 2673—2675.
21. Talipov S.A., Salakhutdinov B.A., Beketov K.M., Arifov T.F. // Uzb. Khim. Zh. -1992. -№ 3—4. -P. 22—24.
22. Griffith D., Chopra A., Muller-Bunz H., Marmion C. // Dalton Trans. -2008. -№ 48. -P. 6933—6939.
23. Harrison P.G., King T.J., Richards J.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1975. -№ 9. -P. 826—830.
24. Hossain M.B., Jalal M.A.F., Van der Helm D. // J. Chem. Cryst. -1998. -28, № 1. -P. 57—60.
25. Cheng L., Khan M.A., Powell D.R. et al. // Chem. Commun. -1999. -№ 19. -P. 1941—1942.
26. Wang G.-C., Xiao J., Yu L. et al. // J. Organomet. Chem. -2004. -689, № 9. -P. 1631—1638.
27. Wang G.-C., Lu Y.-N., Xiao J. et al. // Ibid. -2005. -690, № 1. -P. 151—156.
28. Hall M.D., Failes T.W., Hibbs D.E., Hambley T.W. // Inorg. Chem. -2002. -41, № 5. -P. 1223—1228.
29. Liu T., Wang Z.-W., Wang Y.-X., Xie Z.-P. // Acta Cryst. -2007. -E63, № 7. -P. m1887—u936.
30. Lindner H.J., Goettlicher S. // Acta Cryst., Sect. B. -1969. -25. -P. 832—842.
31. Gaynor D., Starikova Z.A., Haase W., Nolan K.B. // Chem. Commun. -2001. -№ 17. -P. 1578—1579.
32. Abu-Dari K., Ekstrand J.D., Freyberg D.P., Raymond K.N. // Inorg. Chem. -1979. -18, № 1. -P. 108—112.
33. Smith W.I., Raymond K.N. // J. Amer. Chem. Soc. -1981. -103, № 12. -P. 3341—3349.
34. Tranqui D., Laujier J., Boyer P. et al. // Acta Cryst., Sect. B. -1978. -34, № 3. -P. 767—770.
35. Riley P.E., Abu-Dari K., Raymond K.N. // Inorg. Chem. -1983. -22, № 26. -P. 3940—3944.

36. Smith W.L., Raymond K.N. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1979. -**41**, № 10. -P. 1431—1436.
37. Biller A., Burschka C., Penka M., Tacke R. // Inorg. Chem. -2002. -**41**, № 15. -P. 3901—3908.
38. Tacke R., Bertermann R., Biller A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. -2000. -**626**, № 5. -P. 1159—1173.
39. Shang S., Wu J.-Z., Li Q.-C. // Eur. J. Inorg. Chem. -2006. -№ 20. -P. 4143—4150.
40. Bino A. // J. Amer. Chem. Soc. -1987. -**109**, № 1. -P. 275—276.
41. Failes T.W., Hambley T.W. // Dalton Trans. -2006. -№ 15. -P. 1895—1901.
42. Abu-Dari K., Raymond K.N. // Inorg. Chem. -1980. -**19**, № 7. -P. 2034—2040.
43. Gez S., Luxenhofer R., Levina A., Codd R., Lay P.A. // Ibid. -2005. -**44**, № 8. -P. 2934—2943.
44. Wieghardt K., Holzbach W., Hofer E., Weiss J. // Ibid. -1981. -**20**, № 2. -P. 343—348.
45. Doerr L.H., Galsworthy J.R., Green M.L.H. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1998. -№ 19. -P. 3191—3194.
46. Bellon P.L., Cenini S., Demartin F. et al. // Ibid. -1980. -№ 11. -P. 2060—2067.
47. Failes T.W., Hambley T.W. // Aust. J. Chem. -2003. -**56**, № 1. -P. 45—48.
48. Boyar E.B., Dobson A., Robinson S.D. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1985. -№ 4. -P. 621—627.
49. Galardon E., Selkti M., Roussel P. et al. // Ibid. -2008. -№ 45. -P. 6415—6420.
50. Huang S.-H., Wang R.-J., Mak T.C.W. // Ibid. -1991. -№ 5. -P. 1379—1381.
51. Rericha R., Cisarova I., Podlaha J. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1996. -**61**, № 1. -P. 139—146.
52. Rudzka K., Makowska-Grzyska M.M., Szajna E. et al. // Chem. Commun. -2005. -№ 4. -P. 489—491.
53. Stemmler A.J., Kampf J.W., Kirk M.L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1995. -**117**, № 23. -P. 6368—6369.
54. Brown D.A., Glass W.K., Fitzpatrick N.J. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2004. -**357**, № 5. -P. 1411—1436.
55. Brown D.A., Clarkson G.J., Fitzpatrick N.J. et al. // Inorg. Chem. Commun. -2004. -**7**, № 4. -P. 495—498.
56. Arnold M., Brown D.A., Deeg O. et al. // Inorg. Chem. -1998. -**37**, № 12. -P. 2920—2925.
57. Brown D.A., Errington W., Fitzpatrick N.J. et al. // Chem. Commun. -2002. -№ 11. -P. 1210—1211.
58. Gaynor D., Starikova Z.A., Ostrovsky S. et al. // Ibid. -2002. -№ 5. -P. 506—507.
59. Gumienna-Kontecka E., Golenya I.A., Dudarenko N.M. et al. // New J. Chem. -2007. -**31**, № 10. -P. 1798—1805.
60. Zaleski C.M., Kampf J.W., Mallah T. et al. // Inorg. Chem. -2007. -**46**, № 6. -P. 1954—1956.
61. Jakob A., Schmidt H., Walfort B. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. -2005. -**631**, № 6—7. -P. 1079—1086.
62. Brown D.A., Roche A.L., Pakkanen T.A. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1982. -№ 12. -P. 676—677.
63. Julien-Pouzol M., Jaulmes S., Laruelle P. et al. // Acta Crystallogr., Sect. C. -1985. -**41**. -P. 712—715.
64. Swiatek-Kozłowska J., Gumienna-Kontecka E., Dobosz A. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -№ 24. -P. 4639—4643.
65. Glowiak T., Kurzak B. // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. -1992. -**22**, № 3. -P. 341—348.
66. Paniago E.B., de Miranda-Pinto C.O.B., Carvalho S. et al. // Inorg. Chim. Acta. -1987. -**137**, № 3. -P. 145—149.
67. Pakkanen T.T., Pakkanen T.A., Smolander K. et al. // J. Mol. Struct. -1987. -**162**, № 2—3. -P. 313—320.
68. Dobosz A., Dudarenko N.M., Fritsky I.O. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1999. -№ 5. -P. 743—749.
69. Henderson W., Evans C., Nicholson B.K., Fawcett J. // Dalton Trans. -2003. -№ 13. -P. 2691—2697.
70. Gibney B.R., Stemmler A.J., Pilotsek S. et al. // Inorg. Chem. -1993. -**32**, № 26. -P. 6008—6015.
71. Lah M.S., Pecoraro V.L. // Inorg. Chem. -1991. -**30**, № 5. -P. 878—880.
72. Psomas G., Stemmler A.J., Dendrinou-Samara C. et al. // Ibid. -2001. -**40**, № 7. -P. 1562—1570.
73. Griffith D., Lyssenko K., Jensen P. et al. // Dalton Trans. -2005. -№ 5. -P. 956—961.
74. Seda S.H., Janczak J., Lisowski J. // Inorg. Chim. Acta. -2006. -**359**, № 4. -P. 1055—1063.
75. Strotmeyer K.P., Fritsky I.O., Pritzkow H., Kramer R. // Chem. Commun. -2004. -№ 1. -P. 28—29.
76. Gibney B.R., Kessissoglou D.P., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Inorg. Chem. -1994. -**33**, № 22. -P. 4840—4849.
77. Johnson J.A., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Angew. Chem., Int. Ed. -2003. -**42**, № 5. -P. 546—549.
78. Bodwin J.J., Pecoraro V.L. // Inorg. Chem. -2000. -**39**, № 16. -P. 3434—3435.
79. Halfen J.A., Bodwin J.J., Pecoraro V.L. // Ibid. -1998. -**37**, № 21. -P. 5416—5417.
80. Kessissoglou D.P., Bodwin J.J., Kampf J. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2002. -**331**, № 1. -P. 73—80.
81. Gibney B.R., Wang H., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Inorg. Chem. -1996. -**35**, № 21. -P. 6184—6193.
82. Swiatek-Kozłowska J., Fritsky I.O., Dobosz A. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2000. -№ 2. -P. 4064—4068.
83. Махмудова Н.К., Кадырова З.Ч., Дельяриди Д.А., Шапинов Х.Т. // Координац. химия. -2000. -**26**, № 8. -С. 543—548.

УДК 548.736.5

Р.С. Козак, Р.Є. Гладішевський

СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК СИСТЕМИ $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ ПРИ 873 К

У системі Pr—Ag—Al—Ge на перерізі $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ при 873 К на основі рентгенівських порошкових дифракційних даних встановлено фазові рівноваги. Виявлено існування неперервного ряду твердих розчинів $\text{PrAg}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}\text{—PrAl}_{1.55\text{—}1.48}\text{Ge}_{0.45\text{—}0.52}$ із структурою типу AlB_2 та обмежених твердих розчинів на основі тернарних сполук $\text{PrAg}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}$, PrAgGe , $\text{PrAl}_{1.42\text{—}0.98}\text{Ge}_{0.58\text{—}1.02}$ із структурами типів Fe_2P , LiGaGe , $\alpha\text{-ThSi}_2$ відповідно. Для твердих розчинів визначено параметри елементарних комірок і показано, що кожна із структур реалізується при певному значенні концентрації валентних електронів на один атом статистичної суміші Ag/Al/Ge .

ВСТУП. Подвійні та потрійні системи, що містять рідкісноземельний метал (РЗМ, R), Ag та p-елементи, а саме Al і Ge, вже досліджені, тоді як чотириккомпонентні R—Ag—Al—Ge ще не вивчалися. Присутність трьох елементів, атоми яких мають малий розмір, але різну кількість валентних електронів, може привести до утворення тетрарних сполук і/або твердих розчинів на основі бінарних і тернарних сполук. Мета нашої праці — дослідити взаємодію компонентів на перерізі $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ при 873 К.

Систематичні дослідження фазових рівноваг у подвійних і потрійних системах, що обмежують чотириккомпонентні системи R—Ag—Al—Ge , вказали на утворення великої кількості сполук [1]. Зокрема, у системах R—Al—Ge на перетинах $\text{RAl}_2\text{—RGe}_2$ знайдено 33 тернарні алюмогерманіди (у кожній системі від однієї до чотирьох сполук). Їхні кристалічні структури належать до семи структурних типів. Сполукам із РЗМ церієвої підгрупи притаманні кристалічні структури типів AlB_2 (за винятком Gd), $\alpha\text{-ThSi}_2$ (надструктура LaPtSi для еквіатомного складу) з протяжними областями гомогенності вздовж ізоконцентрати 0.333 ат. частки R та $\text{PrGe}_{1.91}$ (за винятком Eu та Gd). Із РЗМ ітрієвої підгрупи реалізуються структури типів YAlGe (також із Gd, за винятком Yb), Y_2AlGe_3 (також із Sm, за винятком Lu) та ZrSi_2 (лише з Tb і Dy). У системах R—Ag—Ge при вмісті 0.333 ат. частки R утворюється 25 сполук (у кожній системі від однієї до чотирьох сполук), кристалічні структури яких належать до шести структурних типів. Сполуки із структурою типу Fe_2P описуються складом $\text{RAg}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}$ (R = La, Ce, Pr, Sm) і $\text{NdAg}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}$. При еквіатомному складі з La, Ce та Pr реалізується структурний тип LiGaGe (надструктура до CaIn_2), тоді як з Sm, Gd та РЗМ

ітрієвої підгрупи — ZrNiAl (надструктура до Fe_2P). У системах із РЗМ церієвої підгрупи утворюються також сполуки із структурою типу AlB_2 (за винятком Sm). У системах Ce—Ag—Ge та Eu—Ag—Ge відомі сполуки із структурами типів $\alpha\text{-ThSi}_2$ та KHg_2 відповідно. У системах R—Ag—Al при вмісті 0.333 ат. частки R сполуки із структурою типу KHg_2 реалізуються з Sm, Gd, Tb та Dy, а із структурою типу AlB_2 — із Pr. На інших перетинах $\text{RAg}_2\text{—RAl}_2$ із РЗМ церієвої підгрупи утворюються обмежені тверді розчини на основі бінарних сполук.

У табл. 1 подано кристалографічні характеристики тернарних сполук, які відомі в системах Pr—Ag—Al [2], Pr—Ag—Ge [3, 4] та Pr—Al—Ge [5, 6]. Ці системи характеризуються утворенням ізостехіометричних (наприклад, 1:2:2, 1:1:1) та ізоструктурних (тип AlB_2) сполук. Тому важливо встановити вплив взаємозаміщення аргентуму, алюмінію та германію на утворення та кристалічні структури багатоккомпонентних фаз при сталому вмісті рідкісноземельного елементу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для дослідження перерізу $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ системи Pr—Ag—Al—Ge нами методом електродугової плавки полікристалічних металів високої чистоти (вміст основного компонента: $\text{Pr} \geq 99.83\%$, $\text{Al} \geq 99.985\%$, Ag та $\text{Ge} \geq 99.999\%$) виготовлено 57 сплавів і гомогенізовано їх при 873 К впродовж 720 год. Масиви рентгенівських дифракційних даних одержано на порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння FeK_α). Уточнення профілів і структурних параметрів здійснено методом Рітвельда за допомогою програми DBWS-9807 [7]. У табл. 2 наведено фазовий склад досліджених зразків і визначені параметри елементарних комірок для індивідуальних фаз. Склад синте-

Т а б л и ц я 1

Кристалографічні характеристики сполук систем Pr—Ag—Al, Pr—Ag—Ge та Pr—Al—Ge

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки, нм		
				a	b	c
PrAg _{5.9} Al _{5.1}	BaCd ₁₁	<i>tI48</i>	<i>I4₁/amd</i>	1.10262	—	0.70979
Pr _{1.6} Ag _{8.8–7.3} Al _{8.2–9.7} (Pr _{1.6} Ag _{7.5} Al _{9.5})	Th ₂ Ni ₁₇	<i>hP38</i>	<i>P6₃/mmc</i>	0.9357	—	0.9102
Pr ₂ Ag _{11.6–9.7} Al _{5.4–7.3} (Pr ₂ Ag _{11.4} Al _{5.6})	Th ₂ Zn ₁₇	<i>hR57</i>	<i>R-3m</i>	0.94129	—	1.3660
PrAg _{3.5} Al _{1.5}	SmAg _{3.5} Al _{1.5}	<i>hP12</i>	<i>P-62m</i>	0.54498	—	0.9332
PrAg ₃ Al ₂	DyAg _{2.4} Al _{2.6}	<i>hP42</i>	<i>P6₃/mmc</i>	0.9321	—	0.9582
PrAg _{2.8–2.3} Al _{2.2–2.8} (PrAg _{2.4} Al _{2.6})	CaCu ₅	<i>hP6</i>	<i>P6/mmm</i>	0.5506	—	0.4417
PrAg _{0.9–0.8} Al _{3.1–3.2} (PrAg _{0.9} Al _{3.1})	BaAl ₄	<i>tI10</i>	<i>I4/mmm</i>	0.4315	—	1.0865
PrAgAl ₂	PuNi ₃	<i>hR36</i>	<i>R-3m</i>	0.56292	—	2.6915
Pr ₆ Ag ₁₃ Al ₁₀ *	Th ₆ Mn ₂₃	<i>cF116</i>	<i>Fm-3m</i>	1.3271	—	—
PrAg _{0.52} Al _{1.48} *	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	0.4216	—	0.42128
PrAg ₂ Ge ₂	CeAl ₂ Ga ₂	<i>tI10</i>	<i>I4/mmm</i>	0.42801	—	1.09977
Pr ₂ AgGe ₆	Ce ₂ CuGe ₆	<i>oS18</i>	<i>Amm2</i>	0.42887	0.41295	2.161
Pr ₃ Ag ₄ Ge ₄	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	<i>oI22</i>	<i>Immm</i>	0.44342	0.71124	1.47306
PrAg _{1.4} Ge _{0.6}	Fe ₂ P	<i>hP9</i>	<i>P-62m</i>	0.72989	—	0.4334
PrAgGe	LiGaGe	<i>hP6</i>	<i>P6₃mc</i>	0.45276	—	0.76357
PrAg _{0.8} Ge _{1.2}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	0.43793	—	0.40903
PrAl ₂ Ge ₂	CaAl ₂ Si ₂	<i>hP5</i>	<i>P-3m1</i>	0.4264	—	0.6896
Pr ₂ Al ₃ Ge ₄	Hf ₂ Ni ₃ Si ₄	<i>oS36</i>	<i>Cmca</i>	0.6056	1.5000	0.7920
Pr ₂ Al _{1.6} Ge _{5.4}	La ₂ AlGe ₆	<i>mS36</i>	<i>C2/m</i>	0.8244	0.8630	1.0711
$\beta = 101.09^\circ$						
PrAl _{0.15–0.10} Ge _{1.76–1.81}	PrGe _{1.91}	<i>oS36</i>	<i>Cmmm</i>	0.42682–0.42735	3.0696–3.0701	0.41446–0.41436
PrAl _{1.55–1.48} Ge _{0.45–0.52}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	0.4328–0.4327	—	0.4267–0.4255
PrAl _{1.42–0.98} Ge _{0.58–1.02}	α -ThSi ₂	<i>tI12</i>	<i>I4₁/amd</i>	0.4291–0.4254	—	1.4929–1.4624
PrAlGe	LaPtSi	<i>tI12</i>	<i>I4₁md</i>	0.42534	—	1.4641
Pr ₄ Al _{3.34–2.94} Ge _{2.66–3.06}	Pr ₄ Al ₃ Ge ₃	<i>oS20</i>	<i>Cmcm</i>	0.4159–0.4163	2.6303–2.6237	0.4384–0.4364

* Сполука не існує при 873 К.

зованих сплавів і фазові рівноваги в системі PrAg₂—PrAl₂—PrGe₂ при 873 К представлено на рис. 1.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. На основі рентгенофазового аналізу трикомпонентних сплавів у відповідних потрійних системах при 873 К підтверджено фазові рівноваги та існування тернарних сполук Pr₃Ag₄Ge₄, PrAg_{0.8}Ge_{1.2}, PrAgGe, PrAg_{1.4}Ge_{0.6}, PrAl_{0.15–0.10}Ge_{1.76–1.81}, PrAl_{1.42–0.98}Ge_{0.58–1.02}, PrAl_{1.55–1.48}Ge_{0.45–0.52} і твердих розчинів на основі бінарних сполук Pr₁₄Ag₅₁ (структурний тип Gd₁₄Ag₅₁, просторова група *P6/m*), PrAg₂ (KHg₂, *Imma*), PrAl₂ (MgCu₂, *Fd-3m*), PrGe_{2-x} (α -ThSi₂, *I4₁/amd*). Уточнені параметри елементарних комірок для цих сполук добре узгоджуються з літературними відомостями.

У результаті дослідження чотирикомпонентних сплавів у системі Pr—Ag—Al—Ge (0.333 ат. частки Pr) при 873 К виділено чотири однофазні області: неперервний ряд твердих розчинів PrAg_{0.8}Ge_{1.2}—PrAl_{1.55–1.48}Ge_{0.45–0.52} (III) із структурою типу AlB₂ (просторова група *P6/mmm*) та обмежені тверді розчини на основі тернарних сполук PrAg_{1.4}Ge_{0.6} (I), PrAgGe (II) та PrAl_{1.42–0.98}Ge_{0.58–1.02} (IV) із структурами типів Fe₂P (*P-62m*), LiGaGe (*P6₃mc*) та α -ThSi₂ (*I4₁/amd*) відповідно. Кристалічні структури цих твердих розчинів належать до типів із тригонально-призматичною координацією атомів малого розміру [8].

На рис. 2, а зображено залежність параметрів елементарної комірки для неперервного ряду твер-

Т а б л и ц я 2

Фазовий склад сплавів системи Pr—Ag—Al—Ge при 873 К

Сплав, ат. частки	Фаза*	Структур- ний тип	Параметри комірки, нм			V, нм ³
			a	b	c	
Pr _{0.333} Ag _{0.467} Ge _{0.200}	Pr ₁₄ Ag ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.2849(6)	—	0.9458(5)	1.352(1)
	PrAg _{1.4} Ge _{0.6}	Fe ₂ P	0.7379(3)	—	0.4306(2)	0.2030(2)
	PrAg ₂	KHg ₂	0.4849(4)	0.6967(5)	0.8146(1)	0.2752(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.434} Ge _{0.233}	PrAg _{1.4} Ge _{0.6}	Fe ₂ P	0.7306(2)	—	0.4326(1)	0.2000(1)
	Pr ₁₄ Ag ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.2825(5)	—	0.9441(5)	1.345(1)
	PrAg ₂	KHg ₂	0.4821(8)	0.6917(9)	0.8250(4)	0.2751(6)
Pr _{0.333} Ag _{0.400} Ge _{0.267}	PrAg _{1.4} Ge _{0.6}	Fe ₂ P	0.7302(1)	—	0.43319(8)	0.20002(6)
	Pr ₁₄ Ag ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.2836(4)	—	0.9434(4)	1.3461(8)
Pr _{0.333} Ag _{0.333} Ge _{0.334}	PrAgGe	LiGaGe	0.45250(6)	—	0.7634(1)	0.13537(4)
	PrAg _{0.8} Ge _{1.2}	AlB ₂	0.43752(9)	—	0.4092(1)	0.06784(3)
	Pr ₃ Ag ₄ Ge ₄	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	0.4435(1)	0.7130(3)	1.4746(6)	0.4663(3)
Pr _{0.333} Ag _{0.267} Ge _{0.400}	PrAg _{0.8} Ge _{1.2}	AlB ₂	0.43408(8)	—	0.41329(9)	0.06744(3)
	Pr ₃ Ag ₄ Ge ₄	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	0.4436(2)	0.7120(3)	1.4740(6)	0.4655(3)
	PrAg _{0.8} Ge _{1.2}	AlB ₂	0.43423(4)	—	0.41367(5)	0.06755(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.233} Ge _{0.434}	Pr ₃ Ag ₄ Ge ₄	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	0.4438(2)	0.7123(3)	1.4720(5)	0.4654(3)
	I	Fe ₂ P	0.7344(2)	—	0.4314(1)	0.20149(1)
	Pr ₁₄ Ag ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.2812(3)	—	0.9429(3)	1.3402(6)
Pr _{0.333} Ag _{0.400} Al _{0.033} Ge _{0.234}	I	Fe ₂ P	0.7306(2)	—	0.4333(1)	0.20027(9)
Pr _{0.333} Ag _{0.334} Al _{0.033} Ge _{0.300}	I	Fe ₂ P	0.72987(9)	—	0.43341(6)	0.19995(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.300} Al _{0.033} Ge _{0.334}	II	LiGaGe	0.45018(9)	—	0.77495(8)	0.13596(6)
Pr _{0.333} Ag _{0.133} Al _{0.034} Ge _{0.500}	PrGe _{2-x}	α-ThSi ₂	0.42241(5)	—	1.4396(2)	0.25688(5)
	Pr ₃ Ag ₄ Ge ₄	Gd ₃ Cu ₄ Ge ₄	0.4449(1)	0.7106(2)	1.4691(3)	0.4644(2)
	PrGe _{2-x}	α-ThSi ₂	0.4251(1)	—	1.3989(4)	0.2527(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.034} Ge _{0.600}	PrGe _{1.91}	PrGe _{1.91}	0.4269(2)	3.068(1)	0.4144(1)	0.5428(3)
	Pr ₁₄ Ag ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.2808(5)	—	0.9395(5)	1.335(1)
	PrAg ₂	KHg ₂	0.4740(2)	0.7196(4)	0.8091(4)	0.2759(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.400} Al _{0.067} Ge _{0.200}	I	Fe ₂ P	0.73162(9)	—	0.43352(7)	0.20096(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.300} Al _{0.067} Ge _{0.300}	I	Fe ₂ P	0.72842(9)	—	0.43426(7)	0.19952(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.233} Al _{0.067} Ge _{0.367}	III	AlB ₂	0.43722(6)	—	0.40981(7)	0.06785(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.200} Al _{0.067} Ge _{0.400}	III	AlB ₂	0.43526(4)	—	0.41360(5)	0.06786(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.067} Ge _{0.533}	PrGe _{2-x}	α-ThSi ₂	0.4238(1)	—	1.4227(4)	0.2555(1)
	PrGe _{1.91}	PrGe _{1.91}	0.4272(4)	2.990(4)	0.4200(4)	0.537(1)
	PrGe _{2-x}	α-ThSi ₂	0.4245(2)	—	1.4105(5)	0.2541(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.333} Al _{0.084} Ge _{0.250}	I	Fe ₂ P	0.7286(2)	—	0.4350(1)	0.19998(9)
Pr _{0.333} Ag _{0.250} Al _{0.084} Ge _{0.333}	II	LiGaGe	0.4471(1)	—	0.7828(4)	0.1355(1)
	III	AlB ₂	0.4387(1)	—	0.4081(2)	0.06801(4)
	I	Fe ₂ P	0.7332(2)	—	0.4325(1)	0.2014(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.467} Al _{0.100} Ge _{0.100}	Pr ₁₄ Ag ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.2797(4)	—	0.9413(3)	1.3350(7)
	PrAg ₂	KHg ₂	0.4887(2)	0.7126(3)	0.7953(3)	0.2769(2)
	I	Fe ₂ P	0.7300(2)	—	0.4348(2)	0.20067(9)
Pr _{0.333} Ag _{0.333} Al _{0.111} Ge _{0.223}	I	Fe ₂ P	0.7286(1)	—	0.43596(8)	0.20045(6)
Pr _{0.333} Ag _{0.334} Al _{0.133} Ge _{0.200}	I	Fe ₂ P	0.72771(9)	—	0.43689(7)	0.20036(5)

Сплав, ат. частки	Фаза*	Структур- ний тип	Параметри комірки, нм			V, нм ³
			a	b	c	
Pr _{0.333} Ag _{0.233} Al _{0.134} Ge _{0.300}	I	Fe ₂ P	0.7279(2)	—	0.4364(1)	0.20025(9)
	III	AlB ₂	0.4325(1)	—	0.4198(2)	0.06799(4)
Pr _{0.333} Ag _{0.133} Al _{0.134} Ge _{0.400}	IV	α-ThSi ₂	0.42434(5)	—	1.4718(2)	0.26501(6)
	III	AlB ₂	0.43222(7)	—	0.4172(1)	0.06750(3)
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.133} Ge _{0.467}	IV	α-ThSi ₂	0.4250(2)	—	1.4777(6)	0.2669(2)
	PrGe _{2-x}	α-ThSi ₂	0.4251(1)	—	1.4315(5)	0.2587(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.267} Al _{0.160} Ge _{0.240}	I	Fe ₂ P	0.7247(1)	—	0.4389(1)	0.19961(7)
Pr _{0.333} Ag _{0.333} Al _{0.167} Ge _{0.167}	I	Fe ₂ P	0.7253(2)	—	0.4391(2)	0.2001(1)
	I	Fe ₂ P	0.7258(1)	—	0.4382(1)	0.19993(8)
Pr _{0.333} Ag _{0.233} Al _{0.167} Ge _{0.267}	IV	α-ThSi ₂	0.4275(1)	—	1.4817(6)	0.2708(2)
	III	AlB ₂	0.4321(1)	—	0.4204(4)	0.06798(7)
Pr _{0.333} Ag _{0.167} Al _{0.167} Ge _{0.333}	III	AlB ₂	0.43415(6)	—	0.41652(8)	0.06799(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.334} Al _{0.200} Ge _{0.133}	I	Fe ₂ P	0.7250(3)	—	0.4402(2)	0.2004(2)
	PrAg ₂	KHg ₂	0.4814(6)	0.7381(8)	0.8040(6)	0.2856(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.267} Al _{0.200} Ge _{0.200}	I	Fe ₂ P	0.7232(1)	—	0.44076(9)	0.19963(6)
Pr _{0.333} Ag _{0.200} Al _{0.200} Ge _{0.267}	I	Fe ₂ P	0.7244(1)	—	0.4392(1)	0.19958(7)
	IV	α-ThSi ₂	0.4276(1)	—	1.4823(4)	0.2710(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.133} Al _{0.200} Ge _{0.334}	III	AlB ₂	0.4323(2)	—	0.4206(3)	0.06807(6)
	III	AlB ₂	0.43215(8)	—	0.41858(9)	0.06769(3)
Pr _{0.333} Ag _{0.100} Al _{0.200} Ge _{0.367}	IV	α-ThSi ₂	0.42687(4)	—	1.4826(1)	0.27016(4)
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.200} Ge _{0.400}	IV	α-ThSi ₂	0.42612(8)	—	1.4754(3)	0.26790(8)
	PrGe _{2-x}	α-ThSi ₂	0.4244(1)	—	1.4285(4)	0.2573(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.222} Al _{0.222} Ge _{0.223}	I	Fe ₂ P	0.7234(1)	—	0.44097(9)	0.19984(7)
	IV	α-ThSi ₂	0.4279(1)	—	1.4824(7)	0.2714(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.333} Al _{0.25} Ge _{0.084}	I	Fe ₂ P	0.7283(2)	—	0.4367(2)	0.2006(1)
	PrAg ₂	KHg ₂	0.4730(2)	0.7378(4)	0.8012(3)	0.2796(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.233} Ge _{0.367}	IV	α-ThSi ₂	0.42656(4)	—	1.4751(2)	0.26840(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.084} Al _{0.250} Ge _{0.333}	IV	α-ThSi ₂	0.42752(5)	—	1.4837(2)	0.27118(6)
Pr _{0.333} Ag _{0.127} Al _{0.267} Ge _{0.273}	III	AlB ₂	0.43368(5)	—	0.41929(7)	0.06830(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.267} Ge _{0.267}	IV	α-ThSi ₂	0.42648(4)	—	1.4715(2)	0.26765(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.300} Al _{0.300} Ge _{0.067}	PrAg ₂	KHg ₂	0.4731(2)	0.7383(3)	0.7996(3)	0.2793(2)
	I	Fe ₂ P	0.7279(2)	—	0.4365(1)	0.2003(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.300} Ge _{0.334}	PrAl ₂	MgCu ₂	0.8019(3)	—	—	0.5158(3)
	IV	α-ThSi ₂	0.42667(4)	—	1.4729(2)	0.26813(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.333} Al _{0.334}	PrAg ₂	KHg ₂	0.4670(2)	0.7448(3)	0.7899(3)	0.2748(2)
	PrAl ₂	MgCu ₂	0.8020(2)	—	—	0.5157(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.250} Al _{0.333} Ge _{0.084}	I	Fe ₂ P	0.7260(2)	—	0.4384(1)	0.2001(1)
	PrAl ₂	MgCu ₂	8.024(2)	—	—	0.5167(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.167} Al _{0.333} Ge _{0.167}	I	Fe ₂ P	0.7278(2)	—	0.4342(1)	0.1992(1)
	PrAl ₂	MgCu ₂	8.0250(1)	—	—	0.5168(1)
Pr _{0.333} Ag _{0.084} Al _{0.333} Ge _{0.250}	III	AlB ₂	0.432(7)	—	0.417(1)	0.067(3)
	III	AlB ₂	0.43253(6)	—	0.42244(7)	0.06844(2)

Сплав, ат. частки	Фаза*	Структурний тип	Параметри комірки, нм			V, нм ³
			a	b	c	
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.333} Ge _{0.267}	IV	α-ThSi ₂	0.42801(6)	—	1.4878(2)	0.27257(7)
	III	AlB ₂	0.43254(6)	—	0.4227(1)	0.06849(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.334} Ge _{0.300}	IV	α-ThSi ₂	0.42656(6)	—	1.4740(2)	0.26820(7)
Pr _{0.333} Al _{0.333} Ge _{0.334}	PrAlGe	α-ThSi ₂	0.42528(5)	—	1.4639(2)	0.26477(5)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.387} Ge _{0.247}	IV	α-ThSi ₂	0.42818(8)	—	1.4892(3)	0.27304(9)
Pr _{0.333} Ag _{0.033} Al _{0.434} Ge _{0.200}	III	AlB ₂	0.43288(9)	—	0.42389(9)	0.06880(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.467} Ge _{0.133}	III	AlB ₂	0.43401(7)	—	0.4225(1)	0.06892(2)
Pr _{0.333} Ag _{0.067} Al _{0.533} Ge _{0.067}	PrAl ₂	MgCu ₂	8.030(1)	—	—	0.5178(2)
	PrAl ₂	MgCu ₂	8.023(1)	—	—	0.5164(1)
	I	Fe ₂ P	0.7288(3)	—	0.4339(1)	0.1995(1)
	III	AlB ₂	0.4393(2)	—	0.4169(2)	0.06967(6)

* I — твердий розчин на основі PrAg_{1.4}Ge_{0.6}; II — на основі PrAgGe; III — неперервний ряд твердих розчинів PrAg_{0.8}Ge_{1.2}—PrAl_{1.55–1.48}Ge_{0.45–0.52}; IV — твердий розчин на основі PrAl_{1.42–0.98}Ge_{0.58–1.02}.

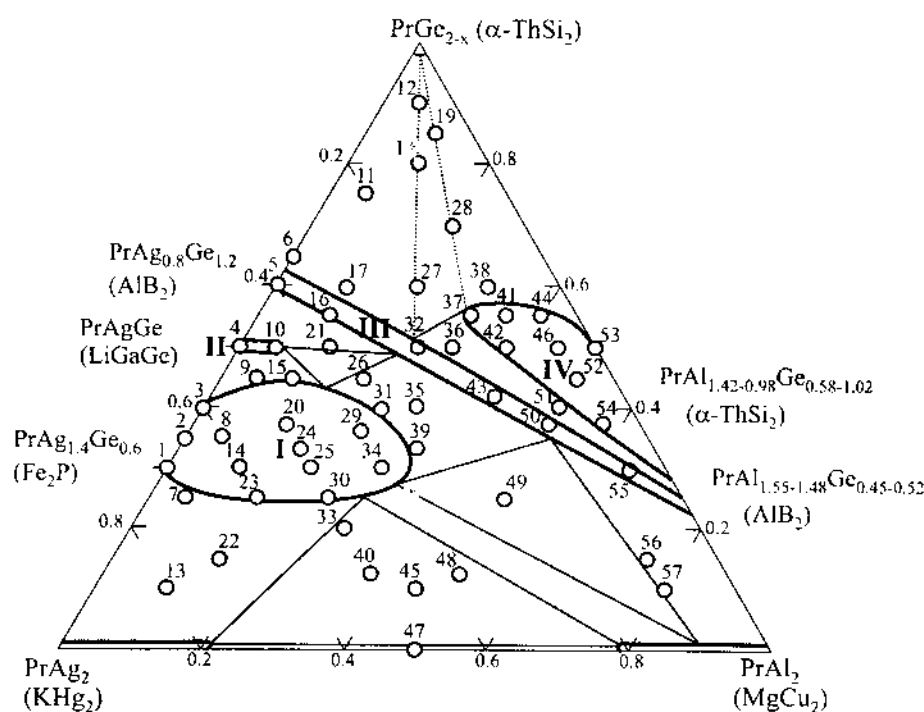


Рис. 1. Фазові рівноваги в системі PrAg₂—PrAl₂—PrGe₂ при 873 К.

дих розчинів PrAg_{0.8}Ge_{1.2}—PrAl_{1.55–1.48}Ge_{0.45–0.52} (III) з гексагональною структурою типу AlB₂ від концентрації валентних електронів на один атом статистичної суміші Ag/Al/Ge (VEC_A [9]). У межах твердого розчину при зменшенні вмісту Ag

(0.267–0 ат. частки) і Ge (0.400–0.150 ат. частки) та збільшенні вмісту Al (0–0.517 ат. частки) параметр *a* зменшується, тоді як параметр *c* збільшується. Параметр *a* структури типу AlB₂ відображає контактні відстані між атомами малого розміру в гексагональних сітках ($d = a/\sqrt{3}$). Зменшення відстаней можна пояснити зменшенням усередненого радіуса атомів статистичної суміші Ag/Al/Ge, що є результатом заміщення атомів Ag (ковалентний радіус *r* дорівнює 0.134 нм) та Ge (*r* = 0.122 нм) на дещо менші атоми Al (*r* = 0.118 нм). Збільшення значення VEC_A досягається заміщенням атомів Ag з одним валентним електроном і атомів Ge з чотирма валентними електронами, взятих у співвідношенні приблизно 1:1, на атоми Al, які мають три електрони на зовнішньому рівні.

Аналіз значень параметрів елементарної комірки в області твердого розчину на основі сполуки PrAg_{1.4}Ge_{0.6} (I) з гексагональною структурою

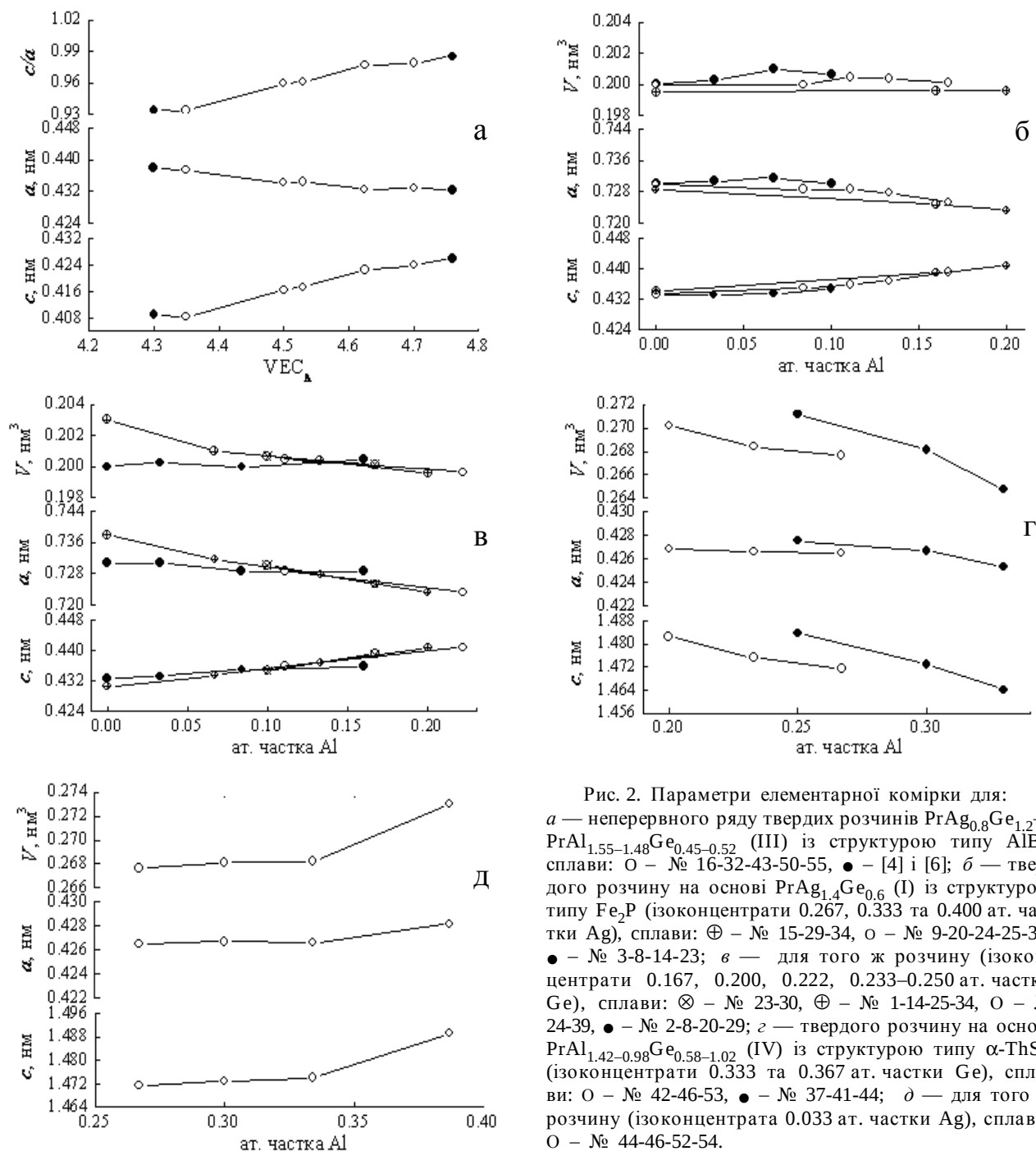


Рис. 2. Параметри елементарної комірки для:
 а — неперервного ряду твердих розчинів $\text{PrAg}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}$ — $\text{PrAl}_{1.55-1.48}\text{Ge}_{0.45-0.52}$ (III) із структурою типу AlB_2 , сплави: ○ — № 16-32-43-50-55, ● — [4] і [6]; б — твердого розчину на основі $\text{PrAg}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}$ (I) із структурою типу Fe_2P (ізоконцентрати 0.267, 0.333 та 0.400 ат. частки Ag), сплави: ⊕ — № 15-29-34, ○ — № 9-20-24-25-30, ● — № 3-8-14-23; в — для того ж розчину (ізоконцентрати 0.167, 0.200, 0.222, 0.233–0.250 ат. частки Ge), сплави: ⊗ — № 23-30, ⊕ — № 1-14-25-34, ○ — № 24-39, ● — № 2-8-20-29; г — твердого розчину на основі $\text{PrAl}_{1.42-0.98}\text{Ge}_{0.58-1.02}$ (IV) із структурою типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ (ізоконцентрати 0.333 та 0.367 ат. частки Ge), сплави: ○ — № 42-46-53, ● — № 37-41-44; д — для того ж розчину (ізоконцентрата 0.033 ат. частки Ag), сплави: ○ — № 44-46-52-54.

типу Fe_2P (рис. 2, б) показав, що при збільшенні вмісту Al (0–0.222 ат. частки) та зменшенні вмісту Ge (0.300–0.167 ат. частки) і сталому вмісті Ag параметр a зменшується, тоді як параметр c збільшується. При зменшенні вмісту Ag (0.467–0.222 ат. частки) та збільшенні вмісту Al і стало-

му вмісті Ge параметри елементарної комірки для твердого розчину змінюються аналогічно (рис. 2, в). Слід зауважити, що переважна більшість контактних відстаней між атомами малого розміру в структурі типу Fe_2P знаходиться в площині ab .

На основі сполуки PrAgGe (II) з гексагональною структурою типу LiGaGe утворюється твердий розчин заміщення атомів Ag на менші атоми Al , який простягається вздовж ізоконцентрати 0.500 ат. частки Ge до вмісту 0.033 ат. частки Al . Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0.45250$ і $c = 0.7634$ нм до $a = 0.45018$ і $c = 0.77495$ нм. Структурний тип LiGaGe є тернарною похідною від типу AlB_2 з подвоєним параметром c .

У межах твердого розчину на основі сполуки $\text{PrAl}_{1.42-0.98}\text{Ge}_{0.58-1.02}$ (IV) з тетрагональною структурою типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ при зменшенні вмісту Ag (0.100–0 ат. частки) та збільшенні вмісту Al (0.200–0.473 ат. частки) і сталому вмісті Ge спостерігається зменшення параметрів комірки a та c (рис. 2, з). При збільшенні вмісту Al та зменшенні вмісту Ge (0.367–0.193 ат. частки) і сталому вмісті Ag параметри a та c дещо збільшуються (рис. 2, д). Структурний тип $\alpha\text{-ThSi}_2$ побудований із фрагментів структури типу AlB_2 , укладених у такий спосіб, що атоми малого розміру утворюють тривимірний каркас.

На перерізі $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ реалізація кожної із структур відбувається при іншому значенні концентрації валентних електронів на один атом статистичної суміші Ag/Al/Ge (VEC_A). Для структури типу AlB_2 (III) це значення знаходиться в межах 4.30–4.76, для Fe_2P (I) — 3.65–4.17, тоді як для $\alpha\text{-ThSi}_2$ (IV) — 4.77–5.00. Отже, беручи до уваги параметр VEC_A , можна передбачати існування сполук із заданою структурою в певній концентраційній області.

Таким чином, у чотирикомпонентній системі Pr—Ag—Al—Ge в області 0.333 ат. частки Pr при 873 К утворення тетрарних сполук не спостерігається. Натомість реалізуються протяжні тверді розчини на основі тернарних сполук із статистичним розподілом атомів малого розміру.

РЕЗЮМЕ. В системі Pr—Ag—Al—Ge на сеченні $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ при 873 К на основі рентгеновських порошкових дифракційних даних установ-

лені фазові рівноваги. Обнаружено существование непрерывного ряда твердых растворов $\text{PrAg}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}\text{—PrAl}_{1.55-1.48}\text{Ge}_{0.45-0.52}$ со структурой типа AlB_2 и ограниченных твердых растворов на основании тернарных соединений $\text{PrAg}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}$, PrAgGe , $\text{PrAl}_{1.42-0.98}\text{Ge}_{0.58-1.02}$ со структурами типов Fe_2P , LiGaGe , $\alpha\text{-ThSi}_2$ соответственно. Для твердых растворов определены параметры элементарных ячеек и показано, что каждая из структур реализуется при определенном значении концентрации валентных электронов на один атом статистической смеси Ag/Al/Ge .

SUMMARY. The phase equilibria in the $\text{PrAg}_2\text{—PrAl}_2\text{—PrGe}_2$ cross-section of the system Pr—Ag—Al—Ge at 873 K were determined from X-ray powder diffraction data. The formation of a continuous solid solution $\text{PrAg}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}\text{—PrAl}_{1.55-1.48}\text{Ge}_{0.45-0.52}$ with AlB_2 -type structure and limited solid solutions based on the ternary compounds $\text{PrAg}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}$, PrAgGe , $\text{PrAl}_{1.42-0.98}\text{Ge}_{0.58-1.02}$ with Fe_2P -, LiGaGe -, $\alpha\text{-ThSi}_2$ -type structures, respectively, was established. The unit-cell parameters were determined for the solid solutions and it was shown that each structure is formed at a certain value of the valence electron concentration per atom of the statistical mixture Ag/Al/Ge .

1. Villars P., Cenzual K. // Pearson's Crystal Data. Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. -Materials Park (OH): ASM International, 2007.
2. Zhak O.V., Kuz'ma Yu.B. // J. Alloys Compd. -1999. -291. -P. 175—180.
3. Дзьоба М.М., Сависюк І.А., Щербан О.О., Гладисhevський Є.І. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -1996. -36. -С. 59—65.
4. Savysyuk I.A., Gladyshevskii E.I., Gladyshevskii R.E. // J. Alloys Compd. -2001. -314. -P. 167—169.
5. Melnyk I., Pikus S., Semus'o N., Gladyshevskii R. // Archivum nauki o materialach. -2004. -25, № 2. -S. 113—131.
6. Melnyk I., Pikus S., Kuprysyuk V. et al. // Archives of Materials Science. -2005. -26, № 4. -P. 279—301.
7. Young R.A., Larson A.C., Paiva-Santos C.O. Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta (GA): School of Physics. Georgia Institute of Technology, 1998.
8. Крунякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. -М.: Наука, 1977.
9. Parthe E. Elements of Inorganic Structural Chemistry. Petit-Lancy (Switzerland). -Sutter Parthe Publ., 1996.

**ВЗАЄМОДІЯ TiN З РОЗПЛАВАМИ $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$:
ЗАКОНОМІРНОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ФОСФАТІВ ТИТАНУ ТА БУДОВА $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$**

Досліджено взаємодію TiN з розплавами $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ для інтервалу співвідношень Li/P = 0.50—1.50 та встановлені області кристалізації фосфатів $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$, LiTiP_2O_7 , $\text{Li}_{3-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-2.0$) та TiP_2O_7 . З'ясовано вплив співвідношень вихідних компонентів і температурних умов на процеси окиснення $\text{Ti(III)} \rightarrow \text{Ti(IV)}$ та формування у розплавах змішановалентних ортофосфатів $\text{Li}_{3-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-2.0$). Проведено структурні дослідження для кристалів $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр.гр. *Pbca*, $a = 8.527(2)$, $b = 8.623(2)$, $c = 23.954(5)$ Å). Аніонна підгратка сполуки, яку побудовано поєднанням TiO_6 -октаедрів через спільні кисневі вершини PO_4 -тетраедрами, належить до типу NASICON. Атоми літію частково заповнюють дві кристалографічні позиції (заселеності Li(1) — 0.79, Li(2) — 0.81), які розташовані у каналах аніонної підгратки та мають чотири- і шести-координаційне кисневе оточення.

ВСТУП. За останні роки значно зріс інтерес до сполук, які володіють суперйонною провідністю та, відповідно, є базисом для нових матеріалів у твердотільних елементах живлення. Зокрема, це стосується фосфатів літію та полівалентних металів, що зумовлено розробкою та широким впровадженням електродів на основі літійвмісних фосфатів для автономних джерел струму [1]. Найбільш відомим серед фосфатних електродів, які сьогодні використовуються у літій-йонних акумуляторах, є подвійний ортофосфат LiFePO_4 [2]. Не менш цікавими та перспективними у плані практичного застосування також залишаються й інші складні фосфати літію, що містять полівалентні метали у нижчих ступенях окиснення (тривалентні титан, ванадій, три- або чотиривалентний молібден та ін.), які можуть бути використані для автономних джерел струму з певними вольт-амперними характеристиками.

Раніше ми повідомляли, що взаємодія нітриду титану з розплавленими фосфатами лужних металів приводить до утворення подвійних фосфатів, які можуть містити тривалентний або змішановалентний ($3+$ та $4+$) титан [3—5]. Дана робота розглядає взаємодію нітриду титану з розплавами типу $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ та закономірності процесів кристалізації у цій системі.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Взаємодію TiN з літійфосфатними розплавами досліджували в інтервалі співвідношень Li/P від 0.50 до 1.50. В якості вихідних реагентів використовували літійфосфатне скло, яке отримували повільним ступінчастим нагріванням у платиновій чашці

розрахованих кількостей Li_2CO_3 та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ до 1000°C . Одержаний в такий спосіб розплав заморожували шляхом виливання на мідний лист та після охолодження подрібнювали скло. Наважки скла з певним значенням Li/P розплавляли у порцелянових тиглях при 950°C та вносили при інтенсивному перемішуванні 3—15 % мас. дрібнодисперсного порошку TiN. Температуру піднімали до $1000-1050^\circ\text{C}$ та розчиняли нітрид титану при періодичному перемішуванні. Час розчинення становив від 0.5 до 10 год у залежності від складу розплаву та кількості нітриду. Як і у випадку натрій- та калієвмісних систем, взаємодія розплаву з TiN на початковій стадії супроводжується інтенсивним горінням на поверхні розплаву та сублімацією P_2O_5 , що є наслідком відновлення фосфору нітридним азотом [4]. Кристалізацію гомогенних розплавів проводили у температурному інтервалі $1050-700^\circ\text{C}$ зі швидкістю $20-50^\circ\text{C}/\text{год}$, а в окремих випадках $4^\circ\text{C}/\text{год}$. По завершенню кристалізації розплави зливали з одержаних кристалічних осадів та відмивали від залишків плаву кип'ятінням з розбавленим розчином HCl.

Склад одержаних кристалічних фаз встановлено за даними хімічного аналізу: літій визначали методом полум'яної фотометрії (фотометр ФПЛ-1), фосфор — гравіметрично у вигляді $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ згідно з методикою [6], титан — атомно-адсорбційною спектроскопією з використанням індуктивно зв'язаної плазми (спектрометр Spectroflame Modula ICP Spectro). Фазовий склад встановлювали за допомогою рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-3.0, CuK_α -випромінювання з $\lambda =$

$=1.54178 \text{ \AA}$, кутовий інтервал $2\theta = 5\text{—}90$ град).

При взаємодії TiN з розплавами $\text{Li}_2\text{O—P}_2\text{O}_5$ відновлення фосфору нітридом азотом стає помітним при температурах $900\text{—}950^\circ\text{C}$. У розплавах $\text{Li/P} < 1.0$ відновлення проходить досить швидко: при 1000°C повне розчинення 15% мас. нітриду титану завершується вже за $0.5\text{—}2$ год. За тих же температурних умов TiN у розплавах із співвідношеннями $\text{Li/P} < 1.0$ розчиняється значно повільніше ($2\text{—}5$ год), а для інтервалу значень Li/P від 0.6 до 0.5 взаємодія не спостерігається. В останньому випадку розчинення TiN у розплаві можна здійснити лише за $8\text{—}10$ год при 1050°C .

При проведенні кристалізації у досліджених системах були одержані та охарактеризовані сполуки наступних складів: $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$, LiTiP_2O_7 , $\text{Li}_{3-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0\text{—}2.0$) та TiP_2O_7 . Встановлено, що на утворення сполуки певного складу впливає вихідне співвідношення компонентів, температура та режим кристалізації. Найбільш суттєвим фактором є вихідне співвідношення Li/P у розплаві. Області утворення зазначених сполук схематично зображено на рис. 1.

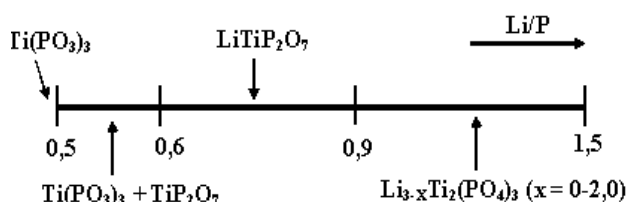


Рис. 1. Формування областей кристалізації фосфатів у залежності від вихідного співвідношення Li/P у розплавах системи $\text{Li}_2\text{O—P}_2\text{O}_5\text{—TiN}$.

Кристалізація метафосфату $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ спостерігається у розплавах із співвідношеннями Li/P від 0.50 до 0.60 вже при 1000°C . Повільне розчинення нітриду за наведених умов ($8\text{—}10$ год) не дозволяє отримувати дану сполуку в чистому вигляді (останній практично завжди містить незначну домішку TiP_2O_7). Взаємодія в ізотермічних умовах при 1050°C , особливо при незначному збільшенні значень Li/P до $0.55\text{—}0.72$, сприяє окисненню титану з утворенням дифосфату TiP_2O_7 .

Т а б л и ц я 1

Умови утворення сполук у розплавах $\text{Li}_2\text{O—P}_2\text{O}_5\text{—TiN}$

Сполука	Вихідне співвідношення Li/P у розплаві	Кількість внесеного у розплав TiN, % мас.	Час взаємодії TiN з розплавом, год (при $t, ^\circ\text{C}$)	Інтервал кристалізації ($^\circ\text{C}$) та швидкість охолодження ($^\circ\text{C/год}$)
$\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$	$0.5\text{—}0.6$	$6\text{—}8$	$8\text{—}10$ (1000)	$1000\text{—}700$ (50)
TiP_2O_7	$0.55\text{—}0.72$	$3\text{—}5$	$5\text{—}10$ (1050)	$1050\text{—}700$ ($25\text{—}40$)
LiTiP_2O_7	$0.6\text{—}0.64$	$7\text{—}9$	10 (1020)	$1020\text{—}850$ ($40\text{—}50$)
	$0.64\text{—}0.72$	$3\text{—}9$	$3\text{—}5$ (1000)	$1000\text{—}850$ ($25\text{—}40$)
	$0.72\text{—}0.8$	$8\text{—}10$	5 (1000)	$850\text{—}700$ ($25\text{—}30$)
	$0.8\text{—}0.9$	$7\text{—}11$	$05\text{—}2$ (1000)	$850\text{—}700$ ($35\text{—}40$)
$\text{Li}_{3-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$				
$x = 2.8\text{—}3.0$	$0.9\text{—}1.0$	$5\text{—}12$	$1\text{—}2$ (1020)	$1020\text{—}750$ ($40\text{—}50$)
	$1.0\text{—}1.1$	$10\text{—}15$	2 (1000)	$1000\text{—}800$ (50)
$x = 2.4\text{—}2.8$	$1\text{—}1.1$	$5\text{—}10$	$1\text{—}2$ (1000)	$1000\text{—}750$ ($30\text{—}40$)
	$1.1\text{—}1.2$	$7\text{—}15$	1 (1000)	$1000\text{—}700$ ($30\text{—}40$)
$x = 2.0\text{—}2.4$	$1.2\text{—}1.35$	$5\text{—}12$	1 (1000)	$1000\text{—}700$ ($40\text{—}50$)
$x = 1.5\text{—}2.0$	$1.3\text{—}1.4$	$10\text{—}15$	$0.5\text{—}1$ (1000)	$1000\text{—}750$ ($20\text{—}30$)
$x = 1.0\text{—}1.5$	$1.3\text{—}1.5$	$5\text{—}10$	$1\text{—}2$ (1000)	$1000\text{—}750$ ($20\text{—}25$)
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	>1.5	$3\text{—}5$	5 (1000)	$1000\text{—}800$ ($35\text{—}40$)

Чистий $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ виділено лише у випадку співвідношення $\text{Li/P} = 0.5$ (ізотермічна взаємодія 9% мас. TiN з розплавом протягом 8 год при 1000°C та подальша кристалізація до 800°C зі швидкістю 40°C/год).

По мірі зростання співвідношень Li/P від 0.60 до 0.90 розчинність нітриду в розплавах прискорюється. У цій області кристалізується подвійний дифосфат LiTiP_2O_7 . Для співвідношень $\text{Li/P} = 0.60\text{—}0.72$ формування останньої сполуки спостерігається вже при 1000°C , а в інтервалі Li/P від 0.72 до 0.90 температура початку кристалізації поступово знижується до 850°C .

Для інтервалу значень $\text{Li/P} = 0.90\text{—}1.50$ взаємодія TiN з розплавами приводить до кристалізації подвійних ортофосфатів літію-титану із загальним складом $\text{Li}_{3-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0\text{—}2.0$), які одночасно містять три- та чотиривалентний титан. Склад сполук залежить як від вихідного співвідношення Li:P:Ti у системі, так і від температури та тривалості кристалізації. Умови отримання зазначених фосфатів наведено у табл. 1. Зі зростанням вихідного значення Li/P проявляється тенденція до окиснення тривалентного

титану що, відповідно, відображається у складі $\text{Li}_{3-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (поступове зростання значення x від 0 до 2.0). На процес окиснення також значний вплив має температурний фактор, особливо для систем із значеннями $\text{Li/P} > 1.20$. Чистий $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ отримано в інтервалі кристалізації 1000—850 °C (охолодження 30 °C/год) із розплавів $\text{Li/P} = 0.90\text{—}0.95$, а $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ утворюється після повного окиснення тривалентного титану (розплави $\text{Li/P} \geq 1.50$).

Ідентифікацію одержаних сполук проведено за даними порошкової рентгенографії з використанням бази даних PDF2. З'ясовано, що синтезований у розплаві $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ кристалізується у моноклінній сингонії (PDF2 N 82-1178), TiP_2O_7 належить до кубічної сингонії (PDF2 N 52-1469) [7], а $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF2 N 40-0095) [8] та $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF2 N 35-0754) [9] є ромбоєдричними.

За рентгенографічними даними було встановлено, що LiTiP_2O_7 є ізоструктурним до подвійних дифосфатів $\text{LiM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ (M^{III} — Fe, Cr) [10]. Відповідно, у випадку LiTiP_2O_7 індиціювання отриманих рефлексів проведено для моноклінної сингонії (пр.гр. $P2_1$), а розраховані параметри кристалічної ґратки наступні: $a = 4.889(1)$, $b = 8.208(2)$, $c = 6.955(1)$ Å, $\beta = 108.81(4)$ град, $V = 264.2(2)$ Å³, $Z = 2$.

Будову подвійного ортофосфату $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, що одночасно містить титан 3+ та 4+, встановлено за даними рентгеноструктурного аналізу монокристалу. Кристали зазначеного складу одержано за наступною методикою: у розплав із співвідношенням $\text{Li/P} = 1.3$ при температурі 1000 °C та перемішуванні внесли 10 % мас. нітриду титану, витримали в ізотермічних умовах 1 год та охолодили до 750 °C зі швидкістю 15 °C/год. Після цього розплав декантували з одержаного осаду та після охолодження відмили кристали від плаву гарячою водою. Для проведення структурних досліджень відібрано чорно-фіалковий кристал прямокутної форми з лінійними розмірами 0.4×0.4×0.09 мм. Експеримент проведено при кімнатній температурі на дифрактометрі Enraf-Nonius CAD-4 (МоК α -випромінювання з $\lambda = 0.71073$ Å, графітовий монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканування), кутовий діапазон зйомки $1.70 < \theta < 23.97$ град для $0 \leq h \leq 9$,

$0 \leq k \leq 9$, $0 \leq l \leq 27$, всього зареєстровано 1368 рефлексів. Структуру вирішено прямим методом та уточнено повноматричним методом найменших квадратів у анізотропному наближенні з використанням пакетів програм SHELXS-97 та SHELXL-97 [11]. Одержані заключні фактори розбіжності є наступні: $R_1 = 0.0401$, $wR_2 = 0.1064$ для 1274 незалежних відбиттів з $I > 2\sigma(I)$, $\text{GOOF} = 1.312$; максимальні та мінімальні значення залишкової електронної густини склали 0.505 та -0.541 е/Å³. Отримані координати атомів та їх теплові параметри наведено у табл. 2, а основні міжатомні відстані та кути в координаційних поліедрах — у табл. 3.

Змішановалентний ортофосфат $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ кристалізується в орторомбічній сингонії та належить до просторової групи $Pbca$ з наступними параметрами кристалічної ґратки: $a = 8.527(2)$, $b = 8.623(2)$, $c = 23.954(5)$ Å, $V = 1761.3(7)$ Å³; $Z = 8$; $\rho_{\text{роз}} = 2.950$ г/см³. Основою кристалічної структури

Т а б л и ц я 2

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

Атом	Заселеність	x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	1	0.49611(11)	0.21727(12)	0.17893(4)	0.0094(4)
Ti(2)	1	0.49957(10)	0.21183(11)	−0.06865(4)	0.0093(4)
P(1)	1	0.6509(2)	0.1372(2)	0.05281(6)	0.0087(4)
P(2)	1	0.3580(2)	0.3548(2)	0.30115(6)	0.0087(4)
P(3)	1	0.2105(2)	0.0040(2)	0.12151(6)	0.0094(4)
Li(1)	0.81(4)	−0.0064(27)	−0.0088(27)	0.0051(8)	0.017(3)
Li(2)	0.79(6)	−0.0350(13)	0.0340(13)	0.2144(5)	0.013(2)
O(1)	1	0.6010(5)	0.1911(5)	0.1101(2)	0.0178(9)
O(2)	1	0.5689(5)	0.2362(4)	0.0093(2)	0.0138(9)
O(3)	1	0.6100(5)	−0.0342(4)	0.0458(2)	0.0141(9)
O(4)	1	0.8290(4)	0.1495(5)	0.0463(2)	0.0130(9)
O(5)	1	0.4181(5)	0.2967(5)	0.3571(2)	0.0176(9)
O(6)	1	0.1794(4)	0.3563(5)	0.2991(2)	0.0147(9)
O(7)	1	0.4203(4)	0.2407(4)	0.2577(2)	0.0127(9)
O(8)	1	0.4186(4)	0.5185(4)	0.2886(2)	0.0135(9)
O(9)	1	0.3081(5)	0.1156(5)	0.1558(2)	0.0201(10)
O(10)	1	0.1098(5)	0.0890(4)	0.0789(2)	0.0150(9)
O(11)	1	0.3158(4)	−0.1078(5)	0.0891(2)	0.0159(9)
O(12)	1	0.1022(5)	−0.0817(4)	0.1622(2)	0.0157(9)

П р и м і т к а. Позиція для всіх атомів 8с.

Т а б л и ц я 3

Довжини зв'язків (Å) та кути (град) у координаційних полідрах для $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

Зв'язок	Кут	Зв'язок	Кут	Зв'язок	Кут
Октаедри TiO_6					
Ti(1)–O(1)	1.890(4)	Ti(1)–O(12) ⁱ	1.966(4)	Ti(1)–O(8) ⁱⁱ	2.018(4)
Ti(1)–O(9)	1.909(4)	Ti(1)–O(7)	2.005(4)	Ti(1)–O(6) ⁱⁱⁱ	2.039(4)
O(7)–Ti(1)–O(8) ⁱⁱ	80.7(2)	O(9)–Ti(1)–O(12) ⁱ	89.3(2)	O(8) ⁱⁱ –Ti(1)–O(6) ⁱⁱⁱ	97.1(2)
O(12) ⁱ –Ti(1)–O(6) ⁱⁱⁱ	82.0(2)	O(9)–Ti(1)–O(8) ⁱⁱ	91.4(2)	O(1)–Ti(1)–O(12) ⁱ	97.5(2)
O(7)–Ti(1)–O(6) ⁱⁱⁱ	86.8(2)	O(9)–Ti(1)–O(7)	92.8(2)	O(12) ⁱ –Ti(1)–O(8) ⁱⁱ	168.7(2)
O(1)–Ti(1)–O(6) ⁱⁱⁱ	86.1(2)	O(1)–Ti(1)–O(8) ⁱⁱ	93.7(2)	O(1)–Ti(1)–O(7)	170.4(2)
O(12) ⁱ –Ti(1)–O(7)	88.0(2)	O(1)–Ti(1)–O(9)	95.1(2)	O(9)–Ti(1)–O(6) ⁱⁱⁱ	171.3(2)
Ti(2)–O(3) ^{iv}	1.876(4)	Ti(2)–O(3) ^v	1.910(4)	Ti(2)–O(2)	1.970(4)
Ti(2)–O(11) ^{iv}	1.877(4)	Ti(2)–O(4) ^{vi}	1.957(4)	Ti(2)–O(3) ^{vii}	1.973(4)
O(4) ^{vi} –Ti(2)–O(10) ^{vii}	81.7 (2)	O(5) ^v –Ti(2)–O(4) ^{vi}	90.5 (2)	O(5) ^v –Ti(2)–O(10) ^{vii}	95.2(2)
O(2)–Ti(2)–O(10) ^{vii}	83.2(2)	O(11) ^{iv} –Ti(2)–O(5) ^v	92.5(2)	O(3) ^{iv} –Ti(2)–O(11) ^{iv}	96.0(2)
O(4) ^{vi} –Ti(2)–O(2)	84.2(2)	O(11) ^{iv} –Ti(2)–O(2)	92.7(2)	O(3) ^{iv} –Ti(2)–O(10) ^{vii}	169.8(2)
O(3) ^{iv} –Ti(2)–O(2)	87.7(2)	O(3) ^{iv} –Ti(2)–O(4) ^{vi}	92.8(2)	O(11) ^{iv} –Ti(2)–O(4) ^{vi}	170.6(2)
O(11) ^{iv} –Ti(2)–O(10) ^{vii}	89.1(2)	O(3) ^{iv} –Ti(2)–O(5) ^v	93.4(2)	O(5) ^v –Ti(2)–O(2)	174.6(2)
Тетраедри PO_4					
P(1)–O(1)	1.509(4)	P(1)–O(3)	1.528(4)		
P(1)–O(2)	1.518(4)	P(1)–O(4)	1.531(4)		
O(1)–P(1)–O(2)	108.7(2)	O(1)–P(1)–O(3)	109.5(2)	O(2)–P(1)–O(3)	111.3(2)
O(1)–P(1)–O(4)	110.6(2)	O(2)–P(1)–O(4)	110.4(2)	O(3)–P(1)–O(4)	106.4(2)
P(2)–O(5)	1.520(4)	P(2)–O(7)	1.527(4)		
P(2)–O(6)	1.524(4)	P(2)–O(8)	1.533(4)		
O(5)–P(2)–O(6)	111.6(2)	O(5)–P(2)–O(7)	105.8(2)	O(6)–P(2)–O(7)	109.4(2)
O(5)–P(2)–O(8)	111.3(2)	O(6)–P(2)–O(8)	108.8(2)	O(7)–P(2)–O(8)	110.0(2)
P(3)–O(9)	1.515(4)	P(3)–O(11)	1.529(4)		
P(3)–O(10)	1.523(4)	P(3)–O(12)	1.533(4)		
O(9)–P(3)–O(10)	111.6(2)	O(9)–P(3)–O(11)	110.7(2)	O(10)–P(3)–O(11)	107.1(2)
O(9)–P(3)–O(12)	107.0(2)	O(10)–P(3)–O(12)	108.6(2)	O(11)–P(3)–O(12)	111.9(2)
Поліедри LiO_6 та LiO_4					
Li(1)–O(4) ^{xvi}	2.19(2)2	Li(1)–O(4) ^{iv}	2.30(2)	Li(1)–O(4) ^{vi}	2.46(2)
Li(1)–O(2) ^{xiv}	2.26(2)	Li(1)–O(10) ^{xiii}	2.30(2)		
O(10)–Li(1)–O(4) ^{xvi}	71.8(7)	O(2) ^{xiv} –Li(1)–O(4) ^{iv}	70.5(7)	O(10)–Li(1)–O(2) ^{vi}	68.2(7)
O(10)–Li(1)–O(2) ^{xiv}	116.3(9)	O(10)–Li(1)–O(10) ^{xiii}	172.7(10)	O(4) ^{xvi} –Li(1)–O(2) ^{vi}	68.6(7)
O(4) ^{xvi} –Li(1)–O(2) ^{xiv}	115.7(9)	O(4) ^{xvi} –Li(1)–O(10) ^{xiii}	109.6(10)	O(2) ^{xiv} –Li(1)–O(2) ^{vi}	174.2(10)
O(10)–Li(1)–O(4) ^{iv}	109.7(10)	O(2) ^{xiv} –Li(1)–O(10) ^{xiii}	69.9(7)	O(4) ^{iv} –Li(1)–O(2) ^{vi}	104.9(8)
O(4) ^{xvi} –Li(1)–O(4) ^{iv}	172.6(10)	O(4) ^{iv} –Li(1)–O(10) ^{xiii}	68.0(6)	O(10) ^{xiii} –Li(1)–O(2) ^{vi}	105.3(8)
Li(2)–O(7) ^{xi}	1.941(12)	Li(2)–O(6) ^{xv}	1.992(12)		
Li(2)–O(12)	1.982(12)	Li(2)–O(8) ^{xiv}	2.040(12)		
O(7) ^{xi} –Li(2)–O(12)	142.7(7)	O(12)–Li(2)–O(6) ^{xv}	82.8(5)	O(12)–Li(2)–O(8) ^{xiv}	103.2(5)
O(7) ^{xi} –Li(2)–O(6) ^{xv}	129.9(6)	O(7) ^{xi} –Li(2)–O(8) ^{xiv}	81.7(5)	O(6) ^{xv} –Li(2)–O(8) ^{xiv}	113.1(6)
Li(1)–Li(1) ^{xiii}	0.31(4)				
Li(1)–O(10)–Li(1) ^{xiii}	7.3(10)	Li(1) ⁱ –O(2)–Li(1) ^{vii}	5.8(10)		

П р и м і т к а. Симетричні трансляції, які приводять до генерації еквівалентних атомів: (i) $-x+1/2, y+1/2, z$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $x+1/2, y, -z+1/2$; (iv) $-x+1, -y, -z$; (v) $x, -y+1/2, z-1/2$; (vi) $x-1/2, -y+1/2, -z$; (vii) $x+1/2, -y+1/2, -z$; (viii) $x+1, y, z$; (ix) $x, -y+1/2, z+1/2$; (x) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (xi) $x-1/2, y, -z+1/2$; (xii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (xiii) $-x, -y, -z$; (xiv) $-x+1/2, y-1/2, z$; (xv) $-x, y-1/2, -z+1/2$; (xvi) $x-1, y, z$.

одержаної сполуки є тривимірна аніонна підгратка, яку побудовано поєднанням TiO_6 -октаедрів фосфатними тетраедрами. За принципами формування такий каркас належить до типу NASICON (сімейство сполук зі структурою NPZ — $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$) [12]. Кожний PO_4 -тетраедр поєднує через спільні кисневі вершини чотири різних TiO_6 -октаедри, а, відповідно, кожен з октаедрів TiO_6 зв'язаний з шістьма різними фосфатними групами. Основним будівельним блоком аніонної підгратки є фрагмент $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, який утворено двома типами октаедрів TiO_6 та фосфатними тетраедрами трьох типів (рис. 2).

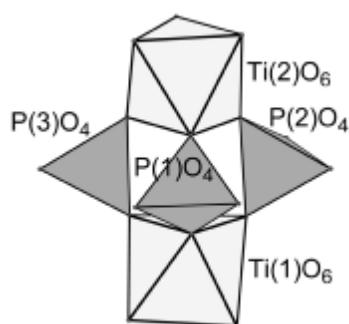


Рис. 2. Елементарний структурний блок $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$ аніонної підгратки структури $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$.

Два типи кисневих октаедрів титану мають дещо відмінну ступінь деформації (табл. 3). Зв'язки $\text{Ti}-\text{O}$ у поліедрах $\text{Ti}(1)\text{O}_6$ (1.890(4)—2.039(4) Å; $\text{Ti}-\text{O}_{\text{сеп}} = 1.971$ Å) є дещо більшими за відповідні в октаедрах $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ (від 1.876(4) до 1.973(4) Å; $\text{Ti}-\text{O}_{\text{сеп}} = 1.927$ Å). Така геометрія свідчить на користь того, що позиції $\text{Ti}(1)$ пріоритетно займає тривалентний титан, а, відповідно, позиції $\text{Ti}(2)$ — титан 4+. Відстані $\text{P}-\text{O}$ ($\text{P}-\text{O}_{\text{сеп}} = 1.524$ Å) у фосфатних тетраедрах (табл. 3) є досить типовими для ортофосфатів з каркасовим типом NASICON [13].

Атоми літію у $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ знаходяться у двох кристалографічних позиціях, що відповідає їх чотирьох- та шестикоординаційному кисневому оточенню (у межах відстаней 2.46(2) Å). Ступінь заповнення позицій $\text{Li}(1)$ та $\text{Li}(2)$ літієм відповідно складає 0.79(6) та 0.81(4). Поліедр $\text{Li}(1)\text{O}_6$ є практично правильною трикутною антипризмою, в екваторіальній площині якої атоми літію розташовуються у двох підпозиціях на відстані 0.31(4) Å (рис. 3, а). Така динамічна рухливість атомів літію може бути пов'язана з екви-

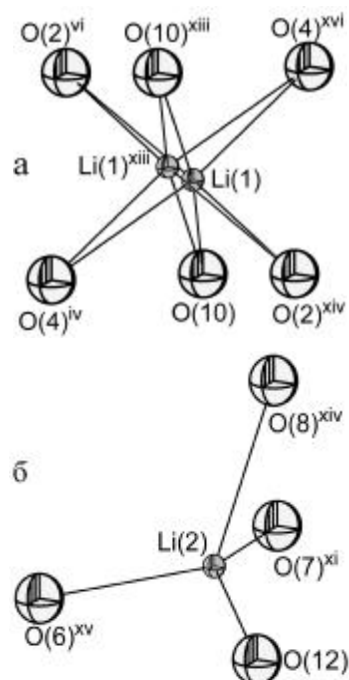


Рис. 3. Кисневе оточення літію у $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (симетричні трансляції, які приводять до генерації еквівалентних атомів: (iv) $1-x, -y, -z$; (vi) $-0.5+x, 0.5-y, -z$; (xi) $-0.5+x, y, 0.5-z$; (xiii) $-x, -y, -z$; (xiv) $0.5-x, -0.5+y, z$; (xv) $-x, -0.5+y, 0.5-z$; (xvi) $-1+x, y, z$).

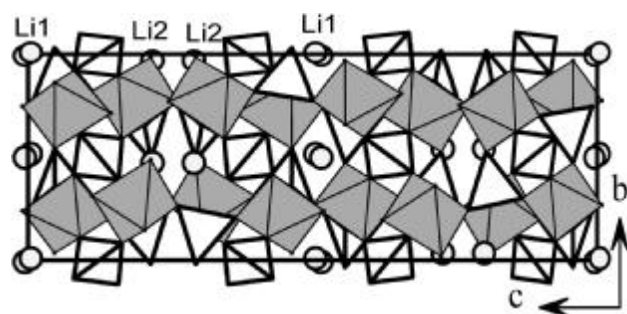


Рис. 4. Проекція структури $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ на площину bc (TiO_6 — сірі октаедри; PO_4 — білі тетраедри; Li — світло-сірі кульки).

валентним набором кисневих атомів, які формують основу його призматичного оточення. Всі відстані $\text{Li}-\text{O}$ у поліедрі $\text{Li}(2)\text{O}_4$, який є сильно деформованим тетраедром (рис. 3, б), близькі та знаходяться у межах 1.94—2.04 Å.

Два типи атомів літію заповнюють сформовані аніонною підграткою $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$ канали, які простягаються у різних кристалографічних напрямках (рис. 4). Наявність вакантних позицій лі-

тію у каналах структури та його значна рухливість, особливо у позиціях Li(1), обумовлюють можливість суперіонної провідності для дослідженої сполуки.

ВИСНОВКИ. Отже, проведені дослідження взаємодії TiN з розплавами $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ виявили, що на склад одержаних фосфатів титану та границі областей їх кристалізації першочергово впливає вихідне співвідношення Li/P. При цьому зі зростанням значення Li/P від 0.5 до 1.5 спостерігається дискретне зменшення ступеня полімерності фосфатних тетраедрів у отриманих сполуках: формування мета- ($\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$), ди- (LiTiP_2O_7) та ортофосфатів ($\text{Li}_{3-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, $x = 0-2.0$). З'ясовані особливості утворення змішановалентних ортофосфатів літію-титану (III, IV) показали, що окиснення $\text{Ti(III)} \rightarrow \text{Ti(IV)}$ відбувається у розплавах з $\text{Li/P} > 0.9$, а швидкість даного процесу зростає як зі збільшенням зазначеного співвідношення, так і з підвищенням температури. Дослідження особливостей будови $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ дозволяють прогнозувати для даної сполуки наявність суперіонних провідних властивостей.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие TiN с расплавами $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ в интервале соотношений $\text{Li/P} = 0.50-1.50$ и определены области кристаллизации фосфатов $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$, LiTiP_2O_7 , $\text{Li}_{3-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-2.0$) и TiP_2O_7 . Установлено влияние соотношений исходных компонентов и температурных условий на процессы окисления $\text{Ti(III)} \rightarrow \text{Ti(IV)}$ и формирование в расплавах смешановалентных ортофосфатов $\text{Li}_{3-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-2.0$). Проведены структурные исследования для кристаллов $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр.гр. *Pbca*, $a = 8.527(2)$, $b = 8.623(2)$, $c = 23.954(5)$ Å). Анионная подрешетка соединения, построенная путем сочленения через общие кислородные вершины TiO_6 -октаэдров PO_4 -тетраэдрами, принадлежит к типу NASICON. Атомы лития частично заполняют две кристаллографические позиции (заселенность Li(1) — 0.79, Li(2) — 0.81), которые размещены в каналах анионной подрешетки и находятся в четырех- и шестикоординационном кислородном окружении.

SUMMARY. Interaction of TiN with $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ melts within the initial ratios $\text{Li/P} = 0.50-1.50$ and fields of crystallization of $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$, LiTiP_2O_7 , $\text{Li}_{3-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-2.0$) and TiP_2O_7 are presented. The influence of initial components and temperature on oxidation $\text{Ti(III)} \rightarrow \text{Ti(IV)}$ and as a result formation mixedvalent phosphates $\text{Li}_{3-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-2.0$) are discussed. Structural investigations are performed for single crystals $\text{Li}_{1.61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (space group *Pbca*, $a = 8.527(2)$, $b = 8.623(2)$, $c = 23.954(5)$ Å). Anionic framework is related to NASICON-type and is organized by linking TiO_6 octahedra via common oxygen vertices with PO_4 tetrahedra. Lithium atoms are partly in two crystallographic positions (occupancies Li(1) — 0.79, Li(2) — 0.81), lay in canals of anionic sublattice and possess four – and six-coordinated environment.

1. Nazri G.-A., Pistoia G. Lithium Batteries: Science and Technology. -Springer, 2004.
2. Иванов-Шуц А.К., Мурын И.В. Ионика твердого тела. В 2 т. -СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000.
3. Затовський І.В., Слободяник Н.С., Стратийчук Д.А. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 11–12. -С. 75–80.
4. Zatovsky I.V., Slobodnyk N.S., Stratiychuk D.A. et al. // Zeitschrift fur Naturforschung. Tel. B. -2000. -**55**, № 3/4. -Р. 291–298.
5. Затовський І.В. // Доп. НАН України. -2008. -№ 11. -С. 129–133.
6. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Химия, 1966.
7. Anderson A., Norby P. // Inorg. Chem. -1998. -**37**. -Р. 4313–4320.
8. Nadiri A., Delmas C. // C.R. Seances Acad. Sci. Ser. 2. -1987. -**304**. -Р. 415–421.
9. Masse B. // Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr. -1970. -**93**. -Р. 500.
10. Генкина Е.А. // Журн. структур. химии. -1990. -**31**, № 6. -С. 92–96.
11. Sheldrick G.M. SHELXS97 and SHELXL97. Programs for Crystal Structure solution and refinement. -University of Gottingen, Germany, 1997.
12. Hong H. // Mater. Res. Bull. -1976. -**11**. -Р. 173–181.
13. Corbridge D.E.C. The structural Chemistry of Phosphorus. -Amsterdam.: Elsevier, 1974.

В.М. Асаула, Т.А. Мирна, Г.Г. Яремчук

**ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК CdS
У ЙОННИХ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ РОЗПЛАВАХ НА ОСНОВІ АЛКАНОАТІВ КАДМІЮ**

Вивчено та оптимізовано умови синтезу наночастинок сульфід кадмію в йонних рідкокристалічних матрицях алканоатів кадмію в залежності від довжини ланцюга алканоат-аніону, часу проведення реакції та способу введення сульфід-йонів у "нанореактор". Методом електронної спектроскопії оцінено розмір одержаних наночастинок сульфід кадмію.

ВСТУП. В останні роки зусилля науковців спрямовані на отримання наноструктурованих неорганічних і органічних матеріалів та дослідження їх властивостей. Як з наукової, так із технологічної точки зору, напівпровідникові кластери, стабілізовані в матриці, — це найбільш цікаві сучасні нанокомпозитні матеріали. Електронні, оптичні та провідні властивості нанокристалів напівпровідникових сульфідів металів викликають особливий інтерес. Наночастинки такого роду можуть бути використані в нелінійній оптиці, люмінесценції, електроніці, каталізі, оптоелектроніці та в інших галузях [1—6].

Контрольований темплатний метод синтезу нанокристалів з вузьким розподілом розміру і однорідної форми є дуже важливим для отримання наноструктурованого напівпровідника [6]. Одним із перспективних темплатних методів є синтез із застосуванням рідкокристалічних матриць [3]. Використання рідкокристалічних матеріалів дозволяє одержувати наночастинки з бажаною геометричною формою, однорідні за розміром і стабільні в часі. В залежності від симетрії рідкокристалічної матриці можна отримувати гексагональні (нитчасті), ламелярні (плоскі) і кубічні (сферичні) наночастинки CdS [4]. Особливу увагу привертають йонні рідкі кристали як перспективні темплати для синтезу і стабілізації наночастинок.

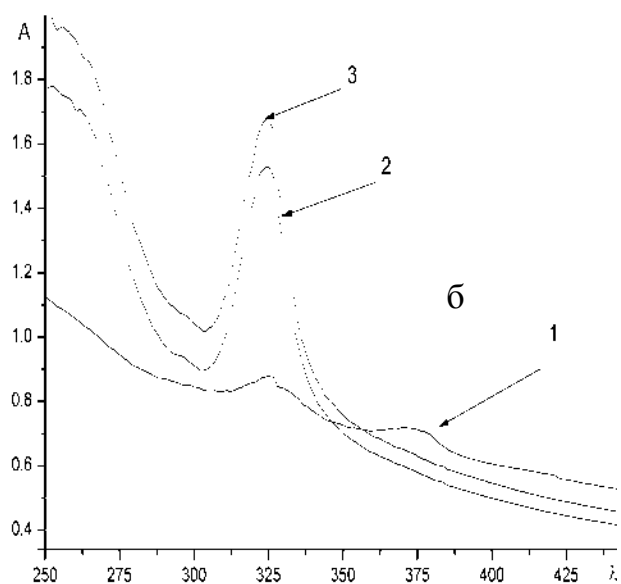
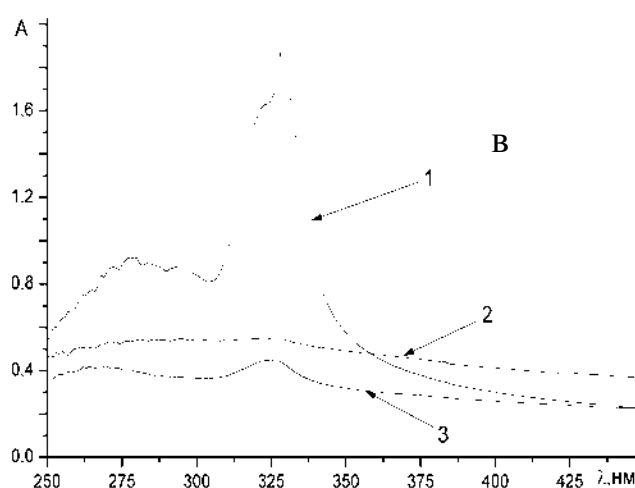
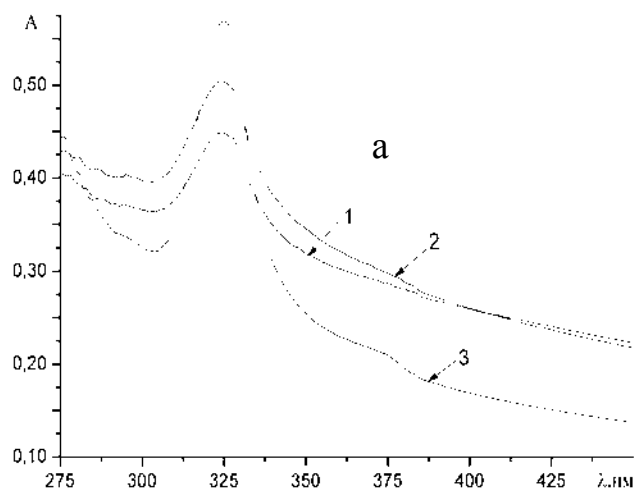
Рідкі кристали, або мезофази знаходять широке застосування як складові нових матеріалів для запису, збереження та відображення інформації. Йонні мезофази перспективні як середовища для запису динамічних голограм, модулювання та підсилення лазерного випромінювання. Цікавим може бути поєднання властивостей анізотропного йонного рідкокристалічного середовища та напівпровідникових наночастинок.

Метою даної роботи є оптимізація умов син-

тезу наночастинок сульфід кадмію в термотропних йонних рідкокристалічних матрицях на основі алканоатів у залежності від довжини ланцюга алканоат-аніону, часу проведення реакції та способу введення сульфід-йонів (тіосечовини), отримання ряду зразків сульфід кадмію в йонних рідкокристалічних фазах алканоатів кадмію в ряду $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$, де $n = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$.

У роботі [7] нами було встановлено, що використання в якості "нанореактора" алканоату кадмію з меншою довжиною аліфатичного ланцюга сприяє формуванню наночастинок сульфід кадмію з меншими розмірами, зростання часу проведення реакції (від 0.5 до 3 год) та концентрації сульфід-йонів у "нанореакторі" (аж до 6 % мол.) не впливає на розмір наночастинок сульфід кадмію, але приводить до збільшення їх концентрації в мезофазі.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ. Для оптимізації умов синтезу наночастинок сульфід кадмію було вибрано рідкокристалічні матриці каприлату і капронату кадмію. В попередній роботі суміш готували механічним перемішуванням вихідних речовин алканоату кадмію та тіосечовини, а потім проводили реакцію в розплаві (140 °C) протягом різних проміжків часу. В даній роботі з метою отримання рівномірного розподілу сульфід-йона в рідкокристалічній матриці вихідну кількість тіосечовини розчиняли в метиловому спирті чи бідистиляті і вводили різними способами в термотропну рідкокристалічну матрицю. Синтез проводили шляхом взаємодії розплавленої мезофази алканоату кадмію та тіосечовини при температурі існування мезофази (100—130 °C) в інертній атмосфері впродовж різного проміжку часу. Вміст тіосечовини складав 2 % мол. На основі розробленої методики отримано наночастинки в алканоатах із більшою



Зміна довжини хвилі поглинутого світла наночастинками CdS у рідкокристалічній матриці каприлату кадмію (вміст CdS — 2 % мол.) у залежності від часу експозиції (а), інертності середовища (б), способів введення тіосечовини в "нанореактор" (в). а: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 60 хв; б: 1 — без потоку аргону, 2 — в потоці аргону (10 хв), 3 — в потоці аргону (30 хв); в: 1 — змочування, 2 — прикапування, 3 — вприскування в розплав.

частинками сульфід кадмію в залежності від часу проведення реакції в мезофазі каприлату кадмію при 130 °С і від способу введення сульфід-йонів (тіосечовини) в мезофазу каприлату кадмію. Нижче наведені спектрально-оптичні характеристики наночастинок CdS (2 % мол.) в йонній термотропній рідкокристалічній матриці:

Матриця	λ , нм	Матриця	λ , нм
$\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$	326	$\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO})_2$	328
$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	328	$\text{Cd}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2$	332
$\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$	330	$\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	334
$\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	330		

довжиною ланцюга. При охолодженні реакційної суміші спостерігалось утворення скла в коротколанцюгових алканоатах. Наноккомпозити, до складу яких входять наночастинки сульфід кадмію, одержаних при різних умовах експерименту (варіювали розмір алканоат-аніону в "нанореакторі", час і середовище проведення реакції та спосіб введення сульфід-йонів (тіосечовини)), досліджували методом електронної спектроскопії.

Електронні спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35, обладнаним нагрівальною пічкою, використовуючи кварцеві кювети товщиною 30 мкм.

На рисунку подано оптичні спектри поглинання нанокомпозитів алканоатів кадмію з нано-

Відомо, що в нанокристалах проявляється новий ефект — вплив розмірного квантування на міжзонне поглинання (конфайнмент-ефект) у випадку, коли радіус нанокристалів (r) менший боровського радіуса екситону (λ_B) [8]. В енергетичному спектрі напівпровідникових частинок збільшується щілина між заповненою і вільною зонами, наприклад, ширина забороненої зони в CdS при зміні розміру кластера від окремих молекул до макроскопічного кристалу змінюється від 4.5 до 2.5 еВ. У проміжній області знаходяться так звані наночастинки, які мають розмір від 10 до 1 нм [9].

Енергію конфайнментних екситонних станів можна виразити рівнянням $E_n = E_{ex} + \hbar^2/2Mr^2$, де E_{ex} — енергія екситону в об'ємному макроскопічному кристалі; $M = m_e + m_h$ — трансляційна маса екситону. Залежність $E_n(r)$ підтверджено експериментально багато разів і на її основі можна оцінити радіуси нанокристалів із спектрів поглинання нанокompозитів [8].

Метод електронної спектроскопії дозволяє оцінити розміри наночастинок CdS, використовуючи положення максимуму екситонного поглинання [10]. Для такої оцінки ми використали залежності енергії першого максимуму екситонного поглинання від розміру наночастинок CdS, що приведені в роботі [11].

Оптичні спектри поглинання нанокompозитів рідкокристалічного скла на основі каприлату кадмію $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ з наночастинами CdS у залежності від часу проведення реакції в "нанореакторі" зображено на рисунку, а. Спектри характеризуються смугою екситонного поглинання із максимумом близько 328 нм, що дає підставу оцінити розмір наночастинок ($\text{CdS} \sim 1.9$ нм). Аналіз оптичного спектра поглинання показує, що оптимальним є час приблизно 30 хв, при більшому часі взаємодії ($t \geq 60$ хв) у "нанореакторі" починають утворюватися більш крупні частинки, про що свідчить поява смуги поглинання із максимумом близько 370 нм (крива 3).

На рисунку, б зображено оптичні спектри поглинання нанокompозитів рідкокристалічного скла на основі каприлату кадмію $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ з наночастинами CdS у залежності від середовища проведення реакції в "нанореакторі". Аналіз оптичного спектра поглинання показує, що в присутності аргону утворюються наночастинки одного розміру, про що свідчить гострий інтенсивний пік із максимумом поглинання близько 328 нм, що дає підставу оцінити розмір наночастинок CdS (~ 1.9 нм). Без перемішування аргонem у "нанореакторі" утворюються частинки різного розміру, про що свідчить наявність смуг поглинання із максимумами близько 328 і 370 нм (крива 1).

Оптичні спектри поглинання нанокompозитів рідкокристалічного скла на основі каприлату кадмію $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ з наночастинами CdS у залежності від способу введення сульфід-йонів (тіосечовини) в "нанореактор" зображено на рисунку, в.

У ході дослідження було випробувано такі способи введення тіосечовини як прикапування, вприскування в розплав та змочування вихідного поро-

шку каприлату кадмію. Аналіз оптичних спектрів поглинання показує, що найкращий розподіл сульфід-йонів отримано при способі змочування вихідного порошка. Максимум смуги поглинання в 328 нм спостерігається для всіх застосованих способів. Положення максимуму екситонного поглинання відповідає наночастинам з розміром приблизно 1.9 нм.

Спектрально-оптичні характеристики наночастинок CdS в йонній термотропній рідкокристалічній матриці були наведені нами вище. Аналіз положення максимуму екситонного поглинання дозволив оцінити розмір "наночастинок" (~ 1.9 нм). Проведення синтезу в "нанореакторах" алканоеатів кадмію з різною довжиною аліфатичного ланцюга показало, що використання алканоеатів кадмію з меншою довжиною ланцюга (капронат і каприлат) сприяє формуванню наночастинок сульфиду кадмію з більш рівномірним розподілом за розміром (~ 1.9 нм) та за об'ємом "нанореактора".

ВИСНОВКИ. Таким чином, у даній роботі оптимізовано умови отримання наночастинок сульфиду кадмію в термотропному йонному рідкокристалічному "нанореакторі" на основі алканоеатів кадмію в залежності від довжини ланцюга алканоеат-аніону, часу і середовища проведення реакції та способу введення сульфід-йонів (тіосечовини) в "нанореактор". Проведення синтезу в "нанореакторах" алканоеатів кадмію з різною довжиною аліфатичного ланцюга показало, що використання алканоеатів кадмію з меншою довжиною ланцюга (капронат і каприлат) сприяє формуванню наночастинок сульфиду кадмію з більш рівномірним розподілом за розміром (~ 1.8 нм) та за об'ємом "нанореактора". Встановлено, що збільшення часу проведення реакції (від 10 хв до 1 год) не впливає на розмір наночастинок сульфиду кадмію, але приводить до зростання їх концентрації в мезофазі; встановлено, що оптимальним часом реакції компонентів у "нанореакторі" є 30 хв при оптимальній концентрації сульфід-йонів приблизно 4 % мол. Виявлено, що розмір отримуваних наночастинок становить близько 1.9 нм.

РЕЗЮМЕ. Изучены и оптимизированы условия синтеза наночастиц сульфида кадмия в ионных жидкокристаллических матрицах алканоеатов кадмия в зависимости от длины цепи алканоеат-аниона, среды, времени протекания реакции и способа введения тиомочевин (сульфид-ионов) в "нанореактор". Методом электронной спектроскопии оценен размер полученных наночастиц сульфида кадмия.

SUMMARY. Conditions of synthesis of the CdS semiconductor nanoparticles in matrix of ionic liquid crystal depending on length of alkanoate-anion chain, kind of injection S^{2-} (tiourea) into "nanoreactor", reaction time and medium have been improved. Size of CdS nanoparticles have been estimated by electron spectroscopy.

1. Trindade Tito, O'Brien Paul, Pickett Nigel L. // Chem. Mater. -2001. -13, № 11. -P. 3843.
2. Barglik-Chory Ch., Buchold D., Schmitt M. et al. // Chem. Phys. Lett. -2003. -379. -P. 443.
3. Torsten Hegmann, Hao Qi, Marx Vanessa M. // J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials. -2007. -17, № 3. -P. 483.
4. Braun Paul V., Stupp Samuel I. // Materials Res. Bulletin. -1999. -34, № 3. -P. 463.

5. Garcia M.M., Villavicencio H., Hernandez-Velez M. et al. // Material Science and Engineering C. -2001. -15. -P. 101.
6. Suwei Yao, Yuxin Han, Weixing Liu et al. // Material Chem. and Phys. -2007. -101. -P. 247.
7. Мирна Т.А., Асаула В.М., Яремчук Г.Г. та ін. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 5. -С. 3—6.
8. Денисюк И.Ю., Мешков А.М. // Опт. журн. -2001. -68, № 11. -С. 58—66.
9. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // Журн. физ. химии. -1999. -73, № 2. -С. 264—276.
10. Швалагин В.В., Раевская А.Е., Строук А.Л., Кучмий С.Я. // Теорет. и эксперимент. химия. -2007. -43, № 3. -С. 170—175.
11. Vossmeier T., Kotsikas L., Popovic I.G. et al. // J. Phys. Chem. -1994. -98. -P. 7665.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 04.12.2009

УДК 546.43'723 – 36 : 544.23.022.246

Е.Д. Соловьева, Е.В. Пашкова, Ю.П. Гомза

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФРАКТАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ М-ТИПА

Исследовано влияние pH осаждения на фрактальную структуру прекурсора $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOOH}$ и ферритообразование. Определена оптимальная фрактальная структура для получения нанодисперсного гексаферрита бария.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время возрос интерес к нанодисперсному гексаферриту бария (ГФБ) со структурой магнетоплюмбита (М-типа) в связи с возможностью его использования для получения на его основе материалов для постоянных магнитов нового поколения [1], систем высокоплотной записи и хранения информации [2], различных современных СВЧ-устройств [3] и для материалов, используемых в медицине (в частности для гипертермии). Такие материалы могут быть получены только в мягких условиях (методом осаждения, золь-гель синтезом).

Многие прекурсоры нанодисперсных материалов являются объектами с фрактальной структурой. Известно [4, 5], что процессы фрактальной агрегации определяют микроструктуру и свойства конечного продукта и напрямую зависят от условий получения прекурсора [6, 7]. Поэтому, что-

бы управлять процессом синтеза, важно исследовать влияние условий получения прекурсоров на их фрактальную структуру и свойства ГФБ.

В частности, карбонатно-гидроксидный прекурсор ГФБ, полученный методом осаждения из растворов, может представлять значительный интерес вследствие простоты метода получения, доступности и дешевизны исходных реагентов, а также возможности управления структурой и свойствами осадков. Исследованию фрактальной агрегации различных материалов посвящено большое количество работ [5, 8—10], однако сведения о фрактальной структуре ГФБ ограничены.

Поэтому целью данной работы является исследование влияния условий получения системы $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOOH}$ (различные pH осаждения и термообработки осадков) на фрактальную структуру прекурсора и фазовые превращения при син-

тезе нанодисперсного ГФБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходные осадки получали методом последовательного осаждения карбоната бария на предварительно осажденный гидроксид железа (III) из водных растворов их солей в соотношении, отвечающем формуле $\text{BaFe}_{11.6}\text{O}_{19\pm\gamma}$. Использовали 1 М растворы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и BaCl_2 марки ч.д.а. Гидроксид железа осаждали водным раствором аммиака, а карбонат бария — аммиачно-карбонатным осадителем. Осаждение компонентов проводили при постоянном строго контролируемом pH, обеспечивающем полноту осаждения Fe(III) и Ba, при параллельной подаче соответствующих солей и осадителей в реактор. FeOОН осаждали в пределах pH 3—9, а BaCO_3 во всех экспериментах — при pH 9. Контроль pH проводили с помощью ионометра И-160МИ с точностью ± 0.05 , а регулирование pH — с помощью блока автоматического титрования БАТ-15. Полученные осадки созревали в течение 20 ч. Затем их фильтровали, отмывали дистиллированной водой до отсутствия в них ионов NO_3^- и Cl^- , сушили на воздухе при 291 К (серия I) и в сушильном шкафу при 353 К (серия II), а затем прокаливали в камерной печи в интервале температур 973—1373 К с изотермической выдержкой в течение 2 ч (серия III).

Образцы исследовали методами рентгенофазового (РФА) и полнопрофильного рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, съемка в каждой точке 10 с). В качестве внешних стандартов применяли SiO_2 (стандарт 2 θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al_2O_3 [11]. Для РФА использовали базу данных JCPDS. Фрактальную структуру образцов изучали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР). Кривые МУР получали в вакуумной камере типа Кратки в излучении медного анода, монохроматизированном полным внутренним отражением и никелевым фильтром [12]. Съемку проводили в режиме многократного шагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от 0.03° до 4.0° , что соответствует величинам волнового вектора $q = 0.022\text{—}2.86\text{ нм}^{-1}$ ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$). При этом обеспечивается возможность изучения микрогетерогенных образований с размерами (определяемыми как $2\pi/q$) от 2 до 380 нм. Предварительную обработку кривых МУР осуществляли с применением программы FFSAXS [13, 14]. При этом использовали процедуры удаления паразит-

ного рассеяния камерой и материалом окон кюветы, нормировки рассеянной интенсивности к абсолютным единицам и введения коллимационной поправки. Для проведения рентгенографических экспериментов исследуемые материалы в виде мелкодисперсных порошков помещали в кюветы толщиной 0.1—0.2 мм с окнами из лавсана толщиной 17 мкм.

Для моделирования профилей кривых МУР применяли метод глобальных унифицированных экспоненциально-степенных функций, разработанный G. Beaucage [13, 14]. Уравнение, описывающее произвольное число взаимосвязанных структурных уровней, имеет вид:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n (G_i \exp(-q^2 R_{gi}^2/3) + B_i \exp(-q^2 R_{gi+1}^2/3) \cdot \{[\text{erf}(q R_{gi}/6^{1/2})]^3/q\}^{-P_i}),$$

где G_i — коэффициент при соотношении Гинье для уровня i ; B_i — коэффициент при факторе Порода для степенной зависимости логарифма интенсивности от логарифма волнового вектора; P_i — экспонента, определяющая фрактальную размерность агрегатов на уровне i (для поверхностных фракталов — $3 < P < 4$, для массовых фракталов — $1 < P < 3$). Фрактальная размерность массового фрактала $D_f = P$, а фрактальная размерность поверхностного фрактала $D_s = 6 - P$. R_{gi} — радиус вращения фрактального агрегата на уровне i .

Коэффициент фильтрации осадков $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOОН}$ определяли по методике, описанной в работе [15]. Удельную поверхность воздушно-сухих осадков (ксерогелей) определяли методом низкотемпературной адсорбции и тепловой десорбции азота БЭТ.

Размер частиц ГФБ оценивали по уширению рентгеновских рефлексов 110 и 220. В качестве эталона использовали ГФБ, прокаленный при температуре 1673 К в течение 5 ч. Линейное уширение линий β вычисляли по формуле $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$, где B — общее линейное уширение исследуемой линии до внесения поправки b . Размер частиц рассчитывали по формуле Шерера:

$$D = 0.9\lambda/\beta_{nkl} \cdot \cos\theta_{nkl}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Данные исследования влияния pH осаждения FeOОН на коэффициент фильтрации осадков (K_f) и удельную поверхность ($S_{уд}$) воздушно-сухих ($T = 291\text{ К}$) ксерогелей, отвечающих составу $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOОН}$,

приведены на рис. 1. Как видно, наибольшее значение K_f достигается при pH, равном 4.3. Удельная поверхность с увеличением pH уменьшается. Причем уменьшение $S_{уд}$ в пределах pH 3—4.5 незначительно по сравнению с резким ее уменьшением (в 4—5 раз) в интервале pH 4.5—9. Химический состав исследуемых образцов отвечает заданному.

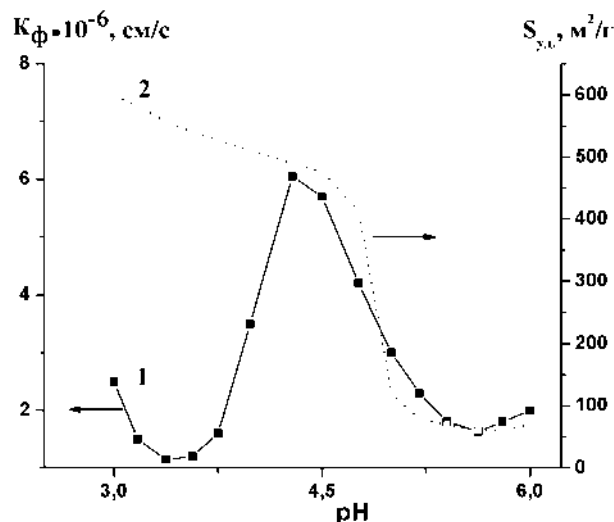


Рис. 1. Зависимость коэффициента фильтрации K_f (1) и удельной поверхности $S_{уд}$ (2) воздушно-сухих ($T = 221\text{K}$) осадков BaCO_3 — 11.6FeOOH от pH осаждения FeOOH.

На рис. 2 представлены кривые МУР воздушно-сухих (I) и просушенных при 353 K (II) ксерогелей. Результаты моделирования кривых МУР приведены в табл. 1. Из рис. 2 видно, что все кривые МУР образцов серии II (δ – ε) и кривые образцов серии I (a – z) характеризуются двухуровневой фрактальной организацией частиц. Только для образца δ серии I характерна трехуровневая фрактальная организация. По величине угла наклона линейных областей (указаны на рисунке) определяли тип фрактальной агрегации для каждой области и фрактальную размерность (D). Из приведенных результатов (рис. 2 и табл. 1) видно, что фракталы первого структурного уровня агрегации (область максимальных значений q и, соответственно, минимальных значений размеров) для всех ксерогелей I (a – z) и II (δ – ε) являются массовыми.

Последовательность типов фрактальной агрегации ксерогелей I (начиная с низкого уровня) имеет вид: $M \rightarrow S$, $M \rightarrow M \rightarrow S$, $M \rightarrow S$, $M \rightarrow M$ соответственно для образцов a (pH 3.5), b (pH 4.3), δ

(pH 6), z (pH 9) (рис. 2, табл. 1). Последовательность типов фрактальной агрегации ксерогелей II следующая: $M \rightarrow S$, $M \rightarrow S$, $M \rightarrow S$, $M \rightarrow M$ соответственно для образцов δ (pH 3.5), ε (pH 4.3), θ (pH 6), ε (pH 9).

Размеры первичных частиц образцов I и II, образующих массово-фрактальные агрегаты первого структурного уровня, практически не зависят от pH осаждения FeOOH и колеблются в пределах 6—7 нм. Размеры массово-фрактальных агрегатов, образующих агломераты более высокого структурного уровня, для образцов I в зависимости от pH находятся в пределах 23—40 нм, а для образцов II — 40—80 нм (см. рис. 2 и табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Структурные параметры, полученные подгонкой унифицированных функций кривых МУР ксерогелей BaCO_3 — 11.6FeOOH

Условия синтеза образца		Уровень агрегации	Тип фрактала	s	D	R_g	d_{sph}
pH	T , K					нм	
3.5	291	1	M	1.4	1.4	27	7.0
		2	S	3.7	2.3	12.6	32.5
3.5	353	1	M	2.9	2.9	2.5	6.5
		2	S	3.5	2.5	20.9	53.9
4.3	291	1	M	1.3	1.3	2.7	7.0
		2	M	2.2	2.2	8.9	23.1
		3	S	3.7	2.3	25.1	64.7
4.3	353	1	M	2.0	2.0	2.5	6.5
		2	S	3.7	2.3	31.4	81.0
6.0	291	1	M	1.96	1.96	2.4	6.2
		2	S	3.15	2.85	8.9	23.1
6.0	353	1	M	2.45	2.45	2.8	7.4
		2	S	3.18	2.82	20.9	54.1
9.0	291	1	M	2.0	2.0	2.6	6.7
		2	M	2.6	2.6	15.7	40.5
9.0	353	1	M	2.5	2.5	2.2	5.8
		2	M	2.8	2.8	15.7	40.5

П р и м е ч а н и е. M — массовый, S — поверхностный фрактал; pH — при осаждении FeOOH; T — температура сушки образца; s — наклон скейлингового участка кривой МУР, представленной в двойных логарифмических координатах; D — фрактальная размерность; R_g — радиус вращения фрактального агрегата; d_{sph} — диаметр частицы в приближении ее сферической формы, $d_{sph} = R_g \cdot 2.58$.

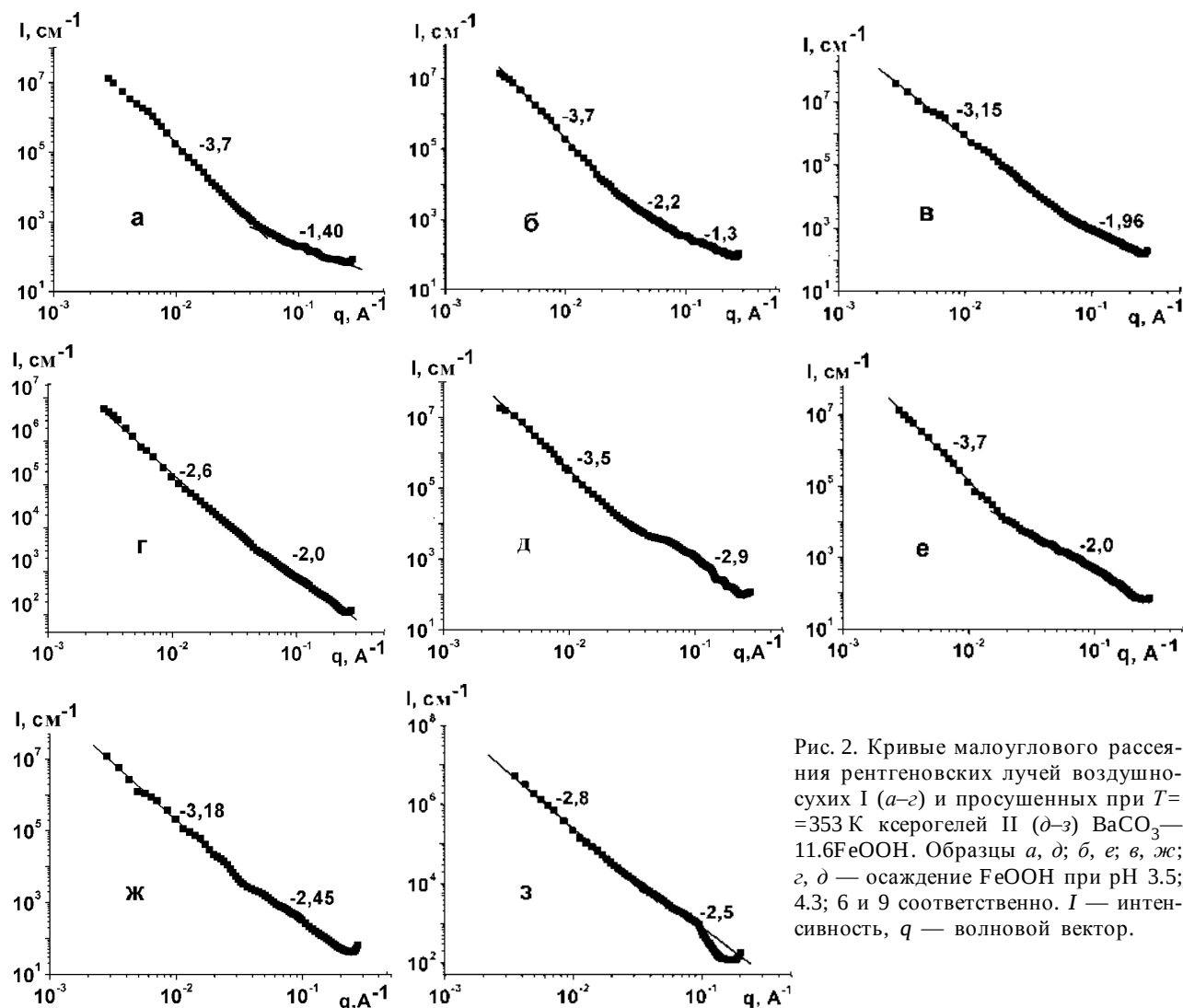
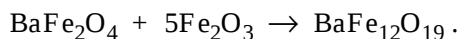
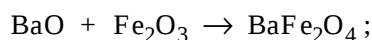
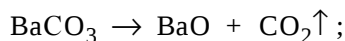


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей воздушно-сухих I (а–г) и просушенных при $T = 353$ К ксерогелей II (д–з) $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOOH}$. Образцы а, д; б, е; в, ж; з, д — осаждение FeOOH при pH 3.5; 4.3; 6 и 9 соответственно. I — интенсивность, q — волновой вектор.

При термообработке данной системы ($\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOOH}$) образование ГФБ проходит через стадию термического разложения карбоната бария и образования промежуточной фазы моноферрита бария согласно уравнениям:



Следовало бы ожидать, что наибольшая скорость образования ГФБ может быть реализована при термообработке наиболее высокодисперсного прекурсора, полученного при pH 3.5 (рис. 1). Однако при прокаливании прекурсоров, полученных при pH 3.5, 4.3, 6 и 9 при температуре 1073 К,

выход ГФБ составляет 41, 64, 49 и 26 %, а однофазность достигается при температурах 1273, 1223, 1373 и 1473 К соответственно (табл. 2). То есть наиболее активным из исследуемых образцов является прекурсор, полученный при pH 4.3. Очевидно, что такое различие в активности прекурсоров (к ферритообразованию) обусловлено различием их фрактальной структуры. На основании анализа результатов РФА (табл. 2) и параметров фрактальной структуры прекурсоров (табл. 1) нами установлена корреляция выхода ГФБ (активности прекурсора) с фрактальной размерностью фракталов первого структурного уровня. Это хорошо демонстрируют приведенные на рис. 3 зависимости выхода ГФБ S , % ($T = 1223$ и 1273 К), размера частиц ГФБ d , нм ($T = 1223$ и 1273 К) и

Т а б л и ц а 2

Влияние pH осаждения FeOОН на фазовые превращения при термообработке осадков BaCO₃—11.6FeOОН (по данным РФА)

T, К	pH осаждения			
	3.5	4.3	6.0	9.0
973	α-Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃	α-Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃	α-Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃	α-Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃
1073	α-Fe ₂ O ₃ (43)*, ГФБ (41), BaFe ₂ O ₄ (16)	ГФБ (64), α-Fe ₂ O ₃ (28.8), BaFe ₂ O ₄ (7.2)	ГФБ (48.8), α-Fe ₂ O ₃ (27.9), BaFe ₂ O ₄ (23.3)	α-Fe ₂ O ₃ (49.4), BaFe ₂ O ₄ (25.9), ГФБ (24.7)
1173	ГФБ (84.3), α-Fe ₂ O ₃ (10.8), BaFe ₂ O ₄ (4.9)	ГФБ (100)	ГФБ (76.2), α-Fe ₂ O ₃ (23.8)	ГФБ (69.9), α-Fe ₂ O ₃ (19.3), BaFe ₂ O ₄ (10.8)
1273	ГФБ (100)	ГФБ (100)	ГФБ (85), α-Fe ₂ O ₃ (15)	ГФБ (73.7), α-Fe ₂ O ₃ (13.8), BaFe ₂ O ₄ (12.5)
1373	ГФБ (100)	ГФБ (100)	ГФБ (100)	ГФБ (92), α-Fe ₂ O ₃ (8)

* В скобках — содержание фаз, %.

фрактальной размерности (D_f) прекурсоров от pH осаждения FeOОН.

Известно [16], что фрактальная размерность D является фундаментальной характеристикой фрактальной агрегации. Из величины D можно получить информацию о построении агрегатов фрактального объекта. Фрактальная размерность массового фрактала D_f изменяется в пределах $1 < D_f < 3$. Чем больше D_f , тем компактнее фрактальный объект. Фрактальная размерность поверхностного фрактала (D_s) изменяется в пределах $2 < D_s < 3$. Чем выше D_s , тем более грубой является поверхность фрактального объекта.

Как следует из рис. 3, максимум на кривых S —pH отвечает минимуму на кривых D_f —pH при pH 4.3. Минимальные значения D_f указывают на то, что массово-фрактальные агрегаты данного прекурсора (pH 4.3) по сравнению с такими же (массовыми) фракталами других прекурсоров характеризуются наиболее рыхлой структурой (по всему объему фрактала) со слабыми связями между частицами [16, 17]. Такая фрактальная структура является благоприятной для твердофазного синтеза при температурах, для которых усиливается роль диффузионных процессов. Рыхлость

фракталов и малое сцепление между частицами способствует взаимному скольжению частиц относительно друг друга, что делает возможным механизм прямого перемещения частиц [4] как в пределах одного фрактала, так и между фракталами. Это приводит к ускорению ферритообразования. В рыхлых структурах снижается сопротивление пограничному скольжению частиц и их ориентационной подстройке, которые являются основными механизмами роста и уплотнения частиц (зерна) при сравнительно низких температурах [4, 18]. Вероятно, поэтому максимум на кривых S —pH (рис. 3, а, кривые 1,2) совпадает с максимумом на кривой d —pH (рис. 3, б, кривая 1). Из рис. 3, б видно, что с увеличением температуры прокаливания прекурсоров от 1223 (кривая 1) до 1273 К (кривая 2) происходит укрупнение частиц для прекурсоров, полученных при pH 3.5, 6 и 9. Рост размера частиц при термооб-

работке прекурсора, полученного при pH 4.3, видимо, заканчивается при 1223 К — температуре достижения однофазности (табл. 2). Уменьшение размера частиц этого образца с повышением температуры, вероятно, можно связать с уплотнением частиц за счет удаления остаточного CO₂. Зависимость D_f —pH (рис. 3) коррелирует с зависимостью K_f —pH (рис. 1, кривая 1). Минимум на кривой D_f —pH отвечает максимуму на кривой K_f —pH также при pH 4.3. Полученные при этих условиях осадки очень хорошо фильтруются. Увеличение K_f в 4 раза по сравнению с осадками, полученными при pH 3.5, не только ускоряет процесс фильтрации, но и существенно (приблизительно в 2.8—3 раза) уменьшает расход дистиллированной воды при промывке осадков. Полученные ксерогели и прокаленные порошки отличаются слабыми связями между частицами. Это проявляется в эффекте их рассыпчатости (при легком нажатии агрегаты рассыпаются).

Таким образом, нами исследовано влияние условий получения карбонатно-гидроксидных прекурсоров (pH осаждения FeOОН и условий термообработки) на их фрактальную структуру и физико-химические свойства, а также фазовые превра-

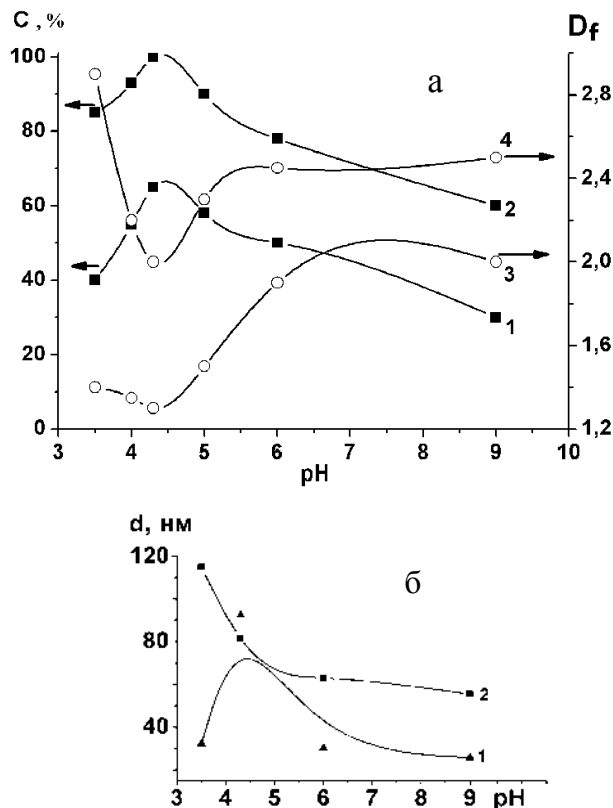


Рис. 3. Зависимость выхода ГФБ — C , % (1, 2), фрактальной размерности ксерогелей — D_f (3, 4) (а) и размера частиц — d , нм (1, 2) (б) от pH осаждения FeOОН. 1, 2 — температура прокалки образцов 1223 и 1273 К; 3, 4 — температура сушки 291 и 393 К соответственно.

щения при синтезе гексаферрита бария М-типа. Установлено, что ксерогели $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOОН}$ в зависимости от pH осаждения FeOОН характеризуются сложной структурой типа $\text{M} \rightarrow \text{S}$, $\text{M} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{S}$, $\text{M} \rightarrow \text{M}$. Установлена корреляция фрактальной размерности массовых фракталов D_f первого структурного уровня прекурсоров с их физико-химическими свойствами и кинетикой образования ГФБ и роста частиц при термообработке. Показано, что для оптимизации синтеза ГФБ необходима определенная структура прекурсора, а именно — массово-фрактальная с минимальной величиной фрактальной размерности.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив pH осадження на фрактальну структуру прекурсорів $\text{BaCO}_3\text{—FeOОН}$ та феритотворення. Визначено оптимальну фрактальну структуру для одержання нанодисперсного гексафериту барію.

SUMMARY. The effect of precipitation pH on the fractal structure of precursor $\text{BaCO}_3\text{—FeOОН}$ and formation ferrite has been analysed. The optimal fractal structure for producing nanosize M-type barium hexaferrite has been determined.

1. Губин С.П., Кокиаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. -2005. -74, № 6. -С. 540—574.
2. Lei Fu, Xiangang Liu, Yi Zhang, Vinayak P. // Nano lett. -2003. -3, № 6. -P. 757—760.
3. Lebedev S.V., Patton C.E., Wittenauer M.A. et. al. // J. Appl. Phys. -2002. -91, № 7. -P. 4426—4431.
4. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. -М.: Химия, 1978.
5. Иванов В.К., Баранов А.Н., Капустин Д.В., Третьяков Ю.Д. // Неорган. материалы. -1997. -33, № 7. -С. 830—834.
6. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. -2003. -78, № 8. -С. 731.
7. Ролдугин В.И. // Там же. -2004. -73, № 2. -С. 123.
8. Fedotov G.N., Tret'yakov Yu.D., Ivanov V.K. et al. // Dokl. Chem. -2005. -404, № 5. -P. 638—641.
9. Zeng Y., Zhao Y. // J. Coll. and Interface Science. -2002. -№ 247. -P. 100—106.
10. Шур В.Я., Ломакин Г.Г., Куминов В.П. и др. // Физика тв. тела. -1999. -41, № 3. -С. 306—309.
11. Certificate of Analysis Standart Ref. Material 1976, Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg Natl. Inst. of Standarts and Technology, 1991. -P. 1—4.
12. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П. и др. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. -Киев: Наук. думка, 1982. -С. 29.
13. Beaucag G. // J. Appl. Crystallogr. -1995. -№ 28. -P. 717—728.
14. Beaucag G. // Ibid. -1996. -№ 29. -P. 134—146.
15. Васерман И.М. Химическое осаждение из растворов. -Л.: Химия, 1980.
16. Федер Е. Фракталы. -М.: Мир, 1992.
17. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. Диагностика наночастиц. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. -Киев: Наук. думка, 2004. -Ч. II.
18. Ищенко В.В., Шляхтин О.А., Олейников Н.Н. и др. // Докл. НАН Украины. -1997. -35, № 5. -С. 645—648.

Поступила 04.12.2009

УДК 541.49:542.97

В.Е. Диюк, А.А. Горлова, В.Г. Маханькова, В.Н. Кокозей

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА РАЗНОМЕТАЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (1:1)

Изучено влияние электролитов KNO_3 , KCl , KBr , KNCS на кинетику реакции разложения H_2O_2 , катализируемую комплексными соединениями $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ с этилендиамином. Установлено, что анионы Cl^- , Br^- и SCN^- обратимо ингибируют катализатор. Эффективность ингибирования растет в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^-$. Получены основные кинетические характеристики процессов на основе математической модели, учитывающей обратимое и необратимое ингибирование катализатора.

При изучении каталитических свойств разнометалльных комплексных соединений (РКС) $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$ (I) и $[\{\text{Cuen}_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$ (II) была установлена [1] их высокая активность в реакции разложения H_2O_2 . Активность исследованных РКС вызвана присутствием комплексной частицы $[\text{Cuen}_2]^{2+}$ и существенно изменяется со временем, что связано как с обратимым (наличие индукционного периода в случае соединения II), так и необратимым ингибированием. Продолжая исследовать каталитические свойства РКС, мы изучили влияние различных электролитов (1:1) — KNO_3 , KCl , KBr , KSCN — на процесс разложения пероксида водорода, катализируемый РКС I и II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ. Исследованные РКС были получены по методикам [2]. Реакцию разложения пероксида водорода изучали газометрическим методом [3] при температуре 298 К. Температуру реакционной смеси определяли с точностью ± 0.1 К, температуру окружающей среды — с точностью ± 0.2 К, объем выделяющегося при реакции кислорода — с точностью ± 0.05 мл. Начальная концентрация H_2O_2 составляла 0.36 моль/л, концентрация РКС — $3.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л, концентрация электролитов изменялась в интервале $1.6 \cdot 10^{-4}$ — $4.88 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрацию исходных растворов H_2O_2 периодически контролировали методом перманганатометрического титрования.

Концентрацию пероксида водорода в любой момент времени определяли по формуле:

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2\Delta V P}{V_p RT}, \quad (1)$$

где $\Delta V = V_{\text{O}_2 \text{ max}} - V_{\text{O}_2}$, $V_{\text{O}_2 \text{ max}}$ и V_{O_2} — максимальный и текущий объемы выделившегося кислорода соответственно; V_p — объем реакционной

смеси; P — атмосферное давление; R — универсальная газовая постоянная; T — температура окружающей среды.

На рис. 1 приведены типичные кривые разложения пероксида водорода во времени в присутствии соединения I с добавлением 10-кратного избытка KNO_3 , KCl , KBr или KSCN . Кинетические

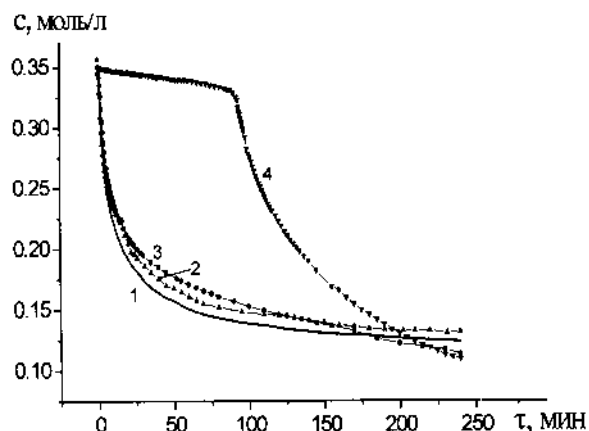


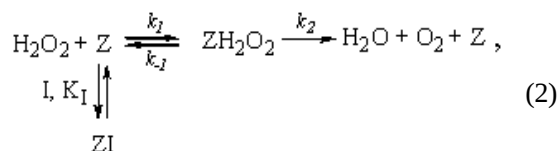
Рис. 1. Типичные кинетические зависимости разложения пероксида водорода в присутствии $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$ ($3.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л): без электролита или с добавкой KNO_3 (1), KCl (2), KBr (3), KNCS (4). Концентрация электролитов $3.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

кривые для соединения II по внешнему виду отличаются от приведенных лишь наличием индукционного периода. В процессе исследования было установлено, что степень протекания реакции находится в интервале 55—80 % для всех систем, а полученные кинетические кривые в зависимости от аниона добавляемого электролита можно разделить на два типа. В случае KNO_3 ход кинетической кривой практически совпадает с полученной

в отсутствие электролита. При добавлении избытка KCl или KBr начальный участок кривой (для соединения II участок после окончания индукционного периода) является более пологим, а степень протекания реакции несколько увеличивается за счет конечного участка. В присутствии KNCS в случае соединения I появляется, а в случае II существенно увеличивается индукционный период, однако степень превращения спустя 3–4 ч после добавления в реакционную среду любого электролита мало отличается и составляет те же 55–80 %.

Таким образом, данные РКС, по сравнению с исследованными в работах [4–5], обладают высокой каталитической активностью, причем кинетика разложения H_2O_2 осложняется как обратимым ингибированием (в присутствии электролитов), так и необратимым ингибированием катализатора (деактивацией под действием H_2O_2) [6]. Как было показано ранее, описание такого сложного процесса требует привлечения адекватных математических моделей [7], основанных на представлениях о существовании в реакционной среде нескольких форм катализатора различной активности с возможностью их превращений.

Процесс каталитического разложения пероксида водорода можно описать, используя следующую схему:



где Z — свободный катализатор; I — ингибитор; ZH_2O_2 — комплекс пероксида водорода с катализатором; ZI — комплекс катализатора с ингибитором; K_I — константа равновесия образования комплекса катализатора с ингибитором.

Для описания каталитической реакции первого порядка, сопровождающейся образованием промежуточного соединения между катализатором и реагентом, а также осложняющейся обратимым ингибированием [6], справедливо кинетическое уравнение:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = \frac{k_2 K_M^{-1} c_c c_{H_2O_2}}{1 + K_M^{-1} c_{H_2O_2} + K_I c_I}, \quad (3)$$

где $c_{H_2O_2}$ — концентрация пероксида водорода; c_c — концентрация катализатора; c_I — концентрация ингибитора; k_2 — константа скорости вто-

рой стадии схемы (2); K_M — константа Михаэлиса–Ментен.

В зависимости от соотношения слагаемых в знаменателе уравнения (3), которое определяется соотношением устойчивостей комплексов катализатора с реагентом (ZH_2O_2) и ингибитором (ZI), а также с учетом необратимой дезактивации катализатора:

$$c_i \xrightarrow{k_d} c_f, \quad (4)$$

кинетические уравнения имеют вид:

$$c_{H_2O_2} = c_{H_2O_2}^0 - k'_2 c_0 \tau - \frac{c_0 (k_2 - k'_2)}{k_d} + \frac{c_0 (k_2 - k'_2)}{k_d} e^{-k_d \tau} = c_{H_2O_2}^0 - k_{0f} \tau - \frac{k_{0i} - k_{0f}}{k_d} + \frac{k_{0i} - k_{0f}}{k_d} e^{-k_d \tau}; \quad (5)$$

$$\ln c_{H_2O_2} = \ln c_{H_2O_2}^0 - \frac{k'_2 K_M^{-1} c_0}{1 + K_I c_I} \tau - \frac{k_2 K_M^{-1} c_0 - k'_2 K_M^{-1} c_0}{k_d (1 + K_I c_I)} + \frac{k_2 K_M^{-1} c_0 - k'_2 K_M^{-1} c_0}{k_d (1 + K_I c_I)} e^{-k_d \tau} = \ln c_{H_2O_2}^0 - k_{1f} \tau - \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} + \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} e^{-k_d \tau}, \quad (6)$$

где k_{0i} , k_{1i} и k_{0f} , k_{1f} — эффективные константы, которые могут быть использованы для сравнения каталитической активности РКС, поскольку характеризуют активность начальной и конечной формы катализатора соответственно.

Обработку экспериментальных данных с помощью уравнений (5) и (6) проводили нелинейным МНК в программе Matlab [8]. Параметром минимизации служило среднеквадратическое отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по уравнениям (5) и (6), а критерием адекватности математической модели выступала его величина, отнесенная к общему количеству точек на кривой. Необходимо отметить, что для всех исследованных РКС как без добавок, так и с добавками электролитов, уравнение (6) более удовлетворяет экспериментальным данным. Кроме того, уравнение (5) не предусматривает зависимости эффективных констант от добавленного электролита, что противоречит экспериментальным данным.

В табл. 1 приведены рассчитанные кинетические параметры, характеризующие активность начальной (k_{1i}/c_0) и конечной (k_{1f}/c_0) форм катализатора, а также процесс его дезактивации (k_d).

Т а б л и ц а 1

Основные кинетические характеристики разложения пероксида водорода в присутствии $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$ и $\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$ с добавками KCl и KBr (концентрация катализатора $3.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Анион	$[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$					$\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$				
	$c_{\text{ан}} \cdot 10^{-3}$, моль/л	k_{1i}/c_0 , л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$, мин ⁻¹	k_{1k}/c_0 , л/моль·мин	$k_{1i}/k_d \cdot c_0$, $\cdot 10^{-3}$, л/моль	$c_{\text{ан}} \cdot 10^{-3}$, моль/л	k_{1i}/c_0 , л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$, мин ⁻¹	k_{1k}/c_0 , л/моль·мин	$k_{1i}/k_d \cdot c_0$, $\cdot 10^{-3}$, л/моль
Cl ⁻	1.30	183	11.8	3.9	1.6	0	177	7.9	2.8	2.2
	2.93	151	10.6	8.1	1.4	1.63	124	6.4	2.8	1.9
	3.58	128	9.8	4.3	1.3	2.28	116	5.9	3.1	2.0
	4.55	118	8.8	4.5	1.3	3.25	105	5.0	2.8	2.1
	5.30	110	8.2	3.8	1.3	4.00	92	5.0	3.2	1.8
	6.18	103	8.2	3.3	1.3	4.88	85	4.7	3.5	1.8
Br ⁻	0	183	11.8	3.9	1.6	0	177	7.9	5.8	2.2
	1.63	148	10.1	3.9	1.5	1.63	115	6.8	7.1	1.7
	2.28	129	9.9	5.6	1.3	2.28	110	6.9	5.7	1.6
	3.25	111	9.5	6.8	1.2	3.25	98	6.8	7.1	1.4
	4.00	95	8.1	5.2	1.2	4.00	88	6.2	5.0	1.4
	4.88	88	7.3	4.0	1.2	4.88	78	6.3	4.9	1.2

Видно, что добавление KCl и KBr в реакционную среду приводит к уменьшению как k_{1i}/c_0 , так и k_d . При увеличении концентрации добавленного электролита величина k_{1i}/c_0 , то есть активность начальной формы катализатора, уменьшается сильнее, чем k_d , о чем свидетельствует отношение $k_{1i}/k_d \cdot c_0$. Механизм действия электролитов на активность РКС связан с представлениями об обратимом конкурентном ингибировании, то есть вхождении хлорид- и бромид-анионов в аксиальные положения катиона меди, что делает эти места недоступными для молекул реагента, а частицу $[\text{Cuen}_2]^{2+}$ временно неактивной. Такое уменьшение равновесной концентрации комплекса, участвующего в реакции, при добавлении электролита влияет и на процесс его дезактивации, что наблюдается в виде формального уменьшения константы k_d . Сравнивая влияние Cl⁻ и Br⁻ на величину k_{1i}/c_0 , необходимо отметить и более сильное ингибирующее действие последнего, что можно объяснить большей устойчивостью бромидного комплекса.

Еще одним подтверждением адекватности предложенной математической модели является анализ зависимости констант, приведенных в табл. 1, от концентрации добавленного электролита. Как видно из рис. 2, а, в полном соответствии с урав-

нением (6) существует линейная зависимость (коэффициент корреляции $R > 0.99$) в координатах $c_0/k_{1i} - c_1$ для исследованных РКС при добавлении как KCl, так и KBr. Константа дезактивации k_d для изученных комплексов практически линейно уменьшается при увеличении концентрации добавленного электролита (рис. 2, б). Из данных, приведенных на рис. 2, а, а также полученных при варьировании начальной концентрации H_2O_2 , были определены $K_I^{\text{Br}^-}$, $K_I^{\text{Cl}^-}$, k_2 , K_M (табл. 2).

Константы равновесия, $K_I^{\text{Br}^-}$, $K_I^{\text{Cl}^-}$ (табл. 2), характеризующие процесс необратимого ингибирования, имеют довольно высокие значения, что указывает на легкость вхождения анионов Cl⁻ и Br⁻ в координационную сферу РКС. С другой стороны, добавление значительного избытка ингибитора и обратимое блокирование значительной части РКС не сильно сказывается на скорости разложения H_2O_2 (см. рис. 1), что связано с очень большими значениями K_M (табл. 2) и соответственно низкой концентрацией ZH_2O_2 . Достаточно высокая каталитическая активность данных комплексов, таким образом, является следствием легкого протекания второй стадии схемы (2).

Несколько другой вид (см. рис. 1) имеют кинетические кривые для соединения I в присутствии

Т а б л и ц а 2

Константы, характеризующие разложение пероксида водорода с участием $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$ и $\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$ с добавками KCl и KBr

ПКС	$K_I^{\text{Br}^*}$	$K_I^{\text{Cl}^*}$	$k_2, \text{ мин}^{-1}$	$K_M, \text{ моль/л}$	$K_M/k_2 \cdot 10^3^*, \text{ моль} \cdot \text{мин/л}$
	л/моль				
$[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$	250	210	410	1.8	4.4
$\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$	240	210	390	2.1	5.8

* Значения, полученные при обработке зависимостей, приведенных на рис. 2, а.

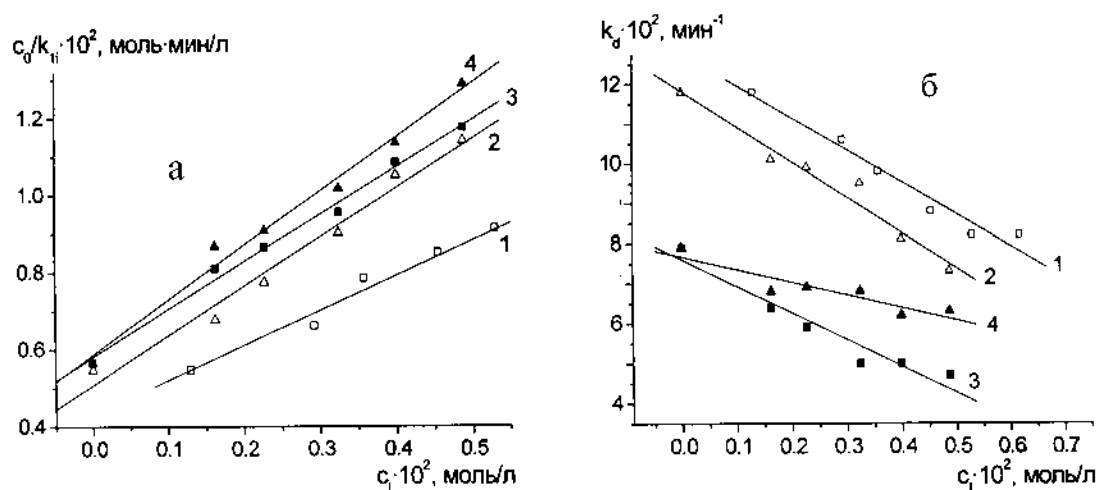


Рис. 2. Зависимости эффективной константы c_0/k_{1i} (а) и константы дезактивации k_d (б) от концентрации анионов Cl^- (1, 3) или Br^- (2, 4) для $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$ (1, 2) и $\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$ (3, 4).

избытка KSCN или в случае соединения II, содержащего тиоцианатные группы и SCN^- -анионы. Для этих кривых характерно наличие индукционного периода, причем его длительность существенно увеличивается с ростом концентрации SCN^- -анионов и уменьшением количества катализатора и пероксида [1].

В табл. 3 приведены продолжительность индукционного периода и рассчитанные кинетические параметры, характеризующие активность начальной (k_{1i}/c_0) и конечной (k_{1k}/c_0) форм катализатора, а также процесс его дезактивации (k_d) в зависимости от концентрации SCN^- -анионов (c_{SCN^-}) в системе. Эти кинетические параметры получены при обработке участка кривой после окончания индукционного периода. В случае соединения II начальная величина c_{SCN^-} (см. табл. 3) являлась суммой концентраций SCN^- , возникающих как при диссоциации катализатора ($8/3 \cdot c_0$),

так и при добавлении KSCN.

Как видно из данных табл. 3, возрастание концентрации SCN^- в системе ведет к закономерному увеличению индукционного периода и существенному уменьшению константы дезактивации k_d и величины k_{1i}/c_0 . Поскольку окисление SCN^- в отсутствие катализатора протекает очень медленно (около 10–24 ч в исследованном концентрационном интервале), можно считать, что индукционный период связан с каталитическим окислением тиоцианатного аниона пероксидом водорода. Для этого процесса скорость каталитического окисления (r_{ok}) задается кинетическим уравнением:

$$r_{ok} = k_{ok} c_{\text{SCN}^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{cat}. \quad (7)$$

Порядки по реагентам и катализатору равны единице, что связано с представлением о взаимодействии тиоцианат-аниона, вошедшего в координационную сферу центрального катиона меди с

Т а б л и ц а 3

Основные кинетические характеристики разложения пероксида водорода в присутствии $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$ или $\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$ с добавкой KNCS (концентрация РКС $3.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

$[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$						$\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$					
$c_{\text{SCN}^-} \cdot 10^{-3}$, моль/л	τ_{ind} , мин	k_{1i}/c_0 , л/моль·мин	$k_d' \cdot 10^2$, мин ⁻¹	k_{1k}/c_0 , л/моль·мин	$k_{1i}/k_d' c_0 \cdot 10^{-3}$, л/моль	$c_{\text{SCN}^-} \cdot 10^{-3}$, моль/л	τ_{ind} , мин	k_{1i}/c_0 , л/моль·мин	$k_d' \cdot 10^2$, мин ⁻¹	k_{1k}/c_0 , л/моль·мин	$k_{1i}/k_d' c_0 \cdot 10^{-3}$, л/моль
0.16	1.7	174	12	8.2	1.5	0.87	12.8	177	7.9	2.8	2.2
0.30	3.9	170	12	9.8	1.4	1.03	18.1	155	8.2	4.7	1.9
0.65	15.1	132	11	3.4	1.2	1.19	20.3	143	6.7	5.1	2.1
1.00	27.0	105	7.9	3.1	1.3	1.52	25.9	120	5.5	5.2	2.2
1.63	37.3	77	5.3	2.6	1.5	1.87	31.8	96	5.2	4.5	1.8
2.28	54.5	58	4.7	3.6	1.2	2.50	43.3	64	4.3	3.1	1.5
3.25	76.8	38	3.1	5.8	1.2	3.15	61.7	35	3.1	2.5	1.1
4.88	128	29	2.2	8.8	1.3	4.12	131	—	—	—	—

молекулой пероксида (пероксид-анионом).

Учитывая, что концентрация пероксида ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$) находится в большом избытке, а концентрация катализатора (c_{cat}) на протяжении индукционного периода остается постоянной, уравнение (7) можно записать:

$$r_{\text{ok}} = -\frac{dc_{\text{SCN}^-}}{d\tau} = k_{\text{ef}} c_{\text{SCN}^-}. \quad (8)$$

Окончание индукционного периода связано, по нашему мнению, с уменьшением концентрации тиоцианат-аниона до значения меньшего, чем концентрация катализатора, причем это значение не должно зависеть от начальной концентрации тиоцианатного аниона ($c_{\text{SCN}^-}^0$). Принимая концентрацию тиоцианатного аниона в момент окончания индукционного периода равной c'_{SCN^-} , уравнение (8) превращается в следующее равенство:

$$\ln c_{\text{SCN}^-}^0 = \ln c'_{\text{SCN}^-} + k_{\text{ef}} \tau_{\text{ind}}, \quad (9)$$

то есть между логарифмом концентрации добавленного тиоцианата калия и временем индукционного периода должна наблюдаться линейная зависимость.

Как видно из рис. 3, линейная зависимость между $\ln c_{\text{SCN}^-}^0$ и τ_{ind} не выполняется, что указывает на более сложную кинетику каталитического окисления тиоцианатного аниона.

Наиболее простым и логичным допущением, вытекающим из всей совокупности полученных экспериментальных данных [1], является предположение о незначительной дезактивации катали-

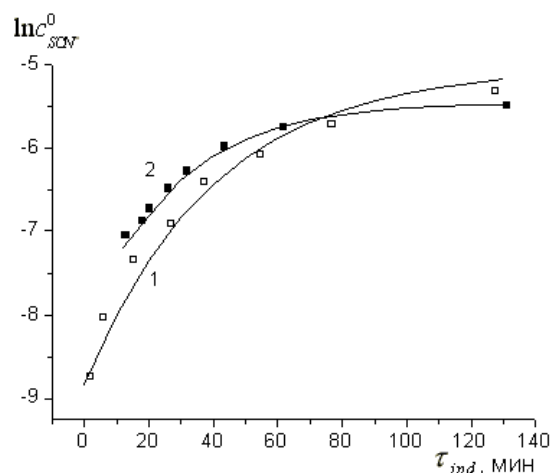


Рис. 3. Зависимость между $\ln c_{\text{SCN}^-}^0$ и τ_{ind} для $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$ (1) и $\{[\text{Cuen}_2]_3\text{Mn}(\text{NCS})_6\}(\text{NCS})_2$ (2).

затора и во время индукционного периода. Об этом свидетельствует и формальное уменьшение величины k_{1i}/c_0 с ростом индукционного периода. Этот процесс характеризует по аналогии с реакцией (4) константа скорости k_d' . Следовательно, концентрацию катализатора в любой момент времени можно задать уравнением:

$$c_{\text{cat}} = c_{\text{cat}}^0 e^{-k_d' \tau}, \quad (10)$$

с учетом которого уравнение (7) можно записать:

$$r_{\text{ok}} = -\frac{dc_{\text{SCN}^-}}{d\tau} = k_{\text{ok}} c_{\text{SCN}^-} \text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{cat}}^0 e^{-k_d' \tau} =$$

$$= k_{ef} c'_{SCN^-} \cdot e^{-k'_d \tau}. \quad (11)$$

Уравнение (11) легко преобразуется в уравнение:

$$\ln c_{SCN^-}^0 = \ln c'_{SCN^-} + \frac{k_{ef}}{k'_d} (1 - e^{k'_d \tau}), \quad (12)$$

удовлетворительно описывающее экспериментально полученную зависимость между $\ln c_{SCN^-}^0$ и τ_{ind} (рис. 3). При обработке зависимостей, приведенных на рис. 3, нелинейным МНК были получены константы уравнения (12). Для соединений I и II эти величины составляют: $c'_{SCN^-} = 1.45 \cdot 10^{-4}$ и $2.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $k_{ok} = 8.1 \cdot 10^2$ и $10.7 \cdot 10^2$ л²/моль²·мин; $k'_d = 2.5 \cdot 10^{-2}$ и $3.8 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹ соответственно.

ВЫВОДЫ. Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что анионы Cl^- , Br^- и SCN^- обратимо ингибируют процесс разложения пероксида водорода с участием исследованных РКС. С помощью предложенной математической модели описана полная кинетическая кривая разложения H_2O_2 , найдены константы, характеризующие как основной процесс, так и параллельные процессы обратимого и необратимого ингибирования катализатора.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив електролітів KNO_3 , KCl , KBr , $KNCS$ на кінетику реакції розкладу H_2O_2 , що каталізується комплексними сполуками Cu^{II}/Mn^{II} з етилендіаміном. Встановлено, що аніони Cl^- , Br^- і

SCN^- зворотно інгібують катализатор. Ефективність інгібування зростає в ряду $Cl^- < Br^- < SCN^-$. Одержано основні кінетичні характеристики процесів на основі математичної моделі, яка враховує оборотне та необоротне інгібування катализатора.

SUMMARY. The influence of electrolytes KNO_3 , KCl , KBr , $KNCS$ on hydrogen peroxide decomposition, catalyzed by Cu^{II}/Mn^{II} complexes with ethylenediamine, has been studied. It has been found that anions Cl^- , Br^- and SCN^- reversible inhibit a catalyst. Efficiency of inhibition is the follows: $Cl^- < Br^- < SCN^-$. The main kinetic characteristics of the processes have been derived using mathematical model, taking into account reversible and irreversible inhibition of catalyst.

1. Диук В.Е., Горлова А.А., Маханькова В.Г. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 12. -С. 96—101.
2. Пат. №81064, Україна, МПК(2006) G01G1/00. - Опубл. 26.11.2007; Бюл. № 19.
3. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. -М.: Высш. шк., 1986.
4. Воробьева Т.П., Пурмаль А.П. // Журн. физ. химии. -1982. -56, № 5. -С. 1148—1153.
5. Perez-Benito J.F. // J. Inorg. Biochem. -2004. -98. -Р. 430—438.
6. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. -М.: Мир, 1985.
7. Диук В.Е., Герасева В.Г., Безуглая Т.Н., Яцимирский В.К. // Теорет. и эксперим. химия. -2008. -44, № 4. -С. 240—247.
8. Matlab. The language of Technical Computing. Version 5.3.0.10183 (R11). Copyright 1984—1999. The MathWorks, Inc.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 06.10.2009

УДК 542.943:547.313

О.І. Макота

КИНЕТИКА ОКИСНЕНИЯ ЦИКЛООКТЕНУ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛЕМ У ПРИСУТНОСТІ ДИСИЛІЦИДУ МОЛІБДЕНУ НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ ПРОЦЕСУ *

Досліджено кінетичні закономірності початкових стадій рідиннофазного окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності дисиліциду молібдену $MoSi_2$. Запропоновано кінетичну схему, яка адекватно описує особливості перебігу даного процесу, зокрема, інгібуючий вплив $MoSi_2$ на окиснення. Розраховано кінетичні параметри процесу.

* Роботу виконано за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України.

© О.І. Макота, 2010

ВСТУП. Молекулярний кисень є, без сумніву, ідеальним окисником з точки зору екологічних технологій. Привабливість і перспективність цього окисника посилюється його екологічністю, безпечністю, доступністю і дешевизною. Це приводить до його широкого використання в різноманітних процесах органічної хімії і, зокрема, в процесах окиснення вуглеводнів. Цьому також сприяє широкий попит на різноманітні кисневмісні продукти, що утворюються в ході окиснення: кислоти, спирти, епоксиди тощо [1, 2]. Однак, на жаль, пряме окиснення вуглеводнів молекулярним киснем зазвичай відбувається з низькою селективністю і виходом продуктів. Вирішення цієї проблеми є можливим завдяки використанню сполук перехідних металів у процесі окиснення, які впливають на окремі стадії цього складного процесу, покращуючи показники процесу [3—5].

Каталітична активність, як й інгібуюча здатність, сполук перехідних металів у процесах окиснення залежить від природи металу та інших елементів (лігандів), що входять до складу сполуки, а також від співвідношення метал—ліганд. Тому, для виключення впливу різного лігандного оточення металу та різного співвідношення метал—ліганд на перебіг реакції окиснення і встановлення лише впливу природи металу на хід реакції окиснення, дослідження необхідно проводити у присутності сполук з однаковим лігандним оточенням і співвідношенням метал—ліганд. Таким вимогам відповідають дисиліциди металів — TiSi_2 , VSi_2 , MoSi_2 , HfSi_2 , TaSi_2 , WSi_2 .

Процес окиснення октену-1 у присутності цих сполук було вивчено у роботі [6] та показано, що найвищу активність проявляють VSi_2 і MoSi_2 . Тому доцільно було дослідити вплив цих дисиліцидів на процес окиснення іншого субстрату з метою встановлення впливу природи ненасиченої сполуки на закономірності перебігу процесу.

Виходячи з цього, в даній роботі вивчено вплив дисиліцидів перехідних металів (MeSi_2) TiSi_2 , VSi_2 , MoSi_2 , HfSi_2 , TaSi_2 , WSi_2 як гетерогенних контактів на початкові стадії рідиннофазного окиснення циклооктену (ЦОК) молекулярним киснем та кінетичні закономірності перебігу процесу у присутності MoSi_2 як дисиліциду з відмінним, порівняно з іншими дисиліцидами, впливом на окиснення обох олефінів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Циклооктен — реактив фірми Acros organics, який додат-

ково переганяли. Розчинником слугував хлорбензол — реактивний препарат марки ч., який додатково сушили і переганяли. Газоподібний кисень перед подачею в реакційну систему очищали пропусканням через натронне вапно і хлорид кальцію. Гідропероксид третбутилу (ГПТБ) отримували за методикою, наведеною в роботі [7]. Азодіізобутиронітрил (АІБН) очищали перекристалізацією з етанолу. Дисиліциди TiSi_2 , VSi_2 , MoSi_2 , HfSi_2 , TaSi_2 , WSi_2 — реактивні препарати марки ч. з питомою поверхнею, $\text{м}^2/\text{л}$: 0.4, 0.2, 0.1, 0.4, 0.2 і 0.4 відповідно, визначеною методом десорбції азоту.

Окиснення проводили в скляному реакторі, оснащеному термостатованою сорочкою, на газометричній установці [8] при тиску $1.03 \cdot 10^5$ Па, температурі 353 К і швидкості перемішування 1000 об/хв, що забезпечувало кінетичний режим процесу. Швидкість окиснення визначалась з швидкості поглинання кисню шляхом екстраполяції кривої поглинання кисню до нульового моменту часу. Основними продуктами процесу окиснення циклооктену як в присутності MoSi_2 , так і за його відсутності були гідропероксид циклооктену, 2-циклооктен-1-ол, епоксидциклооктан і 1,8-октандикарбонова кислота.

Встановлено, що швидкість окиснення при парціальному тиску кисню ($p\text{O}_2$) більше $5 \cdot 10^4$ Па, як у присутності дисиліцидів металів, так і за їх відсутності не залежить від тиску кисню. Очищений і свіжоперегнаний циклооктен в умовах проведення процесу окиснення без ГПТБ і АІБН протягом 1 год не окиснювався. Показано, що процес окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності дисиліцидів металів та за їх відсутності відбувається лише за наявності ініціатора вільних радикалів — гідропероксиду в реакційній системі. Виходячи з цього, подальші дослідження активності дисиліцидів металів у процесі окиснення проводились у присутності ГПТБ в реакційній системі. Окремими дослідями встановлено, що, як і у випадку окиснення октену-1 [6], дисиліциди металів не впливають на процес окиснення циклооктену у присутності іншого ініціатора АІБН, з чого можна зробити висновок про їх вплив лише на стадії зародження радикалів за участю ГПТБ.

На рис. 1 наведено результати дослідження впливу дисиліцидів металів на процес окиснення циклооктену у присутності ГПТБ. Видно, що найінтенсивніше, як і у випадку окиснення октену-1, процес відбувається у присутності VSi_2 , TaSi_2 , WSi_2 ,

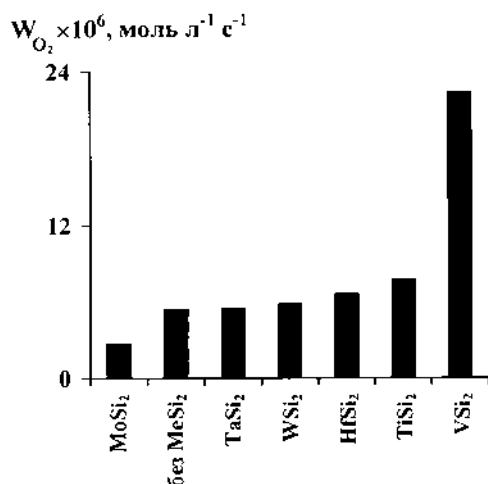


Рис. 1. Вплив дисиліцидів металів на процес окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності ГПТБ. $[ЦОК]_0 = 6.9$, $[ГПТБ]_0 = 0.05$ моль/л, $[MeSi_2] = 1$ м²/л, тут і на рис. 2 $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4$ Па, $T = 353$ К.

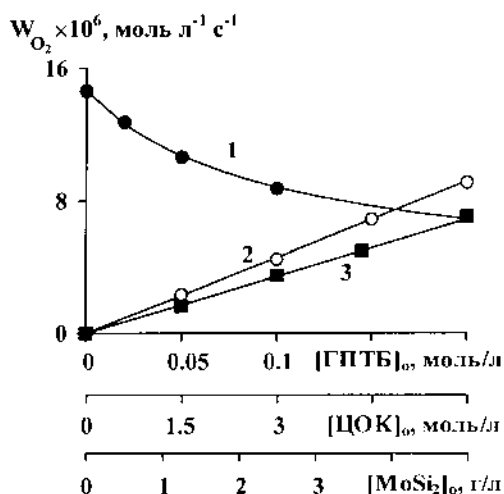


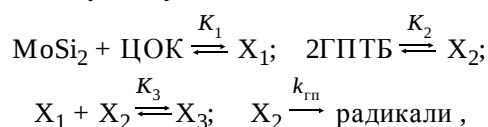
Рис. 2. Одержані експериментальним шляхом точки та розраховані за рівнянням (2) теоретичні криві залежності початкової швидкості окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності MoSi₂ від вмісту дисиліциду молібдену (1) ($[ЦОК]_0 = 6$ моль/л, $[ГПТБ]_0 = 0.15$ моль/л), концентрації ГПТБ (2) ($[ЦОК]_0 = 6$ моль/л, $[MoSi_2] = 5$ г/л) і циклооктену (3) ($[ГПТБ]_0 = 0.15$ моль/л, $[MoSi_2] = 5$ г/л).

HfSi₂, TiSi₂ незначно пришвидшують процес окиснення циклооктену. Подібний вплив цих дисиліцидів спостерігався і при окисненні октену-1. Неочікуваний результат отримано при окисненні циклооктену у присутності MoSi₂. На відміну від процесу окиснення октену-1, де MoSi₂ активує про-

цес, при окисненні циклооктену він інгібує процес. Виходячи з цього закономірності перебігу процесу окиснення циклооктену у присутності MoSi₂ вивчено більш детально.

Залежності початкової швидкості процесу рідиннофазного окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності дисиліциду молібдену (W_{O_2}) від початкових концентрацій циклооктену і ГПТБ та вмісту MoSi₂, в області незалежності швидкості від парціального тиску кисню, наведені на рис. 2. Видно, що збільшення концентрації як циклооктену, так і ГПТБ приводить до лінійного зростання швидкості окиснення, що свідчить про перший порядок реакції за цими реагентами. Інший характер має залежність початкової швидкості від вмісту MoSi₂ у реакційній суміші. Із збільшенням вмісту дисиліциду молібдену спостерігається нелінійне зменшення W_{O_2} .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Беручи до уваги одержані експериментальні результати, для опису початкових стадій процесу рідиннофазного окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності MoSi₂ можна запропонувати наступну кінетичну схему:



де K_1 , K_2 і K_3 — константи рівноваги утворення комплексів X_1 , X_2 і X_3 відповідно; $k_{гп}$ — константа швидкості реакції зародження радикалів шляхом розпаду комплексу X_2 , до складу якого входять дві молекули гідропероксиду третбутилу.

Виходячи із вищенаведеної схеми, швидкість ініціювання ланцюгів W_i буде дорівнювати:

$$W_i = k_{гп}[X_2].$$

Підставляючи дане рівняння швидкості ініціювання в рівняння швидкості радикально-ланцюгового окиснення олефінів з квадратичним обривом ланцюгів [9]:

$$W_{O_2} = \frac{k_2 + k'_2}{\sqrt{k_6}} [RH] \sqrt{W_i},$$

де k_2 — константа швидкості реакції продовження ланцюга за рахунок відриву атома водню пероксидним радикалом від α -С-Н зв'язку, k'_2 — за рахунок приєднання пероксидного радикалу до С=С зв'язку; k_6 — константа швидкості обриву ланцюга; RH — вуглеводень; W_i — швидкість ініціювання, отримаємо:

$$W_{O_2} = \alpha [ЦОК] \sqrt{k_{гп} [X_2]}, \quad (1)$$

де $\alpha = (k_2 + k'_2) / \sqrt{k_6}$.

Згідно із запропонованою кінетичною схемою концентрації комплексів, які утворюються в ході початкових стадій процесу окиснення, становлять:

$$\begin{aligned} [X_1] &= K_1 [MoSi_2] [ЦОК]; \\ [X_2] &= \frac{K_2 [ГПТБ]^2}{1 + K_1 K_3 [MoSi_2] [ЦОК]}; \\ [X_3] &= \frac{K_1 K_2 K_3 [MoSi_2] [ЦОК] [ГПТБ]^2}{1 + K_1 K_3 [MoSi_2] [ЦОК]}, \end{aligned}$$

а матеріальний баланс за дисиліцидом молібдену має вигляд:

$$\begin{aligned} [MoSi_2]_0 &= [MoSi_2] + [X_1] + [X_3] = \\ &= [MoSi_2] + K_1 [MoSi_2] [ЦОК] + \\ &+ \frac{K_1 K_2 K_3 [MoSi_2] [ЦОК] [ГПТБ]^2}{1 + K_1 K_3 [MoSi_2] [ЦОК]}, \end{aligned}$$

де $[MoSi_2]_0$ — кількість гетерогенного $MoSi_2$, г/л, введенного в реакційну систему; $[MoSi_2]$ — кількість $MoSi_2$, не зв'язаного у комплекси.

Оскільки в досліджуваній реакційній системі концентрація гідропероксиду є невеликою, можна допустити, що

$$\begin{aligned} [MoSi_2] + K_1 [MoSi_2] [ЦОК] &\gg \\ &\gg \frac{K_1 K_2 K_3 [MoSi_2] [ЦОК] [ГПТБ]^2}{1 + K_1 K_3 [MoSi_2] [ЦОК]}. \end{aligned}$$

$$\text{Тоді } [MoSi_2] = \frac{[MoSi_2]_0}{1 + K_1 [ЦОК]} \text{ і, відповідно,}$$

$$[X_2] = \frac{K_2 [ГПТБ]^2}{1 + \frac{K_1 K_3 [MoSi_2]_0 [ЦОК]}{1 + K_1 [ЦОК]}}.$$

Після підстановки $[X_2]$ і $[MoSi_2]$ в рівняння (1) одержимо:

$$W_{O_2} = \alpha [ЦОК] [ГПТБ] \sqrt{\frac{k_{гп} K_2}{1 + \frac{K_1 K_3 [MoSi_2]_0 [ЦОК]}{1 + K_1 [ЦОК]}}}.$$

Оскільки залежність швидкості від концентрації циклооктену є лінійна, це свідчить про те, що добуток $K_1 [ЦОК] \gg 1$, тоді рівняння швидкості окиснення циклооктену у присутності $MoSi_2$

буде мати вигляд:

$$W_{O_2} = \alpha [ЦОК] [ГПТБ] \sqrt{\frac{k_{гп} K_2}{1 + K_3 [MoSi_2]_0}}. \quad (2)$$

Згідно із рівнянням (2) залежність W_{O_2} від вмісту $MoSi_2$ повинна спрямлятися у координатах:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(W_{O_2})^2} &= \frac{1}{k_{гп} K_2 (\alpha [ЦОК] [ГПТБ])^2} + \\ &+ \frac{K_3}{k_{гп} K_2 (\alpha [ЦОК] [ГПТБ])^2} [MoSi_2]_0, \end{aligned}$$

що дає можливість із відношення тангенсу кута нахилу прямої до відрізка, що відсікається на осі ординат, обчислити значення константи K_3 , яка дорівнює 0.8 л/г.

З метою перевірки та підтвердження кінетичної схеми та правильності зроблених припущень щодо типів утворених комплексів, використовуючи значення констант, наведених у літературі ($\alpha = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2} \text{ с}^{1/2}$ [10], $k_{гп} = 7.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [6] і $K_2 = 0.8 \text{ л/моль}$ [9]), та знайдене значення константи K_3 , за рівнянням (2) ми розрахували теоретичні залежності швидкості окиснення від вмісту дисиліциду молібдену та концентрацій ГПТБ і циклооктену. Як видно з рис. 2, вони добре співпадають із експериментальними точками, що є підтвердженням правильності зроблених припущень щодо процесів, які мають місце на початкових стадіях рідиннофазного окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності $MoSi_2$.

ВИСНОВКИ. Таким чином, одержані результати дослідження кінетичних закономірностей початкових стадій процесу окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності $MoSi_2$ за наявності ГПТБ свідчать, що дисиліцид молібдену проявляє інгібуючий вплив на процес за рахунок зв'язування гідропероксиду в неактивний у реакції зародження радикалів комплекс циклооктен— $MoSi_2$ —гідропероксид. Рівняння, виведене на основі запропонованої кінетичної схеми, адекватно описує одержані кінетичні залежності швидкості окиснення від концентрації реагентів.

Порівняння одержаних результатів з результатами досліджень кінетичних закономірностей окиснення циклооктену у присутності VSi_2 [11] дозволяє зробити висновок, що причиною різної активності вивчених дисиліцидів у реакції окиснення циклооктену молекулярним киснем за наявності гідропероксиду в реакційній системі є різна здатність дисиліцидів до комплексоутворен-

ня зі складовими реакційної суміші. В результаті склад проміжних комплексів і здатність цих комплексів активувати процес окиснення за рахунок розпаду на радикали є різною. У випадку сполуки ванадію в першу чергу утворюється комплекс з гідропероксидом [11, 12], після розпаду якого збільшується кількість радикалів і, відповідно, швидкість реакції окиснення. Сполуки молибдену спочатку утворюють комплекс з олефіном [12], який є неактивним у реакції зародження радикалів. Додаткове комплексування цього комплексу з гідропероксидом приводить до зменшення концентрації ініціатора радикалів — вільного гідропероксиду, і, відповідно, до зниження концентрації радикалів та швидкості окиснення в такій реакційній системі.

Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення закономірностей глибоких стадій цього процесу.

РЕЗЮМЕ. Исследованы кинетические закономерности начальных стадий жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в присутствии дисилицида молибдена MoSi_2 . Предложена кинетическая схема, адекватно описывающая особенности протекания данного процесса, в частности, ингибирующее влияние MoSi_2 на окисление. Рассчитаны кинетические параметры процесса.

SUMMARY. The kinetic regularities of the initial stages of liquid phase oxidation of cyclooctene by molecular

oxygen in the presence of molybdenum disilicide MoSi_2 were investigated. The kinetic scheme was proposed. This scheme has adequately described the investigated process proceeding, in particular, the inhibition influence of MoSi_2 on the oxidation process. The kinetic parameters of the process were calculated.

1. Yudin A.K. // Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis. -Weinheim: Wiley-VCH, Germany, 2006.
2. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. // Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. -Boca Raton, FL: CRC, Taylor and Francis, 2005.
3. Bregeault J.-M. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2003. -P. 3289—3302.
4. Gallezot P. // Catal. Today. -1997. -37. -P. 405—418.
5. Punniyamurthy T., Velusamy S., Iqbal J. // Chem. Rev. -2005. -105. -P. 2329—2364.
6. Trach Yu.B., Makota O.I. // Petroleum Chem. -2009. -49, № 5. -P. 393—396.
7. Milas N.A., Surgenor D.M. // J. Amer. Chem.Soc. -1946. -68, № 2. -P. 205—208.
8. Цепалов В.Ф. // Завод. лаборатория. -1964. -№ 1. -С. 111.
9. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
10. Черняк Б.И., Никипанчук М.В., Мищенко Г.М. и др. // Кинетика и катализ. -2000. -41, № 4. -С. 506—510.
11. Makota O., Trach Yu., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J. // Cent. Eur. J. Chem. -2009. -7. -P. 731—738.
12. Trach Yu.B., Makota O.I., Nikipanchuk M.V. et al. // Petroleum Chem. -2003. -43, № 6. -P. 424—427.

UDC 54.057+547.853+547.677

I.O. Lebedyeva, M.V. Povstyanoy, V.M. Povstyanoy, A.B. Ryabitskii, O.G. Panasyuk

INTERACTION OF 4-SUBSTITUTED 5-CARBETHOXY-6-CHLOROMETHYLPYRIMIDIN-2-ONES WITH HYDRAZINES AND HYDRAZIDE DERIVATIVES: SYNTHESIS AND STRUCTURE *

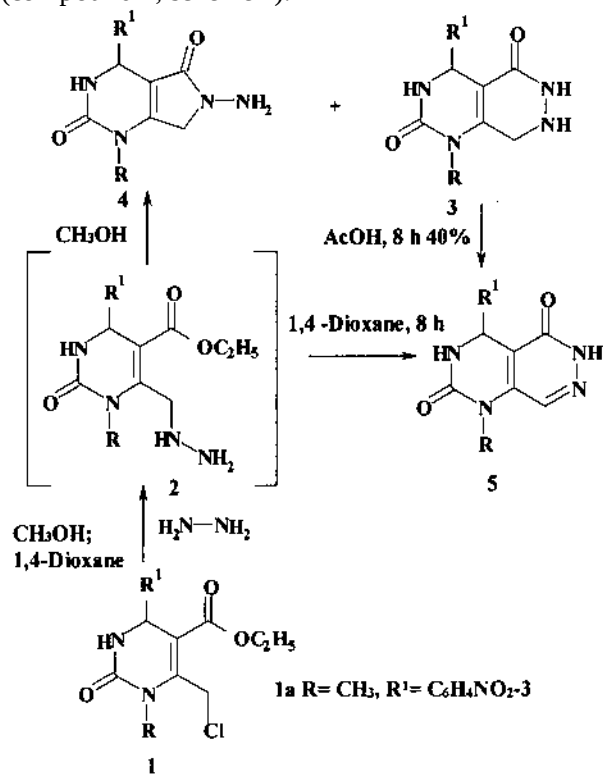
Reaction of 5-carbethoxy-6-chloromethyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones with *N,N'*-binucleophiles has been studied on hydrazine hydrate, monosubstituted hydrazines and carboxylic acid hydrazides. It has been determined that the reaction takes place as nucleophilic substitution of halogen on *N,N'*-binucleophile followed by the primary pyrimidine heterocyclisation into the pyrrolo[4,3-*d*]pyrimidine and pyridazino[4,5-*d*]pyrimidine derivatives.

INTRODUCTION. 3,4-Dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones (DHPMs) obtained *via* Biginelli reaction are thoroughly studied these days due to the wide spectrum of their biological activity. In particular, DHPMs possess high efficiency against cardiovascular disorders [1], cancer affected cells [2]. Biginelli compounds belong to the azaanalogues of the Hantzsch 1,4-dihydropyridine calcium channel modulators of Nifedipine, Nacardipine, Amlodipine type [3]. The strategy of Biginelli reaction is applied to obtain synthetic analogues of Batzelladines A-D — potent HIV inhibitors [4]. However, being also of a practical interest, ring-condensed DHPM derivatives have been much less studied which explains with only a few works devoted to this subject [5, 6].

The most convenient synthetic approach towards condensed DHPMs is a cyclocondensation of 5-alkoxycarbonyl-6-halomethyl DHPMs with the variety of *N*-, *O*-, *S*-nucleophilic reagents which allows forming partially hydrogenated condensed azolopyrimidine systems. Thus, the library of substituted tetrahydropyrrolo[4,3-*d*]pyrimidine-2,5-diones has been synthesized in such a way. The study of their biological activity has shown that such compounds are the perspective objects of pharmaceutical and agricultural screening [7]. In this paper the research has been extended employing such *N,N'*-binucleophilic reagents as hydrazine, hydrazide and their monoalkyl (aryl, acyl) substituted analogues employed in the heterocyclization process of initial DHPMs.

The first question on the heterocyclisation considered at this work concerns its regioselectivity. Previous data [5, 6] revealed that on the first stage of the heterocyclization process, nucleophilic attack on the

halomethyl moiety takes place leading to the formation of corresponding 6-aminomethyl DHPMs (compound 2, scheme 1):



Scheme 1.

Such heterylamines bearing alkoxycarbonyl group at *ortho*-position are rather unstable, thus, they easily undergo the second stage of heterocyclization forming a new annelated azine ring (compound 3, scheme 1).

* This work was supported by Fundamental Researchers State Fund (F25.3/023).

It should be noted that the regioselectivity of condensed bicyclic five-membered DHPMs' formation is well-defined for the systems where the new heterocycle obtaining employs mononucleophilic reagents [5—7]. As nucleophilic compounds with a few reactive centers are employed in the reaction it is rather complicated to envisage the regioselectivity of the process, thus additional research on the structure of the final compounds is required. Previous data [5, 6] report on highly regioselective heterocyclization of 6-halomethyl 5-carbethoxyDHPMs into 4,6,7,8-tetrahydropyrimido[4,5-*d*]pyridazine-2,5(1*H*,3*H*)-diones (compound 3, scheme 1) upon their treatment with hydrazine and its monosubstituted analogs. At this work the reaction mixtures under different reaction conditions were studied to follow the final products' formation. LC/MS data for the condensation of compound 1a with an excess of hydrazine hydrate has revealed the formation of all three products (compounds 3a, 4a, 5, scheme 1) at different amount depending on the reaction conditions. Condensation of compound 1a with hydrazine hydrate at MeOH for 8 h revealed 70 % of mixture compounds 3a and 4a. The analogous condensation in 1,4-dioxane revealed 15 % of compounds 3a, 4a isomers' mixture and 43 % of compound 5. Dihydropyrimido[4,5-*d*]pyridazine-2,5(1*H*,3*H*)-dione (5) was also formed at the amount of 40 % as compound 3a was refluxed in acetic acid for 8 h. The structure of molecule 5 (fig. 1) was determined with X-ray diffraction experiments, ¹H NMR, IR, elemental analysis data (see experimental part for details). We suggest that the formation of HC=N bond is explained by the mobility of the 6-C methylene group protons which has been previously studied [8].

The heterocyclization process of compounds 1a–

d with hydrazines or carboxylic acid hydrazides (EtOH or 2-PrOH, reflux, 6–8 h) using TEA (triethylamine) as catalyst leads to the formation of the mixture of pyrimido[4,5-*d*]pyridazine-2,5-diones (3) (scheme 2) and products of monosubstitution — 6-aminoalkyl DHPMs (7) (scheme 2) (up to 50 %). It should be noted that multiple tries to put the compound 7 into the further heterocyclization to obtain bicyclic DHPMs of 4 or 8 type (scheme 2) failed. Moreover, the attempts aimed at the cyclisation of symmetrically substituted hydrazides and hydrazines with DHPMs were not successful either. The reaction did not take place even under harsh conditions (DMF, reflux, 8 h, or sealed tube, 100–120 °C).

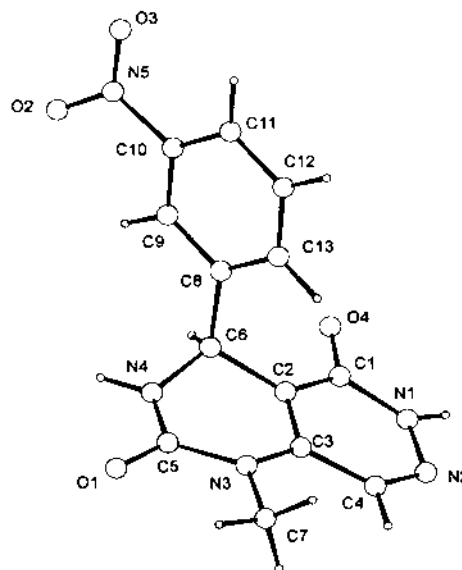
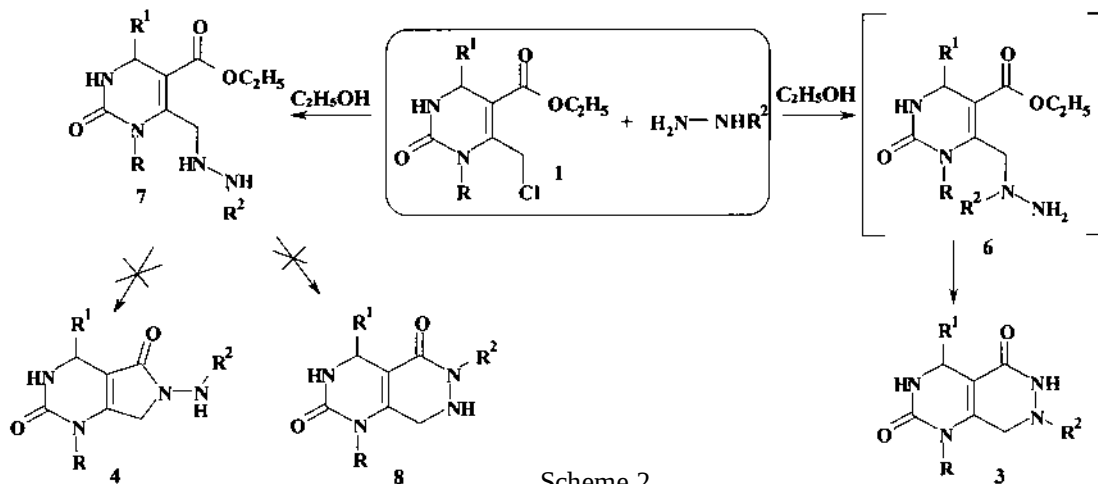


Fig. 1. Perspective view and labeling scheme for the molecule 5.



Scheme 2.

The structure of compound 3h was confirmed with ^1H NMR, ^{13}C NMR, COSY, NOESY and HETCOR data. Having used these methods we fully correlated chemical shifts of ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra. Hence, in ^1H NMR spectrum the chemical shift of CONH group proton is δ 10.01 ppm. It is

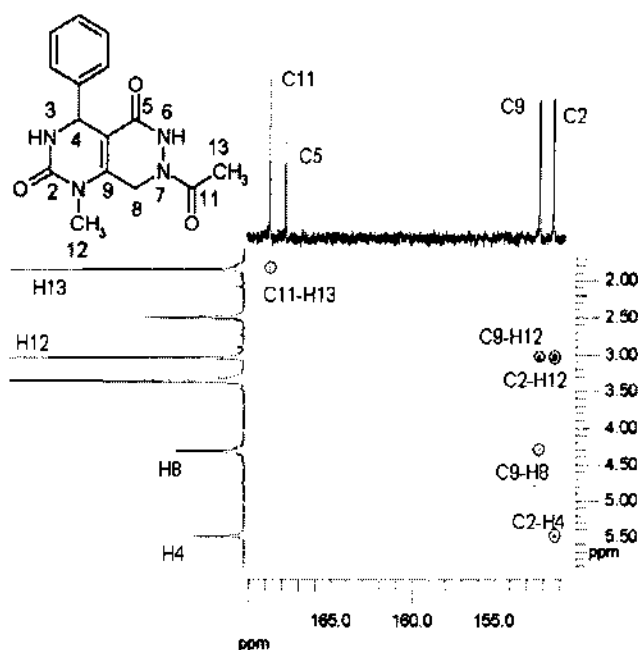


Fig. 2. Fragment of compound 3h 2D long-range HETCOR experiment.

possible only when the compound has the structure type of compound 3. In other cases (compounds 4, 8) the signal of NH protons should be expected in a stronger field. Analogous shift of CONH group proton was determined in all compounds 3 of the presented library. Additionally, 2D long-range HETCOR experiment (fig. 2) did not reveal spin-spin interaction of carbon C5 with protons H8 which may take place in case of the six-membered pyridazine ring (3) rather than the five-membered one (4). The carbon spectrum was taken with the interrupted-proton decoupling (splitted spectrum from NOE) together with carbon spectra with selective decoupling of H8 protons to determine distant heteronuclear proton-carbon coupling constants. The absence of carbonyl C5 decoupling on the protons of methylene group H8 was determined.

It should be mentioned that in some cases the signal of chiral 4-CH of DHPMs (1a–d) and their derivatives 3, 7 is presented with a broadened pseudo-singlet whereas splitted on 3-NH doublet is ex-

pected to take place (tabl. 1–3). The signals of IR spectra for C=O, and N–H groups of compounds 1a–d and 3, 5, 7 are broadened in most cases due to the intramolecular bonds of C=OEN–H (tabl. 1–3).

A library of 7-substituted tetrahydropyrimido[4,5-d]pyridazine-2,5-diones (3b–s) was synthesized by interaction of halomethyl DHPMs (1a–d) with a series of N,N'-nucleophiles. It was revealed that with the change of reaction conditions (e.g. solvent system, reaction time) the *ratio* of the final products changes dramatically. Thus, as nucleophiles with a few reaction centres employed in the reaction process it is suggested to study the reaction conditions as well as reaction mixtures in more detail. The structure of the obtained compounds has been unambiguously determined with the single crystal X-ray diffraction analysis, NMR (^1H , ^{13}C , COSY, NOESY, HETCOR), LC/MS, elemental analysis and IR spectroscopy.

EXPERIMENTAL PART. All chemicals were obtained from commercial sources and used without further purification. Melting points (mp) were measured on an electrothermal capillary melting point apparatus and are uncorrected. IR spectra were recorded with a UR-20 spectrophotometer (KBr platelets). ^1H NMR spectra (400 MHz) were recorded on a Varian GEMINI 2000 spectrometer using $\text{DMSO}-d_6$ as solvent and TMS as internal standard. ^1H – ^1H COSY spectra were acquired into 2048 (F2) and 512 (F1) time-domain data matrix and 2048 (F2)×2048 (F1) frequency-domain matrix after zero-filling. NOESY spectra were acquired with parameters similar to COSY spectra. Mixing times were determined preliminary from T_1 -measurement experiment for each sample by conventional inversion-recovery method. Heteronuclear chemical shift correlation (HETCOR) was used for determine ^1H – ^{13}C attachment with the 2048 (F2)×256 (F1) time-domain matrix and 2048 (F2)×1024 (F1) frequency-domain matrix after zero-filling. The average value of one bond constant J_{CH} was set to 140 Hz. HETCOR for determination long range correlation had very similar parameters and average value of multibond C–H coupling constant was set to 8 Hz. HPLC-MS was carried out on a system consisting of an Agilent 1100 Series high-pressure liquid chromatograph equipped with a diode matrix and Agilent LC/MSD SL mass-selective detector. HPLC-MS parameters: column: Zorbax SB-C18, 1.8 μm , 4.6×30 mm; solvents: MeCN– H_2O (95:5), 0.1 % TFA; eluent flow: 3 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$; injected sample volume: 1 μL ; UV detector: λ = 215, 254, 265 nm; ionization method: chemical ionization under atmospheric pres-

Table 1

6-Chloromethyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimidine-5-carboxylic acid ethyl esters 1a-d

Compound	R	R ¹	mp, °C	Yield, %	NMR ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆), ppm	IR (KBr platelets), cm ⁻¹	Elemental analyses data, %	
							Calculated	Found
1a	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	153–154	89	δ = 8.33 [d, ³ J(H,H)=2.8 Hz, 1 H, NH], 8.14 [m, 2 H, Ar], 7.67 [m, 2 H, Ar], 5.36 [d, ³ J(H,H)=3.2 Hz, 1 H, CHNH], 5.19 [d, ³ J(H,H)=11.6 Hz, 1 H, CH ₂ Cl], 5.01 [d, ³ J(H,H)=11.6 Hz, 1 H, CH ₂ Cl], 4.10 [q, ³ J(H,H)=6.4 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃], 3.23 [s, 3 H, NCH ₃], 1.13 [t, ³ J(H,H)=6.8 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃]	1350, 1540 (NO ₂); 1605 (C=C); 1670, 1740 (C=O); 3280 (NH)	C 50.93; N 11.88	C 50.92; N 11.90
1b	H	Ph	152–153	76	δ = 9.50 [s, 1 H, NH], 7.85 [br.s, 1 H, NH], 7.30 [m, 5 H, C ₆ H ₅], 5.19 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, CHNH], 4.78 [d, ² J(H,H)=10.8 Hz, 1 H, CH ₂ Cl], 4.58 [d, ² J(H,H)=10.8 Hz, 1 H, CH ₂ Cl], 4.03 [q, ³ J(H,H)=6.8 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃], 1.11 [t, ³ J(H,H)=6.8 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃]	1630 (C=C); 1680 (C=O); 3340 (NH)	C 57.05; N 9.50	C 57.03; N 9.52
1c	CH ₃	Ph	144–145	81	δ = 8.14 [d, ³ J(H,H)=3.2 Hz, 1 H, NH], 7.34 [t, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 2 H, 3- and 5-H Ph], 7.26 [t, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 2 H, 4- and 2-H Ph], 7.23 [d, ³ J(H,H)=7.6 Hz, 1 H, 6-H Ph], 5.19 [m, 2 H, NHCHC H ₂ Cl overlapped], 5.00 [d, ³ J(H,H)=12 Hz, 1 H, NHCH], 4.10 [q, ³ J(H,H)=6.8 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃], 3.22 [s, 3 H, NCH ₃], 1.12 [t, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃]	1610 (C=C); 1670 (C=O); 3230 (NH)	C 58.35; N 9.07	C 58.31; N 9.09
1d	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃ -4	110–111	80	δ = 8.06 [d, ³ J(H,H)=3.2 Hz, 1 H, NH], 7.14 [d, ³ J(H,H)=8.4 Hz, 2 H, Ar], 6.89 [d, ³ J(H,H)=8.4 Hz, 2 H, Ar], 5.08 [m, 3 H, NHCH CH ₂ Cl overlapped], 4.09 [m, 2 H, CH ₂ CH ₃], 3.72 [s, 3 H, OCH ₃], 3.21 [s, 3 H, NCH ₃], 1.15 [t, ³ J(H,H)=6.8 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃]	1610 (C=C); 1670 (C=O); 3290 (NH)	C 56.72; N 8.27	C 56.72; N 8.26

Table 2

7-Substituted-4-aryl-4,6,7,8-tetrahydro-1H,3H-pyrimido[4,5-d]pyridazine-2,5-diones 3b-s

Compound	R	R ¹	R ²	mp, °C	Yield, %	NMR ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆), ppm	IR (KBr platelets), cm ⁻¹	Elemental analyses data, %	
								Calculated	Found
3b	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	CH ₂ CH ₂ OH	208–209	44	δ = 8.72 [s, 1 H, NNH], 8.13 [s, 1 H, NH], 8.09 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, H ₆ Ar], 7.97 [d, ⁴ J(H,H)=2.8 Hz, 1 H, H ₂ Ar], 7.75 [d, ³ J(H,H)=7.6 Hz, 1 H, H ₄ Ar], 7.61 [m, 1 H, H ₅ Ar], 5.37 [d, ³ J(H,H)=3.6 Hz, 1 H, CHNH], 4.44 [t, ³ J(H,H)=5.2 Hz, 1 H, OH], 4.07 [m, 2 H, CH ₂ CH ₂ OH]	1350, 1530 (NO ₂); 1630 C=C; 1650, 1690 (CO); 3290 (NH); 3455 (OH)	C 51.87; N 20.16	C 51.85; N 20.14

Continuation table 2

Compound	R	R ¹	R ²	mp, °C	Yield, %	NMR ¹ H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆), ppm	IR (KBr platelets), cm ⁻¹	Elemental analyses	
								Calculated	Found
3c	H	Ph	C ₆ H ₄ CH ₃ -4	225	87	CH ₂], 3.46 [m, 2 H, CH ₂ OH], 3.08 [s, 3 H, CH ₃], 2.79 [m, 2 H, NHCH ₂] δ = 9.48 [s, 1 H, NH], 9.22 [s, 1 H, NH], 7.62 [br.s, 1 H, NNH], 7.13 [m, 3 H, Ar], 7.03 [d, ³ J(H,H)=8.4 Hz, 2 H, Ar], 6.90 [d, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 2 H, Ar], 6.79 [d, ³ J(H,H)=8.4 Hz, 2 H, Ar], 5.15 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.35 [s, 2 H, CH ₂], 2.24 [s, 3 H, CH ₃] δ = 9.99 [s, 1 H, NH], 7.82 [br.s, 1 H, NH], 7.75 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 7.53 [m, 1 H, Ar], 7.32 [m, 5 H, C ₆ H ₅], 7.16 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 7.06 [m, 1 H, Ar], 5.25 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.38 [m, 2 H, CH ₂], 3.89 [s, 3 H, OCH ₃], 3.07 [s, 3 H, NCH ₃] δ = 10.67 [s, 1 H, COOH], 7.85 [m, 3 H, Ar, NH], 7.6 [m, 1 H, Ar], 7.51 [m, 2 H, Ar], 7.25 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, Ar], 6.91 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, Ar], 5.20 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.41 [m, 2 H, CH ₂], 3.74 [s, 3 H, NCH ₃], 3.06 [s, 3 H, CH ₃] δ = 13.2 [br.s, 1 H, COOH], 9.12 [s, 1 H, NNH], 8.21 [s, 1 H, NH], 8.17 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 8.03 [s, 1 H, Ar], 7.87 [d, ³ J(H,H)=8.1 Hz, 1 H, Ar], 7.81 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 7.69 [m, 1 H, Ar], 7.38 [m, 1 H, Ar], 6.77 [m, 1 H, Ar], 6.72 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 5.51 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.46 [s, 2 H, CH ₂], 3.06 [s, 3 H, CH ₃] δ = 10.21 [s, 1 H, CH ₂ NNH], 8.24 [m, 5 H, Ar], 7.88 [m, 1 H, Ar], 7.70 [m, 1 H, Ar], 7.31 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 5.56 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.47 [m, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, NCH ₃] δ = 9.92 [s, 1 H, NNH], 7.80 [s, 1 H, NH], 7.30 [m, 5 H, C ₆ H ₅], 5.21 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.25 [m, 2 H, CH ₂], 3.03 [s, 3 H, NCH ₃], 1.86 [s, 3 H, COCH ₃]	C=C 1620; C=O 1650; NH 3360	C 68.25; N 16.76	C 68.24; N 16.68
3d	H	Ph	C ₆ H ₄ OCH ₃ -4	134–135	79	CH ₂], 3.46 [m, 2 H, CH ₂ OH], 3.08 [s, 3 H, CH ₃], 2.79 [m, 2 H, NHCH ₂] δ = 9.48 [s, 1 H, NH], 9.22 [s, 1 H, NH], 7.62 [br.s, 1 H, NNH], 7.13 [m, 3 H, Ar], 7.03 [d, ³ J(H,H)=8.4 Hz, 2 H, Ar], 6.90 [d, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 2 H, Ar], 6.79 [d, ³ J(H,H)=8.4 Hz, 2 H, Ar], 5.15 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.35 [s, 2 H, CH ₂], 2.24 [s, 3 H, CH ₃] δ = 9.99 [s, 1 H, NH], 7.82 [br.s, 1 H, NH], 7.75 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 7.53 [m, 1 H, Ar], 7.32 [m, 5 H, C ₆ H ₅], 7.16 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 7.06 [m, 1 H, Ar], 5.25 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.38 [m, 2 H, CH ₂], 3.89 [s, 3 H, OCH ₃], 3.07 [s, 3 H, NCH ₃] δ = 10.67 [s, 1 H, COOH], 7.85 [m, 3 H, Ar, NH], 7.6 [m, 1 H, Ar], 7.51 [m, 2 H, Ar], 7.25 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, Ar], 6.91 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, Ar], 5.20 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.41 [m, 2 H, CH ₂], 3.74 [s, 3 H, NCH ₃], 3.06 [s, 3 H, CH ₃] δ = 13.2 [br.s, 1 H, COOH], 9.12 [s, 1 H, NNH], 8.21 [s, 1 H, NH], 8.17 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 8.03 [s, 1 H, Ar], 7.87 [d, ³ J(H,H)=8.1 Hz, 1 H, Ar], 7.81 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 7.69 [m, 1 H, Ar], 7.38 [m, 1 H, Ar], 6.77 [m, 1 H, Ar], 6.72 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 5.51 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.46 [s, 2 H, CH ₂], 3.06 [s, 3 H, CH ₃] δ = 10.21 [s, 1 H, CH ₂ NNH], 8.24 [m, 5 H, Ar], 7.88 [m, 1 H, Ar], 7.70 [m, 1 H, Ar], 7.31 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 5.56 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.47 [m, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, NCH ₃] δ = 9.92 [s, 1 H, NNH], 7.80 [s, 1 H, NH], 7.30 [m, 5 H, C ₆ H ₅], 5.21 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.25 [m, 2 H, CH ₂], 3.03 [s, 3 H, NCH ₃], 1.86 [s, 3 H, COCH ₃]	1605 (C=C); 1650 (C=O); 3310 (NH)	C 65.13; N 15.99	C 65.11; N 15.97
3e	CH ₃	Ph	C ₆ H ₄ COOH-4	132–135	8	CH ₂], 3.46 [m, 2 H, CH ₂ OH], 3.08 [s, 3 H, CH ₃], 2.79 [m, 2 H, NHCH ₂] δ = 9.48 [s, 1 H, NH], 9.22 [s, 1 H, NH], 7.62 [br.s, 1 H, NNH], 7.13 [m, 3 H, Ar], 7.03 [d, ³ J(H,H)=8.4 Hz, 2 H, Ar], 6.90 [d, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 2 H, Ar], 6.79 [d, ³ J(H,H)=8.4 Hz, 2 H, Ar], 5.15 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.35 [s, 2 H, CH ₂], 2.24 [s, 3 H, CH ₃] δ = 9.99 [s, 1 H, COOH], 7.85 [m, 3 H, Ar, NH], 7.6 [m, 1 H, Ar], 7.51 [m, 2 H, Ar], 7.25 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, Ar], 6.91 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, Ar], 5.20 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.41 [m, 2 H, CH ₂], 3.74 [s, 3 H, NCH ₃], 3.06 [s, 3 H, CH ₃] δ = 13.2 [br.s, 1 H, COOH], 9.12 [s, 1 H, NNH], 8.21 [s, 1 H, NH], 8.17 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 8.03 [s, 1 H, Ar], 7.87 [d, ³ J(H,H)=8.1 Hz, 1 H, Ar], 7.81 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 7.69 [m, 1 H, Ar], 7.38 [m, 1 H, Ar], 6.77 [m, 1 H, Ar], 6.72 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 5.51 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.46 [s, 2 H, CH ₂], 3.06 [s, 3 H, CH ₃] δ = 10.21 [s, 1 H, CH ₂ NNH], 8.24 [m, 5 H, Ar], 7.88 [m, 1 H, Ar], 7.70 [m, 1 H, Ar], 7.31 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 5.56 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.47 [m, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, NCH ₃] δ = 9.92 [s, 1 H, NNH], 7.80 [s, 1 H, NH], 7.30 [m, 5 H, C ₆ H ₅], 5.21 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.25 [m, 2 H, CH ₂], 3.03 [s, 3 H, NCH ₃], 1.86 [s, 3 H, COCH ₃]	1605 (C=C); 1670 (C=O); 3360 (NH), 3430 (COOH)	C 63.49; N 14.81	C 63.49; N 14.82
3f	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	C ₆ H ₄ COOH-2	289–290	84	CH ₂], 3.46 [m, 2 H, CH ₂ OH], 3.08 [s, 3 H, CH ₃], 2.79 [m, 2 H, NHCH ₂] δ = 9.48 [s, 1 H, COOH], 9.22 [s, 1 H, COOH], 7.62 [br.s, 1 H, NNH], 7.13 [m, 3 H, Ar], 7.03 [d, ³ J(H,H)=8.4 Hz, 2 H, Ar], 6.90 [d, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 2 H, Ar], 6.79 [d, ³ J(H,H)=8.4 Hz, 2 H, Ar], 5.15 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.35 [s, 2 H, CH ₂], 2.24 [s, 3 H, CH ₃] δ = 9.99 [s, 1 H, COOH], 7.85 [m, 3 H, Ar, NH], 7.6 [m, 1 H, Ar], 7.51 [m, 2 H, Ar], 7.25 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, Ar], 6.91 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, Ar], 5.20 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.41 [m, 2 H, CH ₂], 3.74 [s, 3 H, NCH ₃], 3.06 [s, 3 H, CH ₃] δ = 13.2 [br.s, 1 H, COOH], 9.12 [s, 1 H, NNH], 8.21 [s, 1 H, NH], 8.17 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 8.03 [s, 1 H, Ar], 7.87 [d, ³ J(H,H)=8.1 Hz, 1 H, Ar], 7.81 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 7.69 [m, 1 H, Ar], 7.38 [m, 1 H, Ar], 6.77 [m, 1 H, Ar], 6.72 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 5.51 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.46 [s, 2 H, CH ₂], 3.06 [s, 3 H, CH ₃] δ = 10.21 [s, 1 H, CH ₂ NNH], 8.24 [m, 5 H, Ar], 7.88 [m, 1 H, Ar], 7.70 [m, 1 H, Ar], 7.31 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 5.56 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.47 [m, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, NCH ₃] δ = 9.92 [s, 1 H, NNH], 7.80 [s, 1 H, NH], 7.30 [m, 5 H, C ₆ H ₅], 5.21 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.25 [m, 2 H, CH ₂], 3.03 [s, 3 H, NCH ₃], 1.86 [s, 3 H, COCH ₃]	1320, 1540 (NO ₂); 1605 (C=C); 1670 (C=O); 3200 (NH); 3310–3320 (COOH)	C 56.74; N 16.54	C 56.72; N 16.55
3g	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	C ₆ H ₃ NO ₂ -2,4	210–212	56	CH ₂], 3.46 [m, 2 H, CH ₂ OH], 3.08 [s, 3 H, CH ₃], 2.79 [m, 2 H, NHCH ₂] δ = 9.48 [s, 1 H, CH ₂ NNH], 8.24 [m, 5 H, Ar], 7.88 [m, 1 H, Ar], 7.70 [m, 1 H, Ar], 7.31 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 5.56 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.47 [m, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, NCH ₃] δ = 9.92 [s, 1 H, CH ₂ NNH], 7.80 [s, 1 H, NH], 7.30 [m, 5 H, C ₆ H ₅], 5.21 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.25 [m, 2 H, CH ₂], 3.03 [s, 3 H, NCH ₃], 1.86 [s, 3 H, COCH ₃]	1310, 1345 (NO ₂), 1590; 1605 (C=C); 1660, 1710 (C=O); 3320 (NH)	C 48.62; N 20.89	C 48.61; N 20.87
3h	CH ₃	Ph	CO-CH ₃	208–209	80	CH ₂], 3.46 [m, 2 H, CH ₂ OH], 3.08 [s, 3 H, CH ₃], 2.79 [m, 2 H, NHCH ₂] δ = 9.48 [s, 1 H, CH ₂ NNH], 8.24 [m, 5 H, Ar], 7.88 [m, 1 H, Ar], 7.70 [m, 1 H, Ar], 7.31 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 5.56 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.47 [m, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, NCH ₃] δ = 9.92 [s, 1 H, CH ₂ NNH], 7.80 [s, 1 H, NH], 7.30 [m, 5 H, C ₆ H ₅], 5.21 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.25 [m, 2 H, CH ₂], 3.03 [s, 3 H, NCH ₃], 1.86 [s, 3 H, COCH ₃]	1595 (C=C); 1650, 1705 (C=O); 3230 (NH)	C 59.99; N 18.66	C 55.96; N 18.65

Continuation table 2

Com- pound	R	R ¹	R ²	mp, °C	Yield, %	NMR ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆), ppm	IR (KBr platelets), cm ⁻¹	Elemental analyses data, %	
								Calculated	Found
3o	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	CO-C ₆ H ₄ OH-2	289–290	79	7.25 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 2 H, C ₆ H ₄ OH], 6.94 [m, 4 H, Ar], 5.21 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.44 [m, 2 H, CH ₂], 3.74 [s, 3 H, OCH ₃], 3.06 [s, 3 H, NCH ₃] δ = 11.63 [br. s, 1 H, OH], 10.63 [br. s, 1 H, NNH], 8.23 [s, 1 H, 2 H C ₆ H ₄ NO ₂], 8.17 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 1 H, Ar], 8.08 [br. s, 1 H, CONH], 7.85 [m, 2 H, Ar], 7.69 [m, 1 H, Ar], 7.45 [m, 1 H, Ar], 6.94 [m, 2 H, Ar], 5.55 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.46 [m, 2 H, CH ₂], 3.08 [s, 3 H, NCH ₃] δ = 11.75 [br. s, 1 H, OH], 10.58 [br. s, 1 H, NNH], 7.99 [d, ⁴ J(H,H)=3.4 Hz, 1 H, H ₆ C ₆ H ₃ Br(OH)], 7.86 [br. s, 1 H, NH], 7.50 [dd, ³ J(H,H)=8.8 Hz, ⁴ J(H,H)=3.4 Hz, 1 H, H ₄ C ₆ H ₃ Br(OH)], 7.31 [m, 5 H, C ₆ H ₅], 6.90 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 1 H, H ₃ C ₆ H ₃ Br(OH)], 5.26 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.37 [m, 2 H, CH ₂], 3.07 [s, 3 H, NCH ₃]	1355, 1530 (NO ₂); 1650, 1710 (C=O); 3280 (NH); 3340 (OH)	C 56.74, C 56.74, N 16.54 N 15.53	
3p	CH ₃	Ph	CO-C ₆ H ₃ -5- Br-2-OH	261–262	90	δ = 11.65 [br. s, 1 H, OH], 10.56 [s, 1 H, NNH], 8.22 [s, 1 H, NH], 8.17 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 2 H, Ar], 8.05 [br. s, 1 H, Ar], 7.95 [d, ⁴ J(H,H)=2.2 Hz, 1 H, Ar], 7.86 [d, ³ J(H,H)=7.5 Hz, 1 H, Ar], 7.69 [m, 1 H, Ar], 7.59 [m, 1 H, Ar], 6.95 [d, ³ J(H,H)=8.1 Hz, 1 H, Ar], 5.54 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.44 [m, 2 H, CH ₂], 3.08 [s, 3 H, CH ₃] δ = 11.01 [s, 1 H, NNH], 8.36 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, C ₆ H ₄ NO ₂], 8.23 [br. s, 1 H, CHNH], 8.17 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 8.08 [m, 3 H, Ar], 7.87 [d, ³ J(H,H)=7.6 Hz, 1 H, Ar], 7.69 [m, 1 H, Ar], 5.54 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.47 [m, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, CH ₃] δ = 11.08 [s, 1 H, NH], 8.68 [s, 1 H, NH], 8.45 [d, ³ J(H,H)=7.6 Hz, 1 H, Ar], 8.22 [m, 3 H, Ar], 8.08 [s, 1 H, NH], 7.86 [m, 2 H, Ar], 7.71 [m, 1 H, Ar], 5.55 [br. pseudo-s, 1 H, NHCH], 4.48 [s, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, CH ₃]	1330, 1510 (NO ₂); 1590 (C=C); 1660 (C=O); 3450 (NH)	C 58.97, C 58.95, N 17.19 N 17.18	
3q	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	CO-C ₆ H ₃ -5- Br-2-OH	234	89	δ = 11.65 [br. s, 1 H, OH], 10.56 [s, 1 H, NNH], 8.22 [s, 1 H, NH], 8.17 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 2 H, Ar], 8.05 [br. s, 1 H, Ar], 7.95 [d, ⁴ J(H,H)=2.2 Hz, 1 H, Ar], 7.86 [d, ³ J(H,H)=7.5 Hz, 1 H, Ar], 7.69 [m, 1 H, Ar], 7.59 [m, 1 H, Ar], 6.95 [d, ³ J(H,H)=8.1 Hz, 1 H, Ar], 5.54 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.44 [m, 2 H, CH ₂], 3.08 [s, 3 H, CH ₃] δ = 11.01 [s, 1 H, NNH], 8.36 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, C ₆ H ₄ NO ₂], 8.23 [br. s, 1 H, CHNH], 8.17 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 8.08 [m, 3 H, Ar], 7.87 [d, ³ J(H,H)=7.6 Hz, 1 H, Ar], 7.69 [m, 1 H, Ar], 5.54 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.47 [m, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, CH ₃] δ = 11.08 [s, 1 H, NH], 8.68 [s, 1 H, NH], 8.45 [d, ³ J(H,H)=7.6 Hz, 1 H, Ar], 8.22 [m, 3 H, Ar], 8.08 [s, 1 H, NH], 7.86 [m, 2 H, Ar], 7.71 [m, 1 H, Ar], 5.55 [br. pseudo-s, 1 H, NHCH], 4.48 [s, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, CH ₃]	1355, 1530 (NO ₂); 1620, 1720 (C=O); 3320 (NH); 3350 (OH)	C 47.83, C 47.82, N 13.94 N 13.95	
3r	CH ₃	Ph	CO-C ₆ H ₄ NO ₂ -4	210–211	73	δ = 11.01 [s, 1 H, NNH], 8.36 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, C ₆ H ₄ NO ₂], 8.23 [br. s, 1 H, CHNH], 8.17 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 8.08 [m, 3 H, Ar], 7.87 [d, ³ J(H,H)=7.6 Hz, 1 H, Ar], 7.69 [m, 1 H, Ar], 5.54 [br. pseudo-s, 1 H, CHNH], 4.47 [m, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, CH ₃] δ = 11.08 [s, 1 H, NH], 8.68 [s, 1 H, NH], 8.45 [d, ³ J(H,H)=7.6 Hz, 1 H, Ar], 8.22 [m, 3 H, Ar], 8.08 [s, 1 H, NH], 7.86 [m, 2 H, Ar], 7.71 [m, 1 H, Ar], 5.55 [br. pseudo-s, 1 H, NHCH], 4.48 [s, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, CH ₃]	1330, 1510 (NO ₂); 1590 (C=C); 1660 (C=O); 3450 (NH)	C 58.97, C 58.95, N 17.19 N 17.18	
3s	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	CO-C ₆ H ₄ NO ₂ -3	128	71	δ = 11.08 [s, 1 H, NH], 8.68 [s, 1 H, NH], 8.45 [d, ³ J(H,H)=7.6 Hz, 1 H, Ar], 8.22 [m, 3 H, Ar], 8.08 [s, 1 H, NH], 7.86 [m, 2 H, Ar], 7.71 [m, 1 H, Ar], 5.55 [br. pseudo-s, 1 H, NHCH], 4.48 [s, 2 H, CH ₂], 3.09 [s, 3 H, CH ₃]	1340, 1360 (NO ₂); 1520; (C=C) 1610; 1650, 1690 (C=O); 3250 (NH)	C 53.10, C 53.07, N 18.58 N 18.57	

Compound	R	R ¹	R ²	mp, °C	Yield, %	NMR ¹ H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆), ppm	IR (KBr platelets), cm ⁻¹	Elemental analyses	
								Calculated	Found
7a	H	Ph	CO-C ₆ H ₅	179	81	δ = 8.64 [s, 1 H, NH], 8.51 [s, 1 H, NH], 7.90 [s, 1 H, NH], 7.31 [m, 10 H, Ar], 6.85 [s, 1 H, NH], 5.27 [s, 1 H, NHCH], 4.07 [m, 2 H, CH ₂ CH ₃], 1.12 [m, 3 H, CH ₂ CH ₃]	1600 (C=O); 1690 (C=O); 3290 (NH)	C 63.95; N 14.20	C 63.94; N 14.21
7b	H	Ph	C ₆ H ₄ Me-2	214–215	56	δ = 8.64 [s, 1 H, NH], 8.51 [s, 1 H, NH], 7.90 [s, 1 H, NH], 7.31 [m, 10 H, Ar], 6.85 [s, 1 H, NH], 5.27 [s, 1 H, NHCH], 4.07 [m, 2 H, CH ₂ CH ₃], 1.12 [m, 3 H, CH ₂ CH ₃]	1590 (C=O); 1680 (C=O); 3410 (NH)	C 66.30; N 14.73	C 66.28; N 14.73
7c	H	Ph	C ₆ H ₅ CH ₂	95	42	δ = 7.87 [s, 1 H, NH], 7.30 [m, 13 H, Ar NH], 5.21 [s, 1 H, NHCH], 4.62 [m, 2 H, NHCH ₂], 3.97 [m, 2 H, CH ₂ CH ₃], 1.06 [t, ³ J(H,H)=7.2 Hz, CH ₂ CH ₃]	1610 (C=O); 1720 (C=O); 3420 (NH)	C 66.30; N 14.73	C 66.27; N 14.75
7d	H	Ph	C ₆ H ₄ OMe-2	104–106	52	δ = 10.68 [s, 1 H, NH], 8.83 [s, 1 H, NH], 8.38 [s, 1 H, NH], 7.89 [s, 1 H, NH], 7.26 [m, 5 H, Ar], 6.88 [m, 4 H, Ar], 5.27 [br.s, 1 H, NHCH], 4.11 [m, 2 H, CH ₂ CH ₃], 3.84 [s, 3 H, OCH ₃], 1.18 [s, 3 H, CH ₂ CH ₃]	1590 (C=O); 1710 (C=O); 3330 (NH)	C 63.62; N 14.13	C 63.61; N 14.14
7e	H	Ph	C ₆ H ₄ OH-4	171	38	δ = 11.07 [s, 1 H, OH], 8.60 [s, 1 H, NH], 8.43 [br.s, 1 H, NH], 7.89 [br.s, 1 H, NH], 7.32 [m, 5 H, C ₆ H ₅], 7.16 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 2 H, C ₆ H ₄ OH], 7.06 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 2 H, C ₆ H ₄ OH], 5.56 [br.s, 1 H, NHCH], 4.07 [t, ³ J(H,H)=5.2 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃], 2.23 [s, 3 H, NCH ₃], 1.16 [t, 3 H, CH ₂ CH ₃]	1580 (C=O); 1640, 1660 (C=O); 3350 (NH); 3390 (OH)	C 62.82; N 14.65	C 62.80; N 14.64
7f	CH ₃	Ph	C ₆ H ₄ OH-2	176–177	44	δ = 10.80 [br.s, 1 H, OH], 8.06 [d, ³ J(H,H)=2.4 Hz, 1 H, NHCH], 7.63 [d, ³ J(H,H)=8.0 Hz, 1 H, Ar], 7.51 [d, ³ J(H,H)=8.4 Hz, 1 H, Ar], 7.32 [m, 6 H, Ar], 7.03 [m, 1 H, Ar], 5.95 [d, ³ J(H,H)=14.8 Hz, 1 H, CH ₂], 5.60 [d, ³ J(H,H)=14.8 Hz, 1 H, CH ₂], 5.29 [d, ³ J(H,H)=3.6 Hz, 1 H, NHCH], 4.08 [m, 2 H, CH ₂ CH ₃], 2.91 [s, 3 H, NCH ₃], 1.10 [t, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃]	1600 (C=O); 1690 (C=O); 3330 (NH); 3370 (OH)	C 63.62; N 14.13	C 63.61; N 14.15
7g	H	Ph	C ₆ H ₄ -COOH-4	141–143	31	δ = 12.4 [br.s, 1 H, OH], 11.43 [s, 1 H, CONH], 8.72 [s, 1 H, NH], 8.62 [s, 1 H, NH], 7.83 [m, 3 H, NH Ar], 7.30 [m, 7 H, Ar], 5.29 [s, 1 H, NHCH], 4.09 [t, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃], 1.05 [t, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃]	1610 (C=O); 1660, 1710 (C=O); 3010 (NH); 3390 (COOH)	C 61.46; N 13.65	C 61.45; N 13.65
7h	H	Ph	CO-C ₆ H ₄ NO ₂ -4	189–191	51	δ = 10.37 [d, ³ J(H,H)=5.2 Hz, 1 H, CHNH], 9.00 [s, 1 H, NH], 8.32 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, C ₆ H ₄ NO ₂], 7.99 [d, ³ J(H,H)=8.8 Hz, 2 H, C ₆ H ₄ NO ₂], 7.74 [br.s, 1 H, NH], 7.19 [m, 5 H, C ₆ H ₅], 5.98 [d, ³ J(H,H)=4.8 Hz, 1 H, NH], 5.13 [br.s, 1 H, CHNH], 4.13 [m, 2 H, NHCH ₂], 3.95 [q, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃], 1.06 [t, ³ J(H,H)=7.2 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃]	1340, 1520 (NO ₂); 1610 (C=O); 1640, 1660 (C=O); 3350 (NH)	C 57.40; N 15.92	C 57.37; N 15.92

sure (APCI); ionization mode; simultaneous cationing of positive and negative ions in m/z range 100–650. Elemental analysis was performed on Perkin–Elmer C,H,N Analyzer. All crystallographic measurements were performed at room temperature on a Bruker Smart Apex II diffractometer operating in the ω and ϕ scans mode. Full crystallographic details have been deposited at Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Any request to the CCDC for these materials should quote the full literature citation and reference number CCDC757737.

Ethyl 4-aryl-6-(chloromethyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylates (1a–d) have been synthesized following the described methods [6, 9].

Full physical-chemical data on the compounds 1a–d presented at the tabl. 1.

General procedure for the synthesis of *7-substituted 2-methyl-4-aryl-4,6,7,8-tetrahydropyrimido[4,5-d]pyridazine-2,5(1H,3H)diones (3a–s)* and *ethyl 4-aryl-6-{[2-(substituted)hydrazino(acylhydrazino)]-methyl}-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one-5-carboxylates (7a–h)*. To suspension of 0.005 mole of 6-chloromethylDHPM (1a–d) in 5–10 mL of EtOH or 2-PrOH, corresponding hydrazine(hydrazide) (0.0075 mole) and TEA (0.5 mL, 0.005 mole) were added and the mixture was refluxed for 8 h. If starting hydrazines or hydrazides were not soluble enough, DMF was added dropwise until the compounds dissolved. The precipitate usually was formed during reflux, in 24 h after cooling the reaction mixture or after the reaction mixture was poured onto crushed ice (depending on the nature of hydrazine, hydrazine or chloromethylDHPMs 1a–d). Final products 7a–h easily dissolve in methanol while compounds 3b–s dissolve in the mixture 2-PrOH : DMF 1:1. Thus the reaction mixtures, containing high ratio of both products were washed with warm MeOH separating products of 7 type leaving products of 3 type for further crystallization. Depending on the physical characteristics, compounds 3b–s were purified with recrystallization either from 2-PrOH : DMF (4:1) or MeOH. It is worth mentioning that the crystallisation of the reaction mixture led to obtaining the product that forms the major amount of the reaction mixture.

Full physical-chemical data on the compounds 3b–s and 7a–h are given in the tabl. 2 and 3 correspondingly.

Synthesis of *4-(3-nitrophenyl)-4,6-dihydropyrimido[4,5-d]pyridazine-2,5(1H,3H)-dione (5)*. 0.05 mole of compound 3a was heated under reflux in 5 mL

AcOH for 6 h and then allowed to stand at ambient temperature for 48 h. Yellow crystalline precipitate formed was filtered off, washed with 10 mL of EtOH to give pure compound 5.

Crystal data: $C_{13}H_{11}N_5O_4$, M 301.27, triclinic, space group P-1, $a = 7.9891(9)$, $b = 8.2345(9)$, $c = 10.5430(12)$ Å, $\alpha = 102.894(5)^\circ$, $\beta = 109.131(5)^\circ$, $\gamma = 91.500(4)^\circ$, $V = 635.03(12)$ Å³, $Z = 2$, $d_c = 1.576$ g·cm⁻³, $\mu = 0.121$ mm⁻¹, $F(000) = 312$, crystal size ca. 0.22×0.30×0.46 mm. The intensities of 6193 reflections were collected (2243 unique reflections, $R_{\text{merg}} = 0.0296$) within the range of $2.11 \leq \theta \leq 26.42^\circ$ using MoK α -radiation ($\lambda = 0.71078$ Å). The multiscan absorption correction (the ratio of minimum to maximum apparent transmission is 0.799250) was applied. The structure was solved by direct methods and refined by the full-matrix least-squares technique in the anisotropic approximation for non hydrogen atoms using the SHELXS97 and SHELXL97 programs [4, 5]. All hydrogen atoms were located from difference Fourier synthesis and refined isotropically. In the refinement 2243 reflections (1637 reflections with $I \leq 2\sigma(I)$) were used. Convergence was obtained at $R1 = 0.0677$ and $wR2 = 0.1096$, for all reflection and $R1 = 0.0436$ and $wR2 = 0.0974$, $GOF = 1.019$ for observed (243 parameters; observed/variable ratio 6.74; the largest and minimal peaks in the final difference map 0.19 and -0.27 e/Å³, weighting scheme is as follows: $\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0475P)^2 + 0.2689P]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$).

Yield 83 %, mp 253 °C. IR (KBr): 1330, 1530 (NO₂); 1620 (C=C); 1670 (C=O); 2300–3280 (NH). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): 13.02 [s, 1 H, CO-NH], 8.18 [m, 3 H, Ar], 8.05 [s, 1 H, CH=N], 7.79 [d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, Ar], 7.66 [m, 1 H, Ar], 5.56 [d, ³J(H,H) = 2.6 Hz, 1 H, CHNH], 3.27 [s, 3 H, NCH₃].

Anal. Calcd. For $C_{13}H_{11}N_5O_4$: C 51.83; N 23.25. Found: C 51.82; N 23.24.

РЕЗЮМЕ. Исследована реакция взаимодействия 5-карбэтокси-6-хлорметил-3,4-дигидропиримидин-2-(1H)-онов с N,N'-динуклеофилами на примерах гидразингидрата, монозамещенных гидразинов и гидразидов карбоновых кислот. Установлено, что реакция протекает как нуклеофильное замещение галогена N,N'-динуклеофилом с последующей гетероциклизацией исходного пиримидина в производные пирроло[4,3-d]пиримидина и пиридазино[4,5-d]пиримидина.

РЕЗЮМЕ. Досліджено реакцію взаємодії 5-карбэтокси-6-хлорметил-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-онів з N,N'-динуклеофілами на прикладах гідразингідрату, моно-

заміснених гідразину і гідразидів карбонових кислот. Встановлено, що реакція проходить як нуклеофільне заміщення галогену N,N'-динуклеофілом з наступною гетероциклізацією вихідного піримідину в похідні піроло[4,3-d]піримідину та піридазино[4,5-d]піримідину.

1. Barrow J.C., Nantermet P.G., Selnick H.G. et al. // J. Med. Chem. -2000. -**43**. -P. 2703—2718.
2. Dallinger D., Kappe C.O. // Nature Protocols. -2007.- № 2. -P. 317—321.
3. Kappe C.O., Fabian W.M.F., Semon M.A. // Tetrahedron. -1997. -**53**. -P. 2803—2816.

4. Patil A.D., Kumar N.V., Kokke W.C. et al. // J. Org. Chem. -1995. -**60**. -P. 1182—1188.
5. George T., Tahilramani R., Mehta D.V. // Synthesis. -1975. -P. 405—407.
6. Perez R., Beryozkina T., Zbruyev O.I. et al. // J. Comb. Chem. -2002. -№ 4. -P. 501—510.
7. Fedorchuk M.I., Onyschenko S.O., Lebedyeva I.O., Povstyanoy V.M. // Tavr. Nauk. Vistn. -2009. -**63**. -P. 37—42.
8. Khromov-Borisov N.V., Savchenko A.M. // Zh. Obshch. Khim. -1952. -**22**. -P. 1680—1692.
9. Chiba T., Sato H., Kato T. // Heterocycles. -1984. -**22**. -P. 493—496.

Kherson National Technical University
Spoluka Chemical Company, Kiev
Ukrainian State University of Chemical Engineering, Dnepropetrovsk
Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine, Kiev

Received 23.11.2009

УДК 547.722:541.127

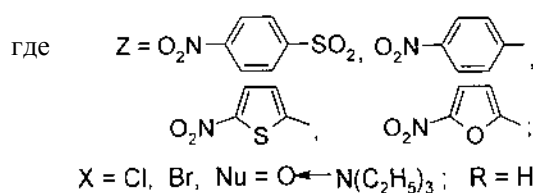
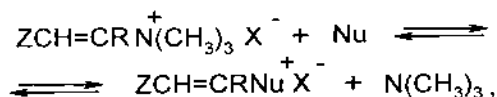
В.В. Кравченко, А.Ф. Луцюк, А.А. Котенко

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ТРИАЛКИЛВИНИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ИХ РЕАКЦИЙ С ТРИЭТИЛАМИН-N-ОКСИДОМ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

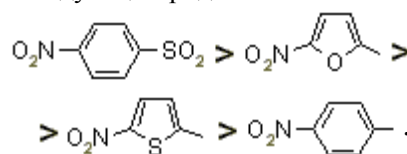
Изучена кинетика реакций триэтиламин-N-оксида с рядом виниламмониевых солей $Z-CH=CRN^+(CH_3)_3 \cdot NaI^-$ в ацетонитриле при 25—55 °С. Проведена количественная оценка влияния структуры активирующей группы Z и метильного заместителя R в α-положении к уходящей группе на скорость протекания исследуемых процессов. На основании полученных данных сделан вывод о реализации механизма присоединения-элиминирования в обменных процессах с участием триалкилвиниламмониевых солей.

Исследование кинетики и механизма реакций несимметричного фрагментарного обмена в винилониевых солях представляет значительный интерес, поскольку на их основе могут быть реализованы эффективные каталитические системы для процессов S_NVin -замещения [1].

В настоящей работе была поставлена задача количественно оценить влияние структуры активирующей группы и метильной группы в α-положении к уходящей группе в субстрате на скорость реакции фрагментарного обмена в винилониевых солях. С этой целью в данной работе была изучена кинетика реакций ряда виниламмониевых солей $ZCH=CRN^+(CH_3)_3 \cdot X^-$ с триэтиламин-N-оксидом в ацетонитриле при 25—55 °С:

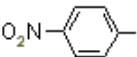
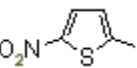
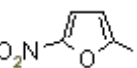
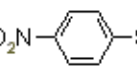
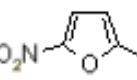


Полученные константы скорости второго порядка (первого по каждому из реагентов) приведены в таблице. На основании этих данных различные активирующие группировки Z по интенсивности их воздействия на подвижность уходящей триметиламмониевой группы можно расположить в следующий ряд:



© В.В. Кравченко, А.Ф. Луцюк, А.А. Котенко, 2010

Константы скорости реакций виниламмониевых солей ($ZCH=CRN^+(CH_3)_3 \cdot X^-$) с триэтиламин-N-оксидом в ацетонитриле *

Z	R	X	Конфигурация	T, °C	$k \cdot 10^4$ л·(моль ⁻¹ ·с ⁻¹)
	H	Br	цис	25	0.0375 ± 0.0021
	H	Br	транс	25	2.19 ± 0.07
	H	Br	транс	25	493 ± 31
	H	Cl	транс	25	13500 ± 200
	CH ₃	Br	цис	25	3.58 ± 0.08
				40	8.02 ± 0.17
				55	23.2 ± 0.6

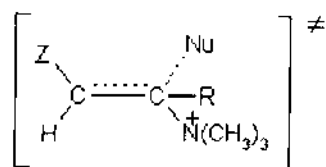
* $\Delta H^\ddagger = 48 \pm 2$ кДж·моль⁻¹; $\Delta S^\ddagger = 158 \pm 7$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Такая последовательность, практически не отличающаяся от установленной нами ранее для реакций S_NVin -замещения с участием активированных винилгалогенидов $Z-CH=CHNal$ [2], обусловлена в первую очередь различной способностью названных групп поляризовать этиленовую связь по механизму индукционного влияния (сравни, например, величины σ_m^0 , равные 0.01, 0.09, 0.11 и 0.70 соответственно для C_6H_5 , $2-C_4H_3O$, $2-C_4H_3S$ и $C_6H_5SO_2$ групп [3] (т.5), а также значения pK_a , равные 3.44, 2.68 и 20.6 для *n*-нитробензойной кислоты, 5-нитро-2-карбоксифурана и 5-нитро-2-карбоксифена соответственно [3] (т.1)).

Ранее [4] нами было установлено, что скорость реакций несимметричного фрагментарного обмена в триалкилвиниламмониевых солях вида $Z-CH=CHN^+R_3 \cdot X^-$ закономерно уменьшается с увеличением степени экранирования реакционного центра объемным алкильным заместителем R в уходящей группе, на основании чего был сделан вывод, что механизм элиминирования-присоединения для них не характерен и они протекают по механизму присоединения-элиминирования.

Из сопоставления приведенных в таблице констант скорости для реакций с участием 5-нитро-2-фурилвинилтриметиламмонийбромида и 5-нитро-2-фурил-(β-метил)-винилтриметиламмоний бро-

мида следует, что существенное торможение процесса наблюдается и при введении метильной группы в α-положение к уходящей группе в субстрате (в 138 раз). Для S_NVin -реакций, протекающих по механизму присоединения-элиминирования, переходное состояние является “сжатым” со значительным преобладанием степени образования связи C–Nu над разрывом связи C–N⁺ [2]:



Алкильные заместители R у β-углеродного атома будут создавать стерические препятствия нуклеофильной атаке и дестабилизировать такое переходное состояние за счет своего электронодонорного воздействия, что мы и наблюдаем в действительности.

Альтернативный же механизм элиминирования-присоединения для реакции аминлиза с участием 5-нитро-2-фурил-(β-метил)-винилтриметиламмонийбромида можно отвергнуть, поскольку рассчитанные для нее активационные параметры (см. таблицу) являются типичными для реакций S_NVin -замещения, протекающих по механизму присоединения-элиминирования, а в случае реализации механизма элиминирования-присоединения должно было бы наблюдаться положительное значение параметра $\Delta S^\ddagger$ [4, 5].

Четвертичные триметиламмониевые соли были получены по описанным ранее методикам [1, 6]. Ацетонитрил и триэтиламин-N-оксид очищали обычными способами. Ход процесса контролировали спектрофотометрически по изменению поглощения реакционных смесей, помещенных в термостатируемые кюветы спектрофотометра СФ-26, при значительном избытке нуклеофила по сравнению с субстратом. Константы скорости второго порядка рассчитывали обычными методами с учетом стехиометрии исследуемых реакций.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику реакцій триетиламіні-N-оксиду з рядом вініламонієвих солей $Z-CH=CRN^+(CH_3)_3 \cdot NaI$ в ацетонітрилі при 25–55 °C. Проведено кількісну оцінку впливу структури активуючої групи Z та метильного замісника R в α-положенні до відхідної групи на швидкість проходження зазначених процесів. На підставі отриманих даних зроблено висновок про

реалізацію механізму приєднання-елімінування в обмінних процесах за участю триалкілвініламонієвих солей.

SUMMARY. The kinetics of reactions of a series of vinylammonium salts $Z-CH=CRN^+(CH_3)_3 \cdot Hal^-$ with triethylamino-N-oxide in acetonitrile at 25—55 °C have been studied. Quantitative evaluation of the effect of activating Z and methylgroups R in α -position of leaving group on the rate of the process has been made. Based on results of kinetics these processes have been found to be proceed by mechanism addition-substitution for exchange processes with participation of trialkylvinylammonium salts.

1. Кравченко В.В., Луцюк А.Ф., Попов А.Ф., Котенко А.А. // Докл. НАН Украины. -2005. -№ 11. -С. 140—144.
2. Кравченко В.В. Дисс. ... докт. хим. наук, 1992.
3. Таблицы константы скорости и равновесия гетеролитических органических реакций / Под ред. В.А. Пальма. -М.: ВИНТИ, 1979. -Т. 1—5.
4. Власов В.М. // Успехи химии. -2006. -75, № 9. -С. 851—883.
5. Rappoport Z. // Adv. Phys. Org. Chem. -1969. -7, № 1. -Р. 1—114.
6. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. // Журн. орган. химии. -1988. -24, № 7. -С. 1480—1485.

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 14.09.2009

УДК 678.664:661.683

С.С. Іщенко, В.Д. Денисенко, Є.В. Лебедєв, В.Л. Будзінська, В.І. Штомпель, В.В. Мужев

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО КАРБАМІДОМ СИЛКАТУ НАТРІЮ ТА ІЗОЦІАНАТІВ

На основі модифікованого карбамідом силкату натрію та ізоціанатів розроблено органо-неорганічні композиції (ОНК) з підвищеними фізико-механічними характеристиками. Показано, що такі властивості композицій обумовлені особливостями формування структури неорганічної складової за рахунок протікання додаткових хімічних реакцій при модифікації силкату натрію карбамідом — виділення ціанату амонію, що викликає поліконденсацію силкату і приводить до збільшення молекулярної маси кремнійкисневих аніонів, які утворюють за рахунок електростатичної взаємодії з проміжними продуктами гідролізу карбаміду інтермолекулярні комплекси. В модифікованому карбамідом силкаті натрію отримано неорганічну складову, більш структуровану в порівнянні з немодифікованим, що визначило кінцеві властивості ОНК.

Важливою проблемою сучасного матеріалознавства є надання відомим полімерним матеріалам нового комплексу властивостей і пошук раціональних шляхів їх використання в різних галузях науки. Одним з ефективних методів створення органо-неорганічних композицій (ОНК) є проведення спільної полімеризації органічних олігомерів з неорганічними, такими як силкати, силікополіфосфати [1, 2]. Відомо, що властивості ОНК можна варіювати в широких межах за рахунок підбору органічної та неорганічної компонентів системи і умов проведення процесу полімеризації [1]. Одним із відомих прийомів регулювання властивостей силкатів лужних металів є введення до їх складу різних добавок-модифікаторів [3—5]. У залежності від природи дії модифікатора на силкат металу його відносять до того чи іншого типу добавок [4]. У своїй роботі ми зупинились на модифікації силкату натрію карбамідом з метою надання ОНК нових властивостей.

У даній роботі представлені результати по модифікації водного розчину силкату натрію (СН) карбамідом (КА) з метою отримання на основі модифікованого СН та ізоціанатів ОНК з підвищеними фізико-механічними властивостями.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження були: водний розчин СН, модифікований різною кількістю КА, ОНК на основі модифікованого СН та ізоціанатів, синтезованих при співвідношеннях органічної складової до неорганічної 60:40 мас.ч. відповідно.

Модифікування СН карбамідом проводили при кімнатній температурі (20 ± 3 °С) та постійному перемішуванні. При цьому використовувався СН з $m=2.95$ (m — силкатний модуль — відношення кількості г/моль SiO_2 до Na_2O) з відсотком вільної води 63 % мас. Досліджували системи на основі СН з різним вмістом КА, а саме 1, 2.5, 5, 10 і 15 % мас. Суміші СН+КА витримували за кімнатної температури не менше 15 діб, після чого одержували ОНК.

Синтез ОНК проводили наступним чином: в поліізоціанат (ПІЦ, % NCO-груп складав 29.5—30) додавали олігоетеруретан МДІ (отриманий взаємодією поліоксипропіленгліколю молекулярної маси 1052 з толуїлендіізоціанатом — суміш ізомерів 2,4 — 65 % і 2,6 — 35 %; мав 6 ± 0.5 % NCO-груп), змішували до однорідного стану і прибавляли заздалегідь підготовлений розчин 1—15 % мас. КА у водному розчині СН (ГОСТ 13078) при обертах механічної мішалки 500 об/хв. Через 30 с швидкість збільшували до 3000 об/хв.

Для аналізу хімічної будови систем СН, СН+КА використовували метод інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектри вихідного та модифікованого СН знімали на спектрометрі TENSOR 37 фірми BRUKER в області $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ при температурі (20 ± 3) °С. Зразки готували у вигляді таблеток з KBr.

Тонку структуру (на молекулярному рівні) вихідних сполук (СН і КА) та їх сумішей досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів із використанням дифрак-

тометра ДРОН-4-07, у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni -фільтром, за методом Дебая–Шеррера (на проходження первинного пучка рентгенівських променів через зразок). Експеримент проводили при температурі $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Реологічні властивості сумішей СН+КА вивчали за допомогою ротаційного віскозиметру Реотест 2.1. Використовувався циліндричний вимірювальний пристрій S/S1, співвідношення діаметрів циліндрів складало 0.98. Величину в'язкості вимірювали в інтервалі швидкостей зсуву $0.2\text{—}1.3 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$. Після завантаження суміші до циліндрів очікували певний час до досягнення зразком заданої температури дослід, після чого починали запис кривої течії з малих швидкостей зсуву і до граничних. При досягненні граничних значень швидкості зсуву запис кривої течії вели в зворотному напрямку [6]. По виміряному дотичному напруженню (τ_r) та заданому градієнту напруження на зріз (D_r) розраховували величину в'язкості:

$$\eta = (\tau_r/D_r) \cdot 0.1,$$

де η — динамічна в'язкість, $\text{Па}\cdot\text{с}$; τ_r — напруження зсуву, 10^{-1} Па ; D_r — градієнт напруження на зріз, c^{-1} .

Міцність та відносна деформація при стисканні ОНК визначались згідно з ГОСТ 4651, ударна в'язкість — згідно з ГОСТ 90382, адгезійна міцність — за ГОСТ 14760.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.

Кінцеві продукти сумішей КА з СН були досліджені методами ІЧ-спектроскопії. На рис. 1 наведені ІЧ-спектри вихідних сполук — КА (рис. 1, а, спектр 1) і СН (рис. 1, б, спектр 1). На ІЧ-спектрі КА чітко прописуються смуги, які згідно з літературними даними [7, 8] можна віднести таким чином: 3442 , 3347 та 3259 cm^{-1} — валентні коливання NH -груп різного ступеня зв'язаності (ця частина спектру не приведена), 1683 cm^{-1} — валентні коливання $\text{C}=\text{O}$ -груп, а смуги 1624 , 1600 cm^{-1} відповідають деформаційним коливанням NH_2 -груп та поглинанню смуги амід (II), смуга в області 1466 cm^{-1} характеризує валентні коливання $\text{C}-\text{N}$ -груп. Для СН (рис. 1, б, спектр 1) найбільш характерні такі смуги поглинання: область $3500\text{—}2500 \text{ cm}^{-1}$ відповідає коливанням OH -груп

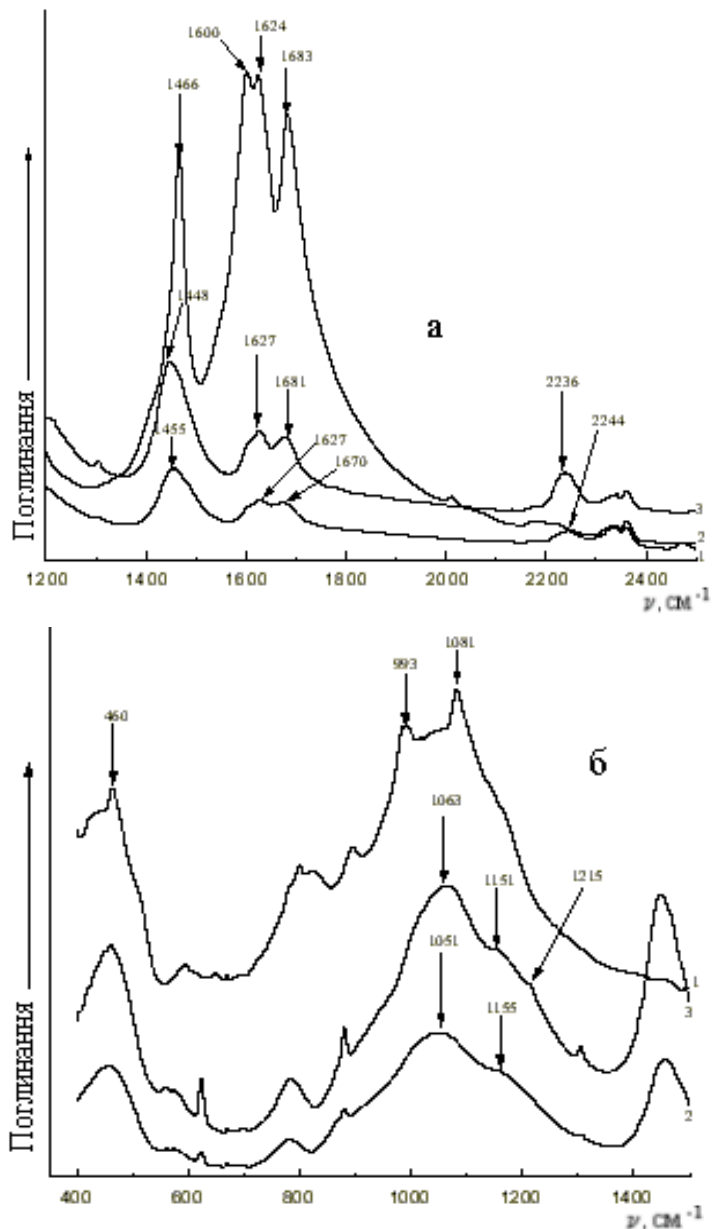
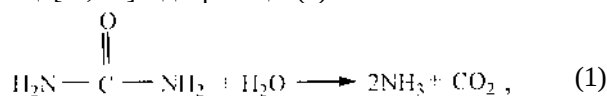


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних сполук СН, КА та їх сумішей в області поглинання $1200\text{—}2500 \text{ cm}^{-1}$ (а) та $400\text{—}1500 \text{ cm}^{-1}$ (б): 1 — КА (а), СН (б); 2 — СН+5 % мас. КА; 3 — СН+10 % мас. КА (а, б).

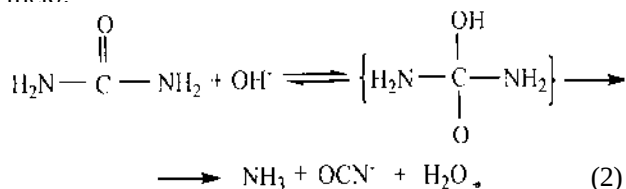
вільних і зв'язаних (ця частина спектру не приведена), інтенсивна широка смуга з піками 1081 , 993 cm^{-1} — валентним коливанням силікат-аніонів різної молекулярної маси, смуга 460 cm^{-1} — поглинання $\text{Si}-\text{O}$ -зв'язків у полімерному кремнійкисневому ланцюзі [3, 7, 9].

Якщо порівняти ІЧ-спектр модифікованого кар-

бамідом СН (рис. 1, а, спектр 2) з ІЧ-спектром КА (рис. 1, а, спектр 1), то спостерігаємо на ньому відсутність смуги поглинання 1600 см^{-1} , тобто зникають групи NH_2 , характерні для КА. Особливо слід відзначити появу нової смуги в сумішах СН+КА — 2244 см^{-1} (рис. 1, а, спектр 2) та 2236 см^{-1} (рис. 1, а, спектр 3). Згідно з літературними даними [7, 8], у цій області поглинає ціанат-йон. Важливо було пояснити механізм появи цієї смуги. Із літературних джерел відомо, що в залежності від рН середовища гідроліз КА проходить по-різному: в кислому середовищі [10, 11] йде реакція (1):



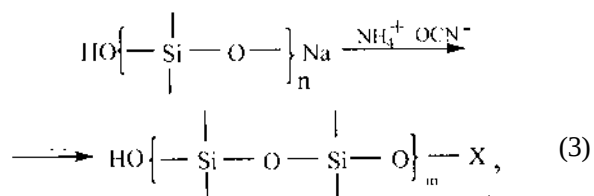
в лужному [12] гідроліз КА відбувається за реакцією:



За результатами ІЧ-спектроскопії можна зробити висновок, що в наших умовах гідроліз КА у середовищі СН проходить за реакцією (2) з утворенням аміаку і ціанат-йону.

Якщо порівнювати спектри 2 і 3 зі спектром 1 (рис. 1, б), то слід відзначити про зміни в області поглинання кремнійкисневих аніонів, а саме: піки 1081 і 993 см^{-1} (спектр 1) зміщуються в області 1155 см^{-1} (плече), 1051 см^{-1} (рис. 1, б, спектр 2) та 1215 , 1151 і 1063 см^{-1} (рис. 1, б, спектр 3). Це свідчить про ріст молекулярної маси кремнійкисневих аніонів у сумішах СН+КА з ростом концентрації КА в них.

Із аналізу отриманих результатів можна заключити, що механізм гелеутворення в системі СН+КА включає в себе взаємодію між ціанатним, амонійним йонами і СН, що викликає поліконденсацію СН з утворенням кремнійкисневих аніонів більшої молекулярної маси:



де X може бути H^+ або Na^+ .

Таким чином, можна стверджувати, що в нашому випадку в сумішах СН+КА відбуваються реакції (2), (3). При протіканні реакції (2) виділений ціанат амонію [12] викликає поліконденсацію СН (реакція (3)), що супроводжується ростом молекулярної маси кремнійкисневих аніонів, про що свідчать ІЧ-спектри (рис. 1, б, спектри 2, 3). Слід відзначити, що зі збільшенням концентрації КА (рис. 1, а, спектр 3) смуга 1466 см^{-1} (валентні коливання $\text{C}-\text{N}$ -групи) зміщується в більш короткохвильову область (1455 см^{-1} — 5 % КА, 1448 см^{-1} — 10 % КА (рис. 1, а, спектри 2, 3), що свідчить про зміну хімічного складу оточення навколо цієї групи. На цих спектрах також зміщується пік поглинання групи $\text{C}=\text{O}$ з 1683 (спектр 1) до 1670 см^{-1} (спектр 2). Зміни ІЧ-спектрів сумішей СН+КА в областях поглинання груп NH_2 , $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ можна пояснити, якщо взяти до уваги літературні дані [11] про те, що в лужному середовищі силікату натрію КА гідролізує з утворенням цілого ряду перехідних заряджених комплексів, які в нашому випадку можуть взаємодіяти з кремнійкисневим каркасом конденсованого СН, утворюючи комплекси за рахунок електростатичних сил [13].

За даними ширококутової рентгенографії (рис. 2), вихідні компоненти сумішей (КА і СН) мають протилежний характер розміщення молекулярних ланцюгів при їх трансляції у просторі. Так, карбамід як низькомолекулярна сполука характеризується дальнім трансляційним упорядкуванням фрагментів її молекулярних ланцюгів зі 100 %-м рівнем кристалічності. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі КА значної кількості дискретних дифракційних максимумів відносно малої кутової напівширини та відсутність уявного аморфного гало. Оцінка ефективного розміру кристалітів L , проведена за методом Шеррера [14]:

$$L = 0.9\lambda(\beta\cos\theta_{\max})^{-1},$$

де λ — довжина хвилі характеристичного випромінювання анода рентгенівської трубки (для CuK_α $\lambda=0.154\text{ нм}$); β — кутова напівширина (ширина на половині висоти) найбільш чітких дифракційних максимумів з кутовим положенням $2\theta_{\max}$ (для визначення використовували два найбільш чіткі дифракційні максимуми при $2\theta_{\max}=24.4^\circ$ і 32.1°), показала, що $L \approx 20\text{ нм}$. На відміну від КА, СН характеризується ближнім порядком при трансляції у просторі фрагментів його молекулярних ланцюгів. Про це свідчить прояв на рентгенівській дифрактограмі СН (крива 2) одного дифрак-

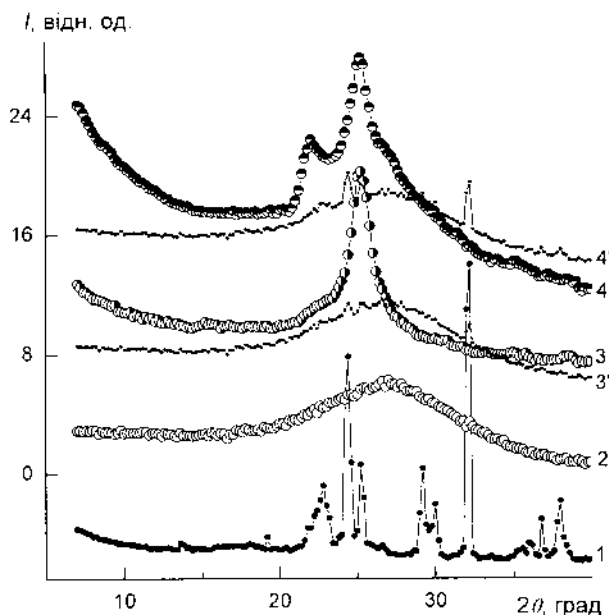


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські експериментальні (1—4) та розраховані (3', 4') дифрактограми зразків КА (1), СН (2) та їх сумішей, що містять 5 % мас. (3, 3') або 15 % мас. (4, 4') КА.

ційного максимуму дифузного типу (аморфного гало) при $2\theta_{max} \approx 26.9^\circ$. Оскільки агрегатний стан СН — тверде тіло, можна зробити висновок, що така рентгенівська дифрактограма характерна для полімеру (олігомеру) лінійної будови. Величина ближнього періоду d чергування у просторі фрагментів молекулярних ланцюгів СН, згідно із рівнянням Брегга [14]:

$$d = \lambda(2\sin\theta_{max})^{-1},$$

становить 0.33 нм.

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм сумішей СН з 5 або 15 % мас. КА встановлено, що незалежно від вмісту КА у сумішах останнім притаманна аморфно-кристалічна структура. Про що свідчить прояв на фоні уявного аморфного гало при $2\theta_{max} \sim 25^\circ$, при 5 % мас. КА, двох основних дифракційних максимумів дискретного типу — маловиразного ($2\theta_{max} \approx 22.0^\circ$) і чіткого максимуму при $2\theta_{max} = 25.1^\circ$ (рис. 2, крива 3), а при 15 % мас. КА — трьох дискретних дифракційних максимумів — двох чітких ($2\theta_{max} \approx 22.0^\circ$ і 25.1°) і одного маловиразного ($2\theta_{max} \approx 27.2^\circ$), які характеризують існування дальнього порядку при трансляції у просторі певної частки макромолекулярних ланцюгів. Як видно із порівняння рентгенівських дифрактограм сумішей, збільшен-

ня вмісту КА у їхньому складі сприяє зростанню досконалості їх кристалічної структури, яка суттєво відрізняється від структури чистого КА. Це знаходить прояв і при проведенні оцінки відносного рівня кристалічності $X_{кр}$ сумішей СН і КА із використанням співвідношення:

$$X_{кр} = Q_{кр}(Q_{кр} + Q_{ам})^{-1} \cdot 100,$$

де $Q_{кр}$ і $Q_{ам}$ — площі під "кристалічною" і "аморфною" частинами дифрактограми в спільному інтервалі кутів ($2\theta_1$ — $2\theta_2$), який включає основну дифракційну картину для обох сумішей. Встановлено, що зі зростанням вмісту КА від 5 до 15 % мас. величина $X_{кр}$ збільшується із 46 до 57 %. Однак ефективний розмір кристалітів у об'ємі обох сумішей є практично однаковим ($L \approx 6.0$ нм).

Із співставлення експериментальних рентгенівських дифрактограм сумішей (рис. 2, криві 3, 4) з розрахованими дифрактограмами цих сумішей за принципом адитивних вкладів їх компонентів (СН і КА) у дифракційну картину (криві 3', 4'), тобто при відсутності взаємодії між компонентами цих сумішей, розрахунок яких проводили із співвідношення:

$$I_{ад} = w_1 I_1 + w_2 I_2,$$

де w_1 , w_2 та I_1 , I_2 — масова частка і експериментальне значення ширококутового розсіювання рентгенівських променів СН і КА відповідно, витікає, що вони суттєво відрізняються. Така різниця в дифрактограмах вихідних сполук і їх сумішей може бути пояснена тим, що при протіканні реакції (2) утворюється нова речовина — ціанат амонію, який викликає поліконденсацію СН, а кремнійкисневий каркас конденсованого СН з продуктами гідролізу КА може утворювати інтермолекулярні комплекси за рахунок електростатичної взаємодії між компонентами суміші [13, 14].

Для проведення реологічних досліджень двокомпонентні суміші (СН+КА) готували розчиненням КА у водному розчині СН. Готували розчини КА в СН з консистенцією 5 і 10 % мас. ОНК синтезують, частіше за все, в інтервалі від 15 до 30 $^\circ\text{C}$, тому і реологічні дослідження проведені в цьому інтервалі температур. Після витримки до 15 діб суміш доводили до температури дослідів в термостаті приладу. Результати реологічних досліджень наведені на рис. 3, а, б, при температурах 15 (а) і 25 $^\circ\text{C}$ (б).

Відомо [3, 4], що в розчині СН має місце широкий діапазон розмірів кремнійкисневих аніонів

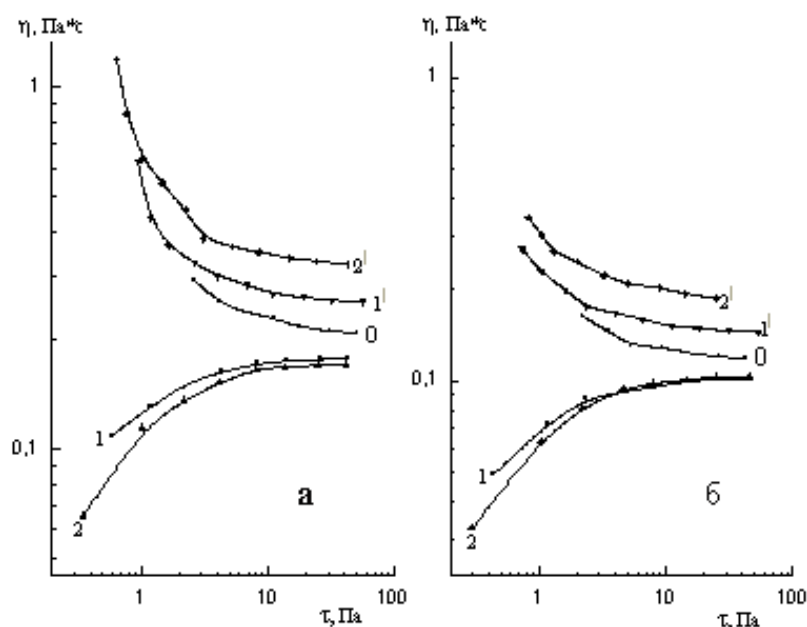


Рис. 3. Залежність в'язкості від напруження зсуву за температур 15 (а) та 25 °С (б): 0 — вихідний СН; 1 — СН+5 % мас. КА; 2 — СН+10 % мас. КА — свіжі розчини та розчини, витримані більше 15 діб (1', 2').

і це визначає специфічні колоїдно-хімічні властивості водних розчинів силікатів. У СН проявляється максимальна ньютонівська в'язкість в залежності від температури (рис. 3, крива 0). Введення КА до СН різної концентрації (криві 1, 2 — розчини до 15 діб) різко зменшує початкову ефективну в'язкість в області течії композиції з незруйнованою структурою. Це явище можна пояснити ефектом пептизації водного СН, тобто під дією карбаміду виникає розпад зіплених колоїдних часточок кремнійсилікатних аніонів на часточки менших розмірів. В області течії сумішей з повністю зруйнованою структурою їх мінімальні в'язкості практично співпадають. Слід відзначити, що вони зменшуються при підвищенні температури і проявляють відсутність залежності характеру течії від кількості КА в представленому концентраційному ряді.

Суміші СН+КА, витримані при кімнатній температурі (більше 15 діб), мають зовсім інші залежності в'язкості від напруження зсуву. На рис. 3, а, б (криві 1', 2') показані характерні криві залежностей в'язкості від напруження зсуву при заданих температурах дослідів. По характеру кривих залежностей в'язкості від напруження зсуву можна зробити висновок, що суміші СН+КА після тривалої витримки виявляють схожу з СН структур-

ну в'язкість, тобто із збільшенням напруження зсуву в'язкість зменшується [15]. Загалом на кривих можемо відмітити три області течії в досліджених сумішах — максимальної ньютонівської в'язкості, яка відповідає течії суміші з незруйнованою структурою (η_0); мінімальної ньютонівської в'язкості, яка відповідає течії суміші з повністю зруйнованою структурою ($\eta_{\min}$) і проміжна область з перемінною в'язкістю ($\eta_{\text{еф}}$). Криві 1', 2' на рис. 3, а, б свідчать, що збільшення в'язкості сумішей має концентраційний характер, тобто із зростанням кількості КА в СН збільшується величина в'язкості кінцевого продукту реакції. Це можна пояснити таким чином: по-перше, з часом КА в розчині СН піддається гідролізу — утворюється ціанат амонію (реакція (2)), який викликає поліконденсацію СН, що проявляється в збільшенні високомолекулярних форм

кремнійкисневих аніонів (реакція (3)) і в різкому рості в'язкості сумішей; по-друге, можуть утворюватися комплекси за рахунок електростатичної взаємодії між проміжними продуктами гідролізу КА (реакція (2)) та кремнійкисневим каркасом конденсованого СН, що корелює з результатами ширококутової рентгенографії.

Вивчені процеси, які протікають при модифікації силікату натрію КА, повинні проявитися на властивостях ОНК, отриманих на основі модифікованого карбамідом СН та ізоціанатів. З метою покращення технологічності застосування ОНК та одержання оптимальних фізико-механічних показників при виготовленні зразків ОНК була застосована суміш ізоціанатів (ПІЦ+МДІ). У таблиці наведені результати фізико-механічних випробувань стужавілих ОНК.

Як видно із таблиці, всі фізико-механічні показники композицій на основі модифікованого КА силікату натрію та ізоціанатів вищі в порівнянні з немодифікованим СН.

Підвищення фізико-механічних показників ОНК на основі модифікованого карбамідом СН і ізоціанатів обумовлене особливостями формування структури неорганічної складової за рахунок протікання додаткових хімічних реакцій при модифікації СН карбамідом — утворення ціанату

Характеристики стужавілих ОНК

ПЦ	МДІ	СН	КА	σ, МПа	ε, %	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Адгезія до бетону, МПа
мас.ч							
100	40	100	—	35	29	3.0	3.9
100	40	99	1.0	47	38	3.9	4.5
100	40	97.5	2.5	52	44	4.5	4.6
100	40	95	5.0	57	44	4.8	4.7

П р и м і т к и. σ — Міцність при стисканні, ε — відносне подовження при стисканні.

амонію, який викликає поліконденсацію СН, що приводить до збільшення молекулярної маси кремнійкисневих аніонів, які утворюють за рахунок електростатичної взаємодії з проміжними продуктами гідролізу КА інтермолекулярні комплекси. В суміші СН+КА отримано неорганічну складову, більш структуровану в порівнянні з немодифікованою, що визначило кінцеві властивості ОНК з ізоціанатами.

РЕЗЮМЕ. На основе модифицированного карбамидом силиката натрия и изоцианатов разработаны органо-неорганические композиции с высокими физико-механическими характеристиками. Показано, что такие свойства композитов обусловлены особенностями формирования структуры неорганической составляющей вследствие протекания дополнительных химических реакций при модификации силиката натрия карбамидом — выделения цианата аммония, вызывающего поликонденсацию жидкого стекла, что приводит к увеличению молекулярной массы кремнийкислородных анионов, которые образуют за счет электростатического взаимодействия с побочными продуктами гидролиза карбамида интермолекулярные комплексы. В модифицированном карбамидом силикате натрия получена неорганическая составляющая, более структурированная в сравнении с немодифицированным, что определило конечные свойства ОНК.

SUMMARY. Organic-inorganic composites (OIC) with high physical-mechanical properties based on isocy-

anates and sodium silicate modified with carbamide were developed. It was revealed that such properties improvement was caused by the peculiarities of the structure development owing to chemical interactions between sodium silicate and carbamide resulting in ammonium cyanate. The last induces polycondensation of the liquid glass that leads to the increasing of the molecular weight of silicon-oxygen anions formed. Further, formation of intermolecular complexes takes place due to electrostatic interactions between Si-O-anions and by-products of carbamide hydrolysis. Inorganic component of modified sodium silicate is more structured comparing to original unmodified silicate that is the main reason of the improvement in final properties of the obtained OIC.

1. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б. // Композиц. полимер. материалы. -1999. -**21**, № 1. -С. 3—12.
2. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Будзінська В.Л. // Вопросы химии и хим. технол. -2002. -**3**. -С. 80—86.
3. Айлер Р. Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982.
4. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. -СПб.: Стройиздат, 1996.
5. Кудина Е.Ф., Лисовский В.В. // Журн. прикл. химии. -1994. -**67**, вып. 3. -С. 483—486.
6. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / Под ред. В.Г. Куличихина. -М.: Колос, 2003.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // Высокомолекуляр. соединения. -1996. -**38**, № 5. -С. 786—791.
10. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. -М.: Химия, 1969.
11. Nasr-El-Din H.A., Taylor K.C. // J. Petroleum Science and Engineering. -2005. -**48**. -Р. 141—160.
12. Lynn K.R. // J. Phys. Chem. -1965. -**69**. -Р. 687—689.
13. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1979. -**21**, № 2. -С. 243—281.
14. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. -М.: Физматгиз, 1961.
15. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. - М.: Химия, 1977.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 28.10.2009

УДК 541(64+183):544.723.3

В.Н. Чорная, Т.Т. Тодосийчук, Г.Я. Менжерес

КИНЕТИКА АДсорбЦИИ И ДЕСорбЦИИ В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

По результатам адсорбционных исследований для бинарных и тройных растворов полибутилметакрилата (ПБМА) и триацетата целлюлозы (ТАЦ) – полимеров с близкой полярностью, но различной термодинамической гибкостью, рассчитаны теплота адсорбции и доля связанных сегментов, определяющие кинетику формирования адсорбционного слоя, в зависимости от концентрации полимера и соотношения адсорбент—раствор. Показано, что процессы десорбции в бинарных и тройных растворах существенно зависят от гибкости полимерных цепей, концентрации полимеров в исходных растворах и количества адсорбента: скорость и степень десорбции возрастают с ростом концентрации растворов и уменьшаются при увеличении количества адсорбента. Установлена антибатная зависимость между степенью десорбции и долей связанных сегментов, а также с теплотой адсорбции.

ВВЕДЕНИЕ. Исследование процессов адсорбции и десорбции макромолекул на границе раздела твердое тело—жидкость представляет большой интерес с практической точки зрения. Знание закономерностей этих явлений позволяет целенаправленно регулировать процесс очистки (разделения, сепарации) полимерных смесей [1, 2], осуществлять разного рода модификации полимеров с целью изменения их адгезионных свойств [3], влиять на совместимость компонентов полимерных смесей [4].

Вместе с тем работы в этой области немногочисленны. В литературе практически отсутствуют данные по изучению кинетики десорбции для растворов смесей полимеров. В частности, нет работ о зависимости этих процессов от термодинамической гибкости полимерных цепей и количества твердой фазы в адсорбционной системе. В то же время с целью улучшения механических, адгезионных и вязкоупругих характеристик полимерных материалов на основе жесткоцепных полимеров производится их модификация путем введения гибкоцепных компонентов [5—7]. Кроме того, изменением количества адсорбента (A , мг) по отношению к объему раствора (V , мл) можно регулировать процессы стабилизации и флокуляции коллоидных дисперсий полимерными смесями [8, 9].

В связи с этим настоящая работа, посвященная анализу адсорбционно—десорбционных процессов в растворах смесей полимеров, является актуальной как с научной, так и практической точек зрения.

Цель работы — изучение влияния соотношения адсорбент—раствор (A/V) на кинетику форми-

рования адсорбционного слоя и на процессы десорбции для растворов смесей полимеров, отличающихся гибкостью цепей. Установление взаимосвязи между адсорбционными характеристиками и процессами десорбции в таких системах позволит получить информацию о прочности связи каждого компонента смеси с поверхностью адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования были бинарные растворы ПБМА ($M_w=2.7 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=3.28$) и ТАЦ ($M_w=1.3 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=1.15$), а также растворы их смесей в метилхлориде (CH_2Cl_2). Оба полимера имеют одни и те же адсорбционно-активные карбонильные группы ($C=O$), обеспечивающие практически одинаковое их сродство к поверхности использованного адсорбента. При этом исследуемые полимеры отличаются параметрами их термодинамической гибкости (жесткости) σ . Для гибкоцепного ПБМА $\sigma=2.1$, для жесткоцепного ТАЦ $\sigma=6.0$ [10].

Выполненные нами ранее исследования адсорбции и десорбции в бинарных и тройных растворах этих полимеров [11, 12] показали, что гибкость полимерных цепей существенно сказывается на их адсорбционной активности, особенно для растворов смесей полимеров.

В качестве образцов при изучении десорбции использовали гели аэросила с адсорбированными ПБМА и ТАЦ, полученные после проведения адсорбционно-кинетических экспериментов для растворов разных концентраций при разном количестве адсорбента в системе A/V (10, 20, 40 мг/мл) [13, 14]. Были изучены гели адсорбента после адсорбции из бинарных растворов при трех концен-

трациях (0.075, 0.3 и 0.6 г/100 мл) и из тройных растворов при равном соотношении компонентов ТАЦ : ПБМА = 1:1 (система I — 0.075:0.075; система II — 0.3:0.3 и система III — 0.6:0.6 г/100 мл). Исследованные концентрации включают разбавленные ($c < c^*$) и полуразбавленные ($c \geq c^*$) области [14] (c^* — концентрация перекрывания макромолекулярных клубков).

Исследование кинетики десорбции проводили на образцах гелей адсорбента, высушенных после адсорбции, при добавлении в ампулы с образцами чистого метилхлорида с сохранением соотношений адсорбент/раствор (A/V) 10, 20 и 40 мг/мл в том же временном интервале, что и при изучении кинетики адсорбции [13, 14]. После установленного времени десорбции (5, 10—600 мин) ампулы вскрывали и по изменению концентрации растворов оценивали степень десорбции (α , %). Методика определения концентрации описана в работе [13].

Изменение структуры адсорбционного слоя в процессе адсорбции оценивали по доле связанных сегментов p , которую определяли по методике [15], на образцах гелей аэросила с адсорбированными полимерами (после центрифугирования) [14].

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометрах Necsus-477 с Фурье-преобразованием фирмы Nikonet (США) и Specord IR-75 фирмы Carl-Zeiss (Германия). Для подтверждения воспроизводимости результатов для каждой концентрации проводили по три измерения. Погрешность измерения концентрации, величин Q и p составляла не более $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Современные представления о процессах установления адсорбционного равновесия, которые следуют из кинетических исследований [16], основываются на том, что на начальных стадиях адсорбции полимерные цепи мгновенно диффундируют из раствора на поверхность адсорбента с целью занять свободные активные центры. Затем происходит более медленный процесс формирования структуры адсорбционного слоя путем проникновения полимерных цепей через уже сформированный слой [16].

Более подробную информацию о процессе заполнения поверхности адсорбента на начальном этапе и об изменении во времени конформации адсорбированных макромолекул можно получить, исследуя кинетику изменения доли связанных сегментов p .

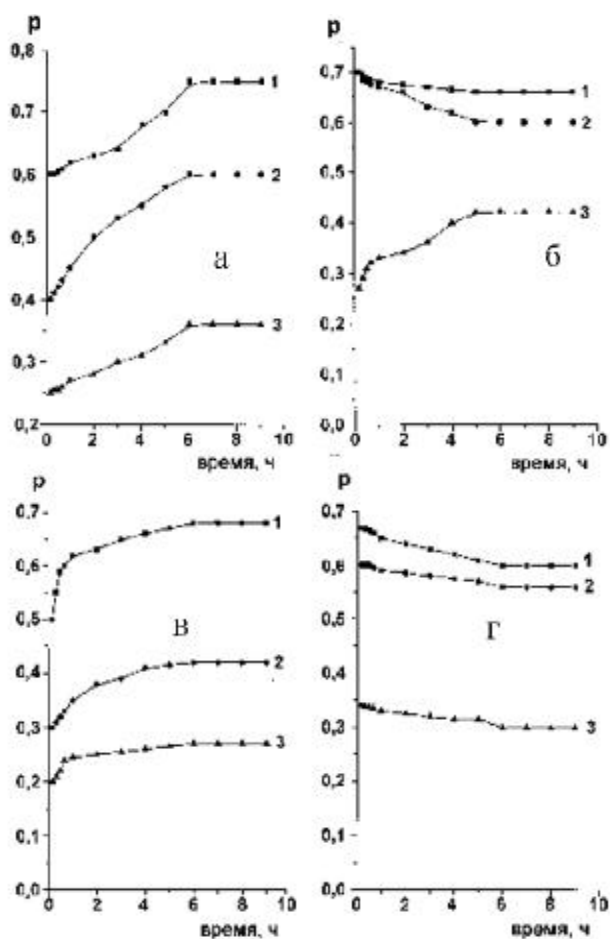


Рис. 1. Зависимости доли связанных сегментов ПБМА (а, б) и ТАЦ (б, г) от времени для бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов при концентрациях 0.075 (1); 0.3 (2); 0.6 г/100 мл (3) и соотношении A/V 10 мг/мл.

На рис. 1, а–г представлены зависимости доли связанных сегментов ПБМА (а, б) и ТАЦ (б, г) от времени при адсорбции для бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов и концентрации 0.075 (1), 0.3 (2) и 0.6 г/100 мл (3) и соотношении $A/V = 10$ мг/мл. Такие же зависимости были получены нами и при соотношениях A/V 20 и 40 мг/мл [14]. Приведенные данные свидетельствуют о том, что для всех концентраций как ПБМА, так и ТАЦ при данном соотношении адсорбент—раствор в процессе установления адсорбционного равновесия конформации адсорбированных макромолекул существенно изменяются.

Для разбавленных ($c < c^*$) бинарных и тройных растворов значение доли связанных сегментов p жесткоцепного ТАЦ и гибкоцепного ПБМА

находятся в пределах 0.7—0.9, что характерно для плоских конформаций.

При повышении концентрации до $c \geq c^*$ наблюдается существенное уменьшение доли связанных сегментов до $p = 0.3$ —0.2 (рис. 1, кривая 3), что свидетельствует о незначительном числе контактов адсорбированных макромолекул с поверхностью, когда адсорбционный слой формируется из макромолекул и макромолекулярных кластеров [4].

При этом на формирование адсорбционного слоя в процессе установления равновесия существенное влияние оказывает гибкость полимерной цепи. Для гибкоцепного ПБМА как для бинарных (рис. 1, а, б), так и тройных растворов (рис. 1, в, г) значение p незначительно увеличивается во времени, что свидетельствует о росте числа контактов сегмент—поверхность на одну цепь и формировании более развернутых конформаций. В случае жесткоцепного ТАЦ для разбавленных и полуразбавленных растворов (кривые 1, 2 — для бинарных, 1, 3 — для тройных растворов) в процессе установления адсорбционного равновесия доля связанных сегментов p уменьшается, что связано с сокращением числа связей сегмент—поверхность.

Хорошо известно [8, 11, 12], что количество адсорбента в системе (эффект A/V) существенно влияет на изменение адсорбционно-десорбционных параметров (теплоту адсорбции, долю связанных сегментов, степень десорбции).

На рис. 2 представлены зависимости равновесных значений доли связанных сегментов ($t = 600$ мин) от соотношения адсорбент—раствор. Как видно, с увеличением количества адсорбента, а, следовательно, и с ростом числа адсорбционно-активных центров значение доли связанных сегментов при всех исследованных концентрациях несколько увеличивается как для жесткоцепного, так и для гибкоцепного компонента, что связано с образованием дополнительного числа связей сегмент—поверхность [17].

Максимальное значение доли связанных сегментов ($p = 0.9$) имеет ПБМА при адсорбции из бинарных разбавленных растворов и наибольшем отношении A/V (40 мг/мл), что объясняется значительной гибкостью его полимерных цепей.

Для тройных растворов доля связанных сегментов ПБМА с ростом концентрации и содержания адсорбента значительно меньше ($p = 0.4$ —0.25) (рис. 2, в, кривые 2, 3), как результат его адсорбции в более свернутых конформациях по срав-

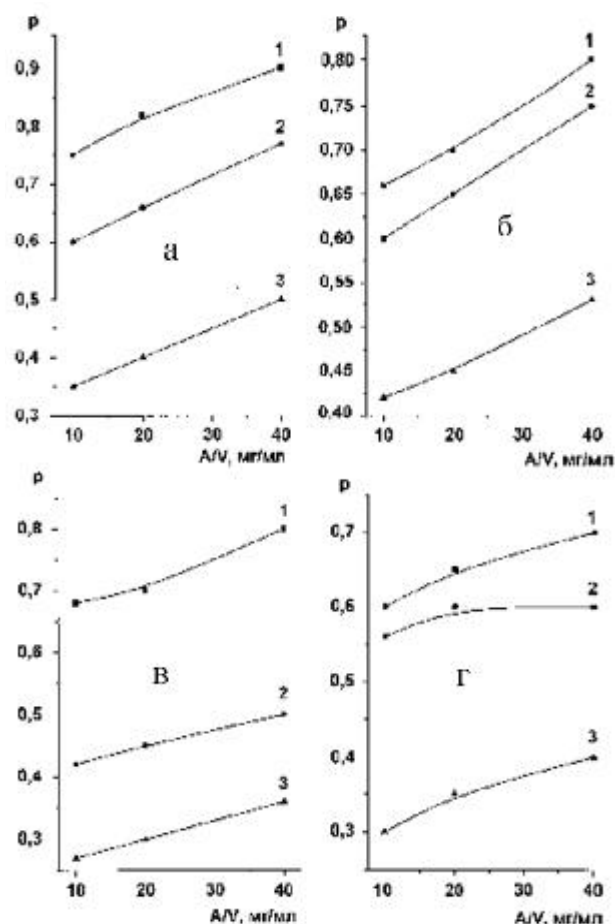


Рис. 2. Зависимости доли связанных сегментов ПБМА (а, в) и ТАЦ (б, г) от соотношения адсорбент/раствор для бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов при концентрациях 0.075 (1), 0.3 (2) и 0.6 г/100 мл (3).

нению с ТАЦ ($p = 0.6$ и 0.3) (рис. 2, г, кривые 2, 3), который из таких растворов адсорбируется в плоских развернутых конформациях. При установлении адсорбционного равновесия в смеси адсорбированные макромолекулы гибкоцепного полимера претерпевают большее число конформационных превращений по сравнению с макромолекулами жесткоцепного.

Как видно из рис. 2, с ростом содержания адсорбента при всех концентрациях ПБМА и ТАЦ как для бинарных, так и для тройных растворов доля связанных с поверхностью адсорбента сегментов увеличивается, что обусловлено ростом числа адсорбционных центров.

О прочности связей между адсорбированными макромолекулами и адсорбентом как для би-

нарных, так и для тройных растворов позволяют судить процессы десорбции полимеров, свидетельствующие об обратимости или необратимости адсорбции.

Анализ литературных данных [18, 19] показывает, что процессы десорбции существенно зависят от концентрации растворов. Если для разбавленных растворов десорбция протекает медленно или вообще не наблюдается, то для полуразбавленных она происходит быстро и часто до конца, что объясняется различной прочностью адсорбционных связей, формирующихся при адсорбции из разбавленных и более концентрированных растворов, и обусловлено различными конформациями адсорбированных макромолекул при $c < c^*$ и $c \geq c^*$.

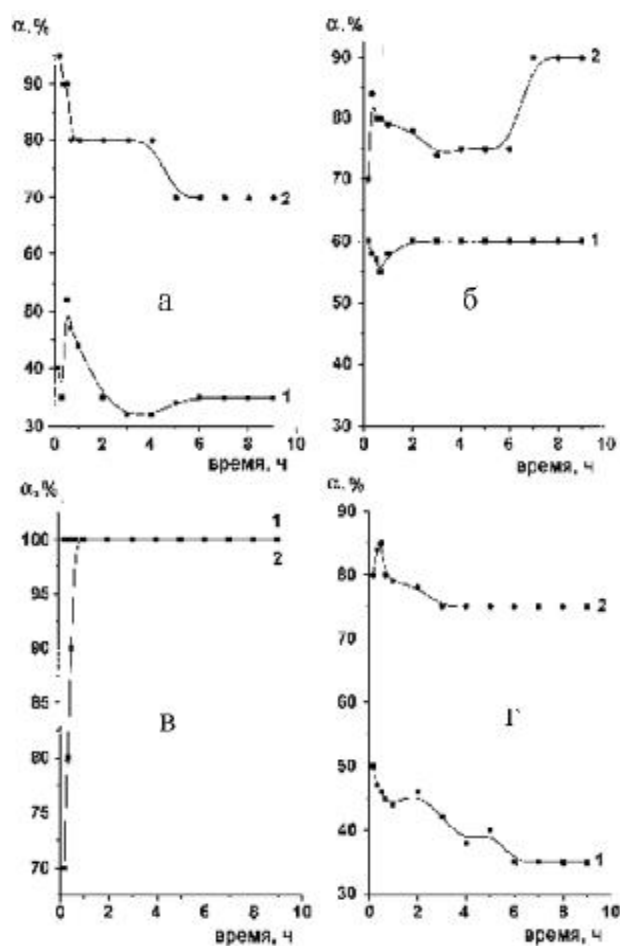


Рис. 3. Кинетические зависимости степени десорбции ПБМА (а, в) и ТАЦ (б, г) для бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов при концентрациях 0.3 (1), 0.6 г/100 мл (2) ($A/V = 10$ мг/мл).

На рис. 3 представлены кинетические зависимости степени десорбции ПБМА (а, в) и ТАЦ (б, г) для бинарных (а, б) и тройных (в, г) полуразбавленных растворов при соотношении A/V 10 мг/мл. Такие же зависимости (α , % от времени) были получены нами для отношений A/V 20 и 40 мг/мл и приведены в работе [14]. Представленные в настоящей работе результаты по десорбции из разбавленных растворов хорошо согласуются с полученными ранее данными о ее необратимости для таких растворов [14].

Как видно из рис. 3, при наименьшей из исследованных концентраций для бинарных и тройных растворов (0.075 г/100 мл, $c < c^*$) десорбция не наблюдается, поскольку при адсорбции из таких растворов в адсорбционных слоях реализуются их максимально плоские (развернутые) конформации с наибольшим числом контактов сегмент—поверхность, что хорошо согласуется с данными по доле связанных сегментов — для этой концентрации получены наибольшие значения p (0.8—0.9) (рис. 1).

В случае более концентрированных бинарных растворов (0.3 и 0.6 г/100 мл) наблюдается немонотонная зависимость степени десорбции от времени (кривые с минимумом и максимумом) (рис. 3), свидетельствующая об обратимости процессов адсорбция–десорбция. При этом для ТАЦ и ПБМА при данных концентрациях характер десорбции существенно отличается. Так, в случае бинарных растворов при концентрациях $c = 0.3$ г/100 мл и отношении A/V 10 мг/мл десорбция ПБМА меньше (рис. 3, а), чем ТАЦ (рис. 3, б). При больших концентрациях ($c = 0.6$ г/100 мл) степень десорбции обоих компонентов увеличивается. Такой характер десорбции можно объяснить, учитывая процессы структурообразования в этих растворах [13] и адсорбцию образованных структур.

Следует отметить, что концентрации исследуемых растворов ПБМА ($c = 0.3$ и 0.6 г/100 мл) меньше $c^*_{\text{ПБМА}}$ (1.5 г/100 мл) [13]. Однако уже в таких растворах образуются молекулярные кластеры, которые переходят на твердую поверхность, наряду с отдельными макромолекулами, в отличие от очень разбавленных растворов ($c = 0.075$ г/100 мл), из которых макромолекулы адсорбируются в развернутых, плоских конформациях. Поэтому для этих концентраций доля связанных с поверхностью адсорбента сегментов p существенно уменьшается (рис. 1, а, кривые 2, 3) и при десорбции в первую очередь удаляются слабо свя-

занные с поверхностью молекулярные кластеры.

При дальнейшем росте концентрации растворов до c^* увеличивается степень сжатия макромолекул [8] и число кластеров и уменьшается количество макромолекул, адсорбированных в развернутых конформациях. В этом случае образуется еще меньше контактов сегментов с поверхностью адсорбента (рис. 1, а, кривая 3), вследствие чего при повышении концентрации раствора увеличивается степень десорбции ПБМА. Кроме того, с возрастанием концентрации раствора до c^* , как было показано в наших работах [20, 21], увеличивается адсорбция низкомолекулярных фракций, которые и десорбируются в первую очередь, что также приводит к увеличению степени десорбции с повышением концентрации бинарных растворов ПБМА. Аналогичные процессы происходят и в тройных системах.

Растворы ТАЦ при концентрациях $c = 0.3$ и 0.6 г/100 мл — это полуразбавленные растворы, так как $c^*_{\text{ТАЦ}} = 0.2$ г/100 мл [11]. Для ТАЦ, как жесткоцепного полимера, характерны интенсивные процессы кластерообразования [22, 23] и увеличение жесткости цепей вследствие внутри- и межмолекулярных взаимодействий [24], в частности, при $c > c^*$. В результате адсорбированные макромолекулярные кластеры жесткоцепного ТАЦ имеют меньшее число связей с поверхностью, что согласуется с данными $r_{\text{ТАЦ}}$ (рис. 4, б, кривые 2, 3) и это приводит к их значительной десорбции при соотношении $A/V = 10$ мг/мл и $c > c^*$.

Количество твердой фазы в системе и, соответственно, число адсорбционно-активных центров на поверхности адсорбента играют важную роль в динамическом процессе адсорбция–десорбция полимеров [1, 25]. Как видно из рис. 4, а, б между количеством адсорбента и степенью десорбции найдена обратная зависимость: для обоих полимеров максимальная десорбция наблюдается при минимальном соотношении A/V , минимальная — при наибольшем из исследованных соотношений A/V (40 мг/мл). В работах [1, 25] показано, что при наличии свободной поверхности адсорбента после этапа предварительной десорбции наблюдается дальнейшая повторная адсорбция (ре)адсорбция. Как следствие, окончательный процесс десорбции адсорбированных макромолекул включает также и процессы (ре)адсорбции, что и объясняет минимальные степени десорбции из бинарных растворов обоих полимеров при наибольшем из исследованных соот-

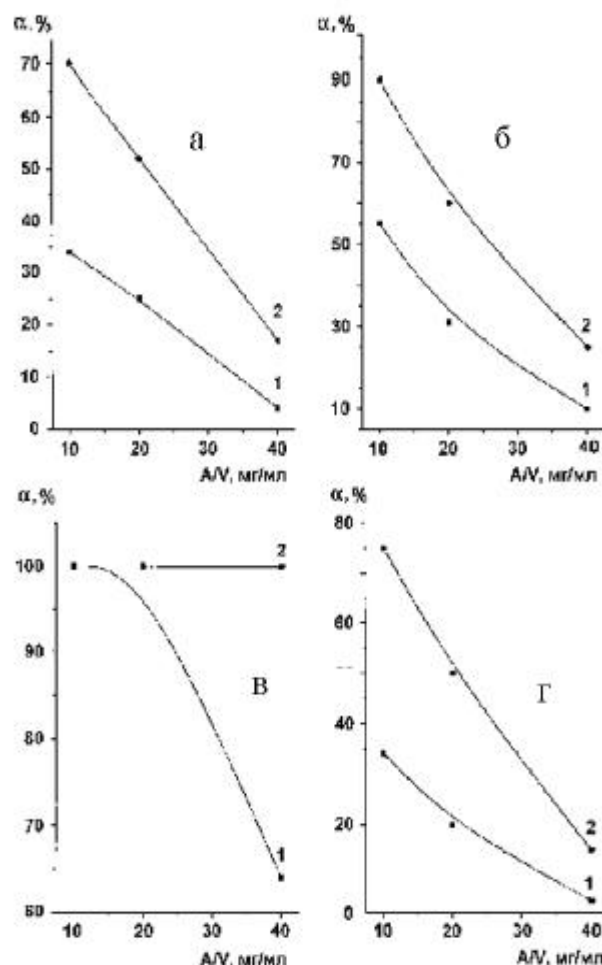


Рис. 4. Зависимости степени десорбции ПБМА (а, б) и ТАЦ (в, г) для бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов от соотношения адсорбент/раствор для концентраций 0.3 (1) и 0.6 г/100 мл (2).

ношений адсорбент—раствор (40 мг/мл).

Интересными и новыми являются результаты изучения десорбции для системы ПБМА—ТАЦ— CH_2Cl_2 —аэросил при разных соотношениях A/V (рис. 4, в, г).

Ранее [12, 14] нами при исследовании кинетики адсорбции для этой системы было установлено, что преимущественно адсорбируется ТАЦ, адсорбция которого, как жесткоцепного полимера, в термодинамическом отношении более благоприятна, поскольку в результате ограничения подвижности при адсорбции жесткие цепи теряют намного меньше энтропии, чем гибкие [13].

Для гибкоцепного ПБМА способность к десорбции проявляется в большей степени. Дейст-

Изменение во времени степени десорбции (α , %), энергии адсорбционного взаимодействия (Q , кДж/моль) и теплоты адсорбции ($Q \cdot p$, кДж/моль) при трех соотношениях адсорбент/раствор (A/V) и трех концентрациях (c)

τ, мин	α	Q	Q·p	α	Q	Q·p	α	Q	Q·p
	c = 0.075 г/100 мл			c = 0.3 г/100 мл			c = 0.6 г/100 мл		
ПБМА (бинарные растворы)									
A/V =10 мг/мл									
10	0	25.0	15.0	40	24.5	9.8	95	24.0	6.0
600	0	24.3	18.2	35	23.8	14.3	70	23.5	8,5
A/V =20 мг/мл									
10	0	25.0	15.0	60	24.3	10.9	80	24.0	7.0
600	0	25.0	20.0	25	24.3	16.0	52	24.0	9.6
A/V =40 мг/мл									
10	0	26.0	18.2	1.5	24.8	12.5	25	24.2	7.5
600	0	26.0	23.4	2.5	24.8	18.6	17	24.2	12.1
ТАЦ (бинарные растворы)									
A/V = 10 мг/мл									
10	0	25.5	17.9	60	23.0	16.0	70	22.2	6.0
600	0	25.0	16.5	60	22.0	13.2	90	21.7	9.1
A/V = 20 мг/мл									
10	0	25.7	19.3	28	25.0	17.5	40	24.6	7.4
600	0	25.2	17.6	31	24.7	16.0	60	24.3	10.9
A/V = 40 мг/мл									
10	0	26.0	22.0	4	25.5	17.9	4.3	24.8	9.9
600	0	25.6	20.5	10	25.0	18.8	25	24.5	13.0
ПБМА (система ПБМА—ТАЦ—CH ₂ Cl ₂ —SiO ₂)									
A/V =10 мг/мл									
10	0	24.5	12.3	70	24.0	7.2	100	23.5	4.7
600	0	24.0	16.3	100	23.5	9.9	100	23.0	6.2
A/V =20 мг/мл									
10	0	24.7	14.8	100	23.7	8.3	100	24.0	4.8
600	0	24.5	16.4	100	23.0	10.3	100	23.0	6.9
A/V =40 мг/мл									
10	0	25.8	15.5	53	24.9	10	100	23.7	8.5
600	0	25.4	20.3	64	24.5	14.7	100	23.4	8.0
ТАЦ (система ПБМА—ТАЦ—CH ₂ Cl ₂ —SiO ₂)									
A/V =10 мг/мл									
10	0	24.5	16.4	50	24.0	14.4	80	23.5	8.0
600	0	24.0	14.4	35	23.5	13.2	75	23.0	7.0
A/V =20 мг/мл									
10	0	24.7	17.3	28	23.7	15.0	59	24.0	9.4
600	0	24.5	16.2	21	23.0	14.0	50	23.0	8.0
A/V =40 мг/мл									
10	0	25.8	19.4	15	24.9	16.2	2	23.7	10.2
600	0	25.4	17.8	7	24.5	14.7	15	23.4	8.9

вительно, при концентрации 0.6 г/100 мл для всех соотношений A/V и при концентрации 0.3 г/100 мл для двух соотношений A/V (10 и 20 мг/мл) наблюдается практически 100 %-я десорбция ПБМА. При повышении количества адсорбента в системе до 40 мг/мл при концентрации 0.3 г/100 мл (рис. 4, в) наблюдается неполная десорбция ПБМА (65 %).

Для смесей десорбция ТАЦ значительно меньше, чем для бинарных растворов (рис. 4, з), что объясняется влиянием второго полимерного компонента (ПБМА): гибкоцепной ПБМА, десорбируясь, как бы удерживает на поверхности ТАЦ ("пришпиливает" к поверхности [26]) (рис. 4, з, кривая 1).

Из представленных кинетических зависимостей (рис. 3, 4) следует, что процесс установления равновесия адсорбция–десорбция является достаточно медленным. Препятствием к десорбции выступает как конформационный фактор (в области разбавленных растворов), так и высокое сродство обоих полимеров к поверхности адсорбента, что подтверждается значениями энергии и теплоты адсорбционного взаимодействия (таблица) [13, 14].

Для объяснения полученных зависимостей десорбции, которая возможна лишь при разрыве всех адсорбционных связей [27], была использована теплота адсорбции с учетом доли сегментов (p), прямо связанных с активными центрами адсорбента.

Теплота адсорбции, как и в работе [28], была рассчитана по формуле:

$$Q_{\text{адс}} = p \cdot Q, \quad (1)$$

где $Q_{\text{адс}}$ — теплота адсорбции, кДж/моль; p — доля связанных сегментов; Q — энергия адсорбционного взаимодействия, кДж/моль.

Исследуемые полимеры (ПБМА, ТАЦ) характеризуются сильным сродством к поверхности адсорбента, что обусловлено образованием между кислородом эфирных групп полимеров

и свободными гидроксильными группами азросила прочных водородных связей, которые характеризуются значительной энергией — 24.5–25.5 кДж/моль.

В таблице приведены значения энергии адсорбционного взаимодействия, теплоты адсорбции, степени десорбции для трех концентраций полимеров и трех отношений A/V в начале и в конце адсорбционно-десорбционного эксперимента. Как видно, при всех соотношениях A/V в области разбавленных растворов (0.075 г/100 мл) наблюдаются максимальные значения теплоты адсорбции, что объясняется большой степенью связанности с поверхностью адсорбированных макромолекул. Вероятность разрыва всех адсорбционных связей для этой концентрации незначительна, поэтому десорбция не наблюдается ($\alpha = 0\%$).

С ростом концентрации (0.3 и 0.6 г/100 мл), когда конформации адсорбированных макромолекул характеризуются меньшим числом связей с поверхностью, вероятность отрыва адсорбированных цепей от поверхности увеличивается.

В то же время при повышении количества адсорбента процессы десорбции существенно замедляются в результате увеличения числа контактов макромолекул и макромолекулярных кластеров с твердой поверхностью.

ВЫВОДЫ. Анализ полученных данных четко показывает, что между степенью десорбции и теплотой адсорбции существует обратная зависимость: чем больше теплота адсорбции, тем меньше степень десорбции, как для бинарных, так и для тройных растворов.

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что процессы десорбции в бинарных и тройных растворах полимеров определяются в первую очередь гибкостью полимерных цепей, существенно зависят от количества адсорбента в системе и концентрации полимеров.

Для бинарных разбавленных растворов десорбция как гибкоцепного ПБМА, так и жесткоцепного ТАЦ минимальна, а доля связанных сегментов максимальна при всех соотношениях адсорбент—раствор.

При концентрациях $c \geq c^*$ скорость и степень десорбции гибкоцепного ПБМА значительно превышают таковую для жесткоцепного ТАЦ. С ростом концентрации степень десорбции ПБМА возрастает и при соотношении 10—20 мг/мл наблюдается его полная десорбция.

Для смесей минимальная десорбция обоих ком-

понентов наблюдается при наибольшем из исследованных соотношений адсорбент—раствор — 40 мг/мл как результат процесса (ре)адсорбции полимерных молекул после этапа предварительной десорбции.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при адсорбции из тройных растворов введение второго, конкурирующего за адсорбционные центры компонента, позволяет регулировать величину доли связанных сегментов обоих полимеров и степень их десорбции.

Авторы благодарят доктора химических наук А.Е. Нестерова за полезное обсуждение результатов работы.

РЕЗЮМЕ. За результатами адсорбційних досліджень бінарних та потрійних розчинів полібутилметакрилату (ПБМА) і триацетату целюлози (ТАЦ) — полімерів однієї полярності, але різної термодинамічної гнучкості, розраховано теплоту адсорбції і долю зв'язаних сегментів, які визначають кінетику формування адсорбційного шару в залежності від концентрації полімеру та співвідношення адсорбент—розчин. Дослідження кінетики десорбції показало, що процеси десорбції в бінарних і потрійних розчинах суттєво залежать від гнучкості полімерних ланцюгів, концентрації полімерів і кількості адсорбенту: швидкість і ступінь десорбції зростають з ростом концентрації розчину і зменшуються при збільшенні кількості адсорбенту. Встановлено антибату залежність між ступенем десорбції та долею зв'язаних сегментів, а також з теплотою адсорбції.

SUMMARY. Heat of adsorption and bound segment fraction, which govern kinetics of adsorption layer formation, were calculated depending on polymer concentration and adsorbent—solution ratio on the basis of adsorption investigations for binary and ternary solutions of poly(butyl methacrylate) (PBMA) and cellulose triacetate (CTA). It was shown that desorption processes in binary and ternary solutions substantially depends on the polymer segments flexibility, initial polymer solutions concentration and adsorbent amount, namely rate and degree of adsorption increase with the growth of solution concentration and decrease with the growth of adsorbent amount. It was established antipath dependence between the degree of adsorption and bound segment fractions as well as between the degree of adsorption and the heat of adsorption.

1. *Nguen Son Hoai, Berek D.* // Colloids Surf. A. -2000. -162, № 1. -P. 75—87.
2. *Lee H.C., Chang T.* // Macromolecules. -1996. -29, № 22. -P. 7294—7298.
3. *Fowkes F.M.* // J. Adhes. Sci. Technol. -1987. -1. -P. 7—12.
4. *Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M. et*

- al.* // *Polymers at Interfaces*. -London: Chapman and Hall, 1993.
5. Князева Т.Е., Семчиков Ю.Д. XIX Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений. -Иваново: Изд-во ГУКПК, 1999. -С. 330.
 6. Wang Huei-Hsiung. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2001. -**80**, № 12. -P. 2167—2175.
 7. Kelnar I., Kotek J., Munteanu B.S., Fortelny I. // *Ibid.* -2003. -**89**, № 13. -P. 3647—3651.
 8. Radeva Tsetska // *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. -New York: Marcel Dekker, 2002. -P. 547—557.
 9. Napper D.H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. -New York: Academic Press, 1983.
 10. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. -Т. 1: Свойства растворов и смесей полимеров. -Киев: Наук. думка, 1984.
 11. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Menzheres G. // *J. Colloid Interface Sci.* -2006. -**294**, № 2. -P. 273—280.
 12. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T. et al. // *Colloids Surf. A.* -2007. -**299**, № 1. -P. 239—246.
 13. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T. et al. // *Ibid.* -2008. -**318**, № 1—3. -P. 53—60.
 14. Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т., Менжерес Г.Я., Коновалюк В.Д. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* -2009. -**51**, № 7. -С. 1155—1164.
 15. Fontana B.J., Thomas J.R. // *J. Phys. Chem.* -1961. -**65**, № 3. -P. 480—490.
 16. Toomey R., Mays J., Tirrell M. // *Macromolecules*. -2004. -**37**, № 3. -P. 905—911.
 17. Дехант И., Данц Р., Киммер В. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. -М.: Химия, 1976.
 18. Zajac R., Chakrabarti A. // *J. Chem. Phys.* -1996. -**104**, № 6. -P. 2418—2437.
 19. Sanyal A., Norsten T.B., Uzun O., Rotello V.M. // *Langmuir*. -2004. -**20**, № 14. -P. 5958—5964.
 20. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Dudarenko G. // *J. Colloid Interface Sci.* -2005. -**285**, № 2. -P. 525—531.
 21. Липатов Ю.С., Дударенко Г.В., Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т. // *Укр. хим. журн.* -2007. -**73**, № 7. -С. 43—50.
 22. Krasovsky A.N., Novikov D.V., Bendrichev A.V. 4 *Int. Symp. Molecular Order and Mobility in Polymer Systems*. -St. Petersburg, 2002. -P. 258.
 23. Isseki Yu., Kazuyuki I., Kazuyoshi I., Haruo N. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* -2003. -**76**, № 12. -P. 2285—2292.
 24. Коваленко В.И., Диденко Т.Л. *Материалы Всерос. науч.-техн. и учебно-метод. конф.* -Изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 2001. -С. 97.
 25. Berek D., Nguyen Son Hoa // *Macromolecules*. -1998. -**31**, № 23. -P. 8243—8249.
 26. Mubarekyan E., Santore M.M. // *Ibid.* -2001. -**34**, № 21. -P. 7504—7513.
 27. Гунько В.М. // *Теорет. и эксперим. химия*. -2000. -**36**, № 1. -С. 1—29.
 28. Lipatov Yu., Chornaya V., Menzheres G., Todosijchuk T. // *J. Colloid Interface Sci.* -2004. -**272**, № 2. -P. 281—287.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 12.10.2009