

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 74
ноябрь
2008

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- МАЗУРЕНКО Є.А., ДОРОШЕНКО М.Н., ГЕРАСИМЧУК А.І. Синтез, властивості та моделювання кремнієвих і германієвих нанотрубок 3
- МИРНА Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г. Мезофазоутворення в потрійній взаємній системі $\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+} | (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$ 16
- ДОРОШУК В.О., ГОНТА Н.А., КУЛІЧЕНКО С.А. Фазове розшарування у розчинах неіонної поверхнево-активної речовини Triton X-100 у присутності фенолу 21
- КОВАЛЕНКО Л.Л., ОВЧАР О.В., БІЛОУС А.Г. Вплив хімічного складу на електрофізичні властивості твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{T}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($\text{Ln} — \text{La}, \text{Nd}$) 28
- ЗАБУГА В.Я., ЦАПЮК Г.Г., ДЮК В.Є., РОМАНІВСЬКА А.В., ЯЦИМИРСЬКИЙ А.В. Каталітична активність оксидів кобальту в реакції окиснення сажі 31

Електрохімія

- ЛАРІН В.І., ЛУКАШУК Т.С., БАКУМЕНКО О.М. Розчинення алюмінію у водно-спиртових розчинах лугів 37
- КОЧЕТОВА С.А., САВЧУК А.В., БОГДАНОВИЧ Л.В., БУРЯК М.І., ТУМАНОВА Н.Х. Електрохімічна поведінка срібла в карбамід-хлоридному розплаві 41

Органічна хімія

- ВОЛОВНІНКО Т.А., ТАРАСОВ А.В., ВОЛОВЕНКО Ю.М. 1-Арил-3-хлороізохінолін-4-карбальдегіди в реакціях з С- та N-нуклеофілами 44
- ДЯЧЕНКО В.Д. Трикомпонентна конденсація в синтезі 4-арил-3-ціано-5,6,7,8-тетрагідрохінолін-2(1H)-тіонів 51
- КУДІНОВА М.О., МЕЛЬНИК Д.О., КАЧКОВСЬКИЙ О.Д., ТОЛМАЧОВ О.І. Синтез та електронні спектри поглинання α, ω -дигетерил-етиленів на основі флавілію 57
- ПЕТКО К.І., ШАШЕНКО І.С., НИШЕНКО Р.Н. Реакції алкілування 1-дитіокарбоксибензімідазолів 65

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- МАЗУРЕНКО Е.А., ДОРОШЕНКО М.Н., ГЕРАСИМЧУК А.И. Синтез, свойства и моделирование кремниевых и германиевых нанотрубок 3
- МИРНАЯ Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г. Мезофазообразование в тройной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+} | (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$ 16
- ДОРОШУК В.А., ГОНТА Н.А., КУЛІЧЕНКО С.А. Фазовое расслоение в растворах неионного поверхностно-активного вещества Triton X-100 в присутствии фенола 21

КОВАЛЕНКО Л.Л., ОВЧАР О.В., БЕЛОУС А.Г. Влияние химического состава на электрофизические свойства твердых растворов $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$ ($Ln — La, Nd$)	28
ЗАБУГА В.Я., ЦАПЮК Г.Г., ДИЮК В.Е., ЯЦИМИРСКИЙ А.В. Каталитическая активность оксидов кобальта в реакции окисления сажи	31

Электрохимия

ЛАРИН В.И., ЛУКАЩУК Т.С., БАКУМЕНКО О.М. Растворение алюминия в водно-спиртовых растворах щелочей	37
КОЧЕТОВА С.А., САВЧУК А.В., БОГДАНОВИЧ Л.В., БУРЯК Н.И., ТУМАНОВА Н.Х. Электрохимическое поведение серебра в карбамид-хлоридном расплаве	41

Органическая химия

ВОЛОВНЕНКО Т.А., ТАРАСОВ А.В., ВОЛОВЕНКО Ю.М. 1-Арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегиды в реакциях с С- и N-нуклеофилами	44
ДЯЧЕНКО В.Д. Трехкомпонентная конденсация в синтезе 4-арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2-(1H)-тионов	51
КУДИНОВА М.А., МЕЛЬНИК Д.А., КАЧКОВСКИЙ А.Д., ТОЛМАЧЕВ А.И. Синтез и электронные спектры поглощения α,ω -дигетерил-этиленов на основе флавилия	57
ПЕТКО К.И., ШАШЕНКО И.С., НИШЕНКО Р.Н. Реакции алкилирования 1-дитиокарбоксибензимидазолов	65

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

MAZURENKO Ye.A., DOROSHENKO M.N., GERASIMCHUK A.I. Synthesis, properties and modeling of silica and germanium nanotubes	3
MIRNAYA T.A., YAREMCHUK G.G. Mesophase formation in ternary reciprocal systems $Na^+, Pb^{2+} (CH_3)_2CHCOO^-, C_{15}H_{31}COO^-$	16
DOROSCHUK V.A., GONTA N.A., KULICHENKO S.A. Phase separation in non-ionic surfactant Triton X-100 solutions at the presence of phenol	21
KOVALENKO L.L., OVCHAR O.V., BELOUS A.G. The effect of chemical composition on electrophysical properties of solid solutions $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$ ($Ln — La, Nd$)	28
ZABUGA V.Y., TSAPIUK G.G., DIYUK V.Y., YATSIMIRSKY A.V. Catalytic activity of cobalt oxides in the reaction of soot oxidation	31

Electrochemistry

LARIN V.I., LUKASHCHUK T.S., BACKUMENKO O.M. Aluminium dissolving in aqueous-alcohol solutions	37
KOCHETOVA S.A., SAVCHUK A.V., BOGDANOVICH L.V., BURYAK N.I., TUMANOVA N.Kh. Electrochemical behaviour of silver in carbamide-chloride melt	41

Organic Chemistry

VOLOVNENKO T.A., TARASOV A.V., VOLOVENKO Yu.M. Reactions of 1-aryl-3-chloroisoquinoline-4-carbaldehydes with C- and N-nucleophiles	44
DYACHENKO V.D. Three-component condensation in the synthesis of 4-aryl-3-cyano-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-2(1H)-thiones	51
KUDINOVA M.A., MELNYK D.A., KACHKOVSKY A.D., TOLMACHEV A.I. Synthesis and electron absorption spectra of α,ω -dihetaryl-ethylens based on flavilium	57
PETKO K.I., SHASHENKO I.S., NISHENKO R.N. The investigation of 1-dithiocarboxybezimidazole alkylating reactions	65

УДК 536 : 669

Е.А. Мазуренко, М.Н. Дорошенко, А.И. Герасимчук

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И МОДЕЛИРОВАНИЕ КРЕМНИЕВЫХ И ГЕРМАНИЕВЫХ НАНОТРУБОК

Открытие новой аллотропной формы углерода — углеродных нанотрубок — повлекло за собой многочисленные исследования, направленные на поиск и прогнозирование других неорганических веществ, способных образовывать нанотубулярную форму. Непосредственное внимание привлекают элементы, расположенные в одной группе с углеродом, в частности, кремний и германий. Основная часть работы посвящена как описанию основных методов синтеза, так и моделированию атомной структуры кремниевых и германиевых нанотрубок. Рассмотрены свойства и области применения нанотубулярных форм кремния и германия.

Понятие “нанотрубки” (НТ) возникло после того, как в 1991 году были обнаружены полые углеродные цилиндрические структуры в катодном конденсате между графитовыми электродами во время дугового синтеза [1]. Расчет электрического спектра показал, что углеродные нанотрубки (УНТ) проявляют металлические свойства [2].

Открытие УНТ привело к появлению работ, направленных на поиск возможных методов синтеза других химических элементов и соединений в нанотубулярной форме. Для этого исследователям необходимо было решить следующие задачи: установить механизм получения НТ; определить физико-химические ограничения веществ — потенциальных кандидатов на получение нанотубулярной формы.

В результате в этой области возникают два параллельных направления — моделирование неорганических нанотрубок (НУНТ) и попытки синтеза таких веществ. В 1992 году были синтезированы первые НУНТ MoS_2 , WS_2 [3], в 1994 — предсказаны и впоследствии получены BN НТ [4–6]. На сегодняшний день синтезировано множество классов соединений и индивидуальных веществ в нанотубулярной форме: оксидные [7–9], халькогенидные [10–12], НТ-системы В–С–N [13, 14], НТ бора, натрия, железа, никеля, кобальта, меди [15, 16], сурьмы, теллура, висмута [17–19], рутения, палладия, платины, золота, полупроводниковые заполненные НТ — SiGe/Si , InAs/GaAs , InGaAs/GaAs , InGeAs/GaAs [20, 21]. Обобщенные результаты по неуглеродным нанотрубкам приведены в обзорах [22–25].

Исследование кремниевых (КНТ) и германи-

евых нанотрубок (ГНТ) весьма перспективно. Кремний и германий традиционно являлись базовыми материалами современной микроэлектроники. В частности, кремний признан наиболее важным материалом XX века. При переходе от микро- к наноразмерам изменяются фундаментальные свойства таких структур (например, ширина запрещенной зоны, проводимость и т.д.), что может привести к созданию новых функциональных материалов на основе кремния и германия.

Накопленный экспериментальный материал по синтезу КНТ и ГНТ пока не позволяет выявить общие закономерности образования и указать наиболее эффективные методы их синтеза. В данной работе лишь приведен перечень методов и описаны некоторые свойства таких наноструктур. Часть работы посвящена вопросу моделирования структуры и анализу данных квантово-химических расчетов полых и интеркалированных НТ германия и кремния.

I. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Кремний и германий — элементы IV группы, расположенные ниже углерода. Как известно, существует абсолютное подобие структурных и электронных свойств между кремнием и германием, и частичное подобие с углеродом. Как правило, они образуют алмазоподобные трехмерные структуры с тетраэдрически координированными sp^3 -гибридизированными атомами. Исследования также выявили подобие между германиевыми и кремниевыми нанокластерами, подтвержденное экспериментальными результатами [26, 27].

В противовес распространенному представле-

нию, что нанотрубки элементного кремния и германия трудно стабилизировать вследствие преобладания sp^3 -гибридизации, они могут, в принципе, быть стабилизированы должным завершением оборванных связей открытых концов трубок. Вообще, существование углеродных нанотрубок не давало никакой причины для сомнения относительно существования нанотрубок кремния и германия. На сегодняшний день известно 5 успешных работ по синтезу КНТ и только одна — по синтезу ГНТ. В 2002 году Дж. Ша и в 2005 году Ч. Му вместе со своими сотрудниками синтезировали КНТ методом CVD, используя подложку наноканального Al_2O_3 [28, 29]. В работе [30] сообщено о синтезе КНТ на пористом оксиде алюминия с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Дж. Ху с сотрудниками провели синтез КНТ методом "эпитаксиального литья" [31]. И.-В. Чен с сотрудниками, используя гидротермальный метод, также синтезировали КНТ [32]. Отдельно следует отметить синтез гибких КНТ, которые С. Чаеб получил методом осаждения наночастиц на электрически заряженную поверхность [33]. Их можно использовать в качестве катализаторов, управляемых лазерных резонаторов и даже деталей для изготовления нанороботов. И.Ф. Мей с сотрудниками в 2005 году провели первую работу по синтезу ГНТ методом насыщенной газовой адсорбции [34].

1. Методы синтеза кремниевых и германиевых нанотрубок

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD-chemical vapor deposition). CVD или Т (thermal) CVD-технология в синтезе НТ занимает особое место. За довольно короткий срок метод успел стать одним из основных. Причина этого заключается в возможности его адаптации для получения нанотрубок различной морфологии (одиночные, множественные, вертикально и горизонтально выровненные, с контролируемым диаметром), свойств (металлические, неметаллические, полупроводниковые) и состава (элементные, композиционные, оксидные, халькогенидные и др.).

CVD-метод относят к ряду среднетемпературных (400—1100 °С) с длительным временем синтеза (от 15 мин до нескольких часов). Существует проблема в нахождении баланса между получением высокой кристалличности и скоростью роста НТ. Слишком высокие температуры синтеза повышают выход продукта вследствие увеличения диффузии атомов основного компонента через катализатор, но в то же время приводят к увели-

чению количества аморфной фазы. Одно из основных преимуществ CVD по сравнению с другими широко распространенными методами синтеза НТ — возможность непосредственного использования синтезированных наноструктур без последующей очистки.

Данный метод применяли еще до открытия нанотубулярных структур и фуллеренов. Первыми из НТ методом CVD были синтезированы углеродные НТ в 1993 году [35]. Сейчас, помимо углеродных, существует большое число НТ, произведенных таким способом, в том числе НТ Si и Ge.

Обобщенная методика CVD-синтеза НТ. Для роста нанотрубок CVD-методом требуется источник основного элемента (элемент-содержащий газ или порошок), подложка (пластина либо нанопористая мембрана), наночастицы катализатора и тепло. Причем размеры выращенных НТ часто совпадают с размерами частичек катализатора. В случае пористой подложки размеры НТ определяет диаметр пор.

Обобщенная методика синтеза следующая (рис. 1). В камеру, как правило, из диэлектрического материала (кварц) на резистивно-нагреваемую подложку помещают пластину (в основном из кремния Si/SiO₂ или сапфира) или пористую мембрану из оксида алюминия с нанесенным слоем катализатора (чаще всего — металлы подгруппы Fe или золото). Затем либо создают вакуум (1—10³ Па), либо сразу подают газ-носитель (N₂, NH₃, Ar) для удаления воздуха.

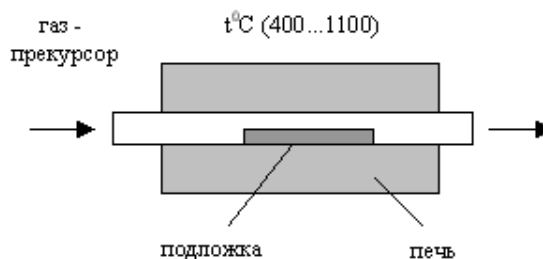


Рис. 1. Обобщенная схема получения НТ CVD-методом.

Далее осуществляется нагрев подложки в среднем до температуры роста НТ и осуществляется подача газа, содержащего основной элемент. При разложении газа на поверхности катализатора образуются НТ. Существует еще один вариант: вместо газа в камеру предварительно помещают порошок, содержащий основной компонент либо его смесь с оксидом. Для MO (metal organic) CVD или PE (plasma enhanced) MOCVD вместо газа используют порошки летучих металлоорганических или органо-металлических соединений.

При выборе газа-прекурсора и определении температуры роста руководствуются термодинамической стабильностью этих соединений в зависимости от температуры. Стабильность соединения возрастает с ростом свободной энтальпии, тогда как сила, приводящая к разрушению соединения, падает [41].

Для синтеза УНТ использовали в основном смеси ацетилена [42] и метана с водородом [43] (газом-носителем, в процессе синтеза поддерживающем активность катализатора), а также другие углеводороды, в том числе ароматические). В случае CVD-синтеза КНТ или ГНТ выбор кремний- и германий-водородных прекурсоров меньший, по сравнению с углеводородами и ограничивается силаном и германом соответственно. Причиной тому является нестабильность других гомологов при нормальных условиях.

В 2002 году группа китайских исследователей во главе с Джиан Ша впервые синтезировала кремниевые НТ методом термического CVD [28], используя подложку наноканального Al_2O_3 , изготовленную согласно методике, приведенной в работе [44].

В нагретую кварцевую камеру (620°C) под вакуумом (20 Па) подавали смесь аргона, водорода и силана (в соотношении 10:2:1), при этом общее давление в камере возрастало до 1450 Па. Рост кремниевых НТ происходил на наноканальной подложке из Al_2O_3 (НКОА), покрытой слоем золотого катализатора, нанесенного методом магнетронного напыления. После осаждения подложку с КНТ погружали в раствор разбавленной соляной кислоты для того, чтобы осажденные в наноканалах материалы диспергировались в кислотный раствор. На завершающей стадии раствор помещали на медную сетку, покрытую очень тонким слоем углеродной пленки для проведения анализов трансмиссионной электронной микроскопии и рентгеноспектроскопии.

В работе [29] группой ученых во главе с Ченг Му был проведен повторный CVD-синтез КНТ. Обнаружено, что полученные НТ обладают высокой кристаллическостью и однородностью толщины стенок и диаметра. Более того, эти наноструктуры показали хорошие свойства полевой эмиссии и могут быть использованы в вакуумных микроэлектронных устройствах.

Первая стадия синтеза включала приготовление кольцевых наноканальных подложек из оксида алюминия, содержащих Ni/NiO-нанопроволоки и слой золотого катализатора. Детально этот процесс описан в работе [45]. Далее, подложки по-

мещали в тигель из оксида алюминия, размещенного в центре трубки из того же материала. В трубке создавали вакуум (10^{-2} Торр), подавали Ar со скоростью $100\text{ см}^3/\text{мин}$ и поддерживали давление 1 кПа. Во время процесса роста КНТ осуществляли подачу силана со скоростью $10\text{ см}^3/\text{мин}$ в течение 20 мин. Затем в камере поднимали температуру до 600°C с выдержкой 2 ч. В завершение сердцевины из NiO и мембраны из оксида алюминия были химически растворены в 1 М растворе NaOH (30 мин) и затем — в 1 М растворе HCl (10—25 ч) для выделения КНТ в свободном состоянии. Ключевую роль в каталитическом разложении силана и осаждении кремния на поверхности нанопроволоки с образованием кристаллической структуры играют атомы Ni.

СЭМ и ТЭМ-снимки показали, что синтезированы ровные и прямые КНТ длиной 20 мкм и диаметром 45—50 нм. Пики рентгеновской дифракции КНТ относились к алмазоподобному кубическому кремнию с постоянной кристаллической решетки $a=5.431\text{ \AA}$.

Значения измеренных свойств полевой эмиссии составляли поле включения 5.1 В/мкм и поле порога чувствительности 7.3 В/мкм. Эти результаты представляют одно из наиболее низких полей для материалов полевой эмиссии на основе кремния. Эти материалы предлагается использовать также, как химические и биологические сепараторы и сенсоры, из-за возможности химического модифицирования их внутренних и наружных поверхностей и краев.

Молекулярно-лучевая эпитаксия. Это один из основных методов получения тонких пленок, применяемых в технологии микроэлектроники. Его суть сводится к взаимодействию нескольких молекулярных пучков с нагретой монокристаллической подложкой в сверхвысоком вакууме (рис.2). Каждый нагреватель содержит тигель, являющийся источником молекулярного пучка одного из ос-

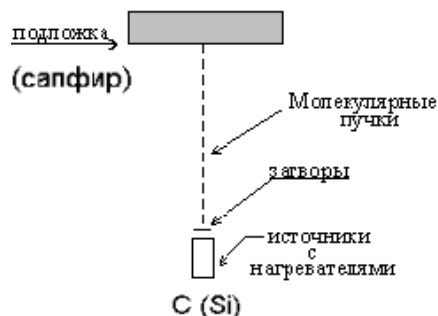


Рис. 2. Схема синтеза НТ методом МЛЭ.

новых элементов пленки. Температура каждого нагревателя выбирается таким образом, чтобы давление паров, испаренных материалов было достаточно для образования молекулярных пучков. Подбором температуры нагревателя и подложки получают пленки со сложным химическим составом. Дополнительное управление процессом выращивания осуществляется с помощью специальных заслонок, расположенных между нагревателем и подложкой.

При переходе от микро- к нанотехнологиям данный метод нашел новое применение. Появилась возможность, регулируя условия процесса, получать не только микро-, но и наноразмерные структуры.

От известных методов синтеза НТ молекулярно-лучевая эпитаксия (МВЕ) отличается легким процессом роста и предлагает мощные инструментальные средства типа отраженной высокоэнергетической дифракции электронов, электронной Оже-спектроскопии для изучения *in situ* механизма роста НТ.

Известно, что в 2000 году Франк Цуй с сотрудниками провел синтез УНТ методом МЛЭ [46]. Для синтеза УНТ использовали 3D Мо (111) островки, которые эпитаксиально выращивали на подложке из сапфира, выступающего в роли катализатора.

Впервые КНТ этим методом были синтезированы в 2003 году группой ученых во главе с С.И. Джеонгом [30]. В отличие от CVD-синтеза КНТ, здесь не применяли катализатор. КНТ были выращены на верхних краях выступов пор подложки из оксида алюминия. Диаметр пор определял диаметр синтезированных НТ. Механизм роста заключался в адсорбции попадающих внутрь пор Al_2O_3 атомов кремния на верхний край подложки. Края пор играли ключевую роль в зародышеобразовании КНТ.

Первая стадия процесса сводилась к получению пористой подложки Al_2O_3 . На второй стадии полученную подложку помещали в камеру молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), создавали вакуум ($5 \cdot 10^{-10}$ Торр) и осуществляли подачу атомов/кластеров кремния в течение 10 мин с помощью электронно-лучевого испарителя со скоростью роста конечного продукта $0.07 \text{ \AA/s}$ при постоянной температуре подложки Al_2O_3 400°C . После выращивания КНТ образец был подвергнут дополнительной термообработке $600\text{--}750^\circ\text{C}$ для окисления. Далее продукт был отделен с помощью УЗ-диспергирования в изопропанол для дальнейшего исследования морфологии поверхности.

"Эпитаксиальное литье". Метод термического испарения в вакууме или "эпитаксиального литья" известен и до синтеза им НТ, как один из основных способов получения тонких магнитных пленок [47]. Суть его заключается в испарении металла или сплава в вакууме и конденсации его паров на поверхности подложки. Для повышения качества и прочности конечного продукта поверхность подложки (стекло, кварц, слюда, немагнитные материалы) предварительно полируется и тщательно очищается. Во время напыления возможен нагрев подложки в широких пределах температур ($100\text{--}1500^\circ\text{C}$). Прекурсор, который должен быть осажден на подложку, помещают в испаритель, его в свою очередь нагревают до температуры плавления исходного материала. Пары расплавленного материала в виде атомарного пучка, распространяясь от испарителя, попадают на подложку и осаждаются на ее поверхности, образуя слой (вакуумный конденсат).

Дж. Ху с сотрудниками впервые провели синтез КНТ [31] этим методом по аналогии получения монокристаллических GaN НТ, в котором нанопроволоки ZnO использовались в качестве матрицы (темплата) для эпитаксиального наращивания на них тонкой оболочки GaN [48]. В индуктивную кварцевую печь помещали порошок ZnS, создавали вакуум (0.2 Торр), подавали Ar ($120 \text{ см}^3/\text{с}$), поднимали температуру до 1200°C . При этом происходил рост нанопроволок ZnS (диаметр $20\text{--}60 \text{ нм}$). Затем в печь помещали порошок SiO, создавали аналогичные условия, но температуру поднимали до 1450°C и выдерживали 1 ч. При этом происходило диспропорционирование порошка с образованием паров кремния, которые, в свою очередь, конденсировались и образовывали слой Si на нанопроволоке из сфалерита. Завершительной стадией было удаление подложек ZnS из ZnS/Si нанопроволок раствором HCl. Полученные кремниевые нанотрубы имели внешний диаметр $60\text{--}180 \text{ нм}$, толщину стенок $20\text{--}60 \text{ нм}$, длину до нескольких микрон. При этом ZnS-нанопроволоки использовались в качестве темплата для эпитаксиального роста монокристаллической оболочки Si. Снимки ТЭМ показали, что продукт содержит относительно прямые тубулярные структуры (рис. 3).

В 2005 году с помощью метода термического разложения в вакууме (или насыщенной газовой адсорбцией) впервые был осуществлен синтез ГНТ [34]. Прекурсором выступала смесь порошков (спрессованные таблетки из Ge и порошок GeO_2). Рост нанотрубок происходил на под-

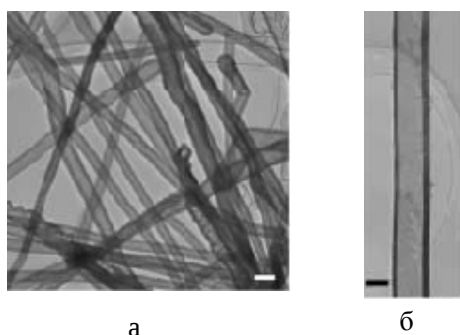


Рис. 3. ТЭМ-снимки КНТ, синтезированных методом "эпитаксиального литья". Масштаб — 200 (а) и 100 нм (б).

ложке из пористого анодного Al_2O_3 . В кварцевую печь помещали подложку и таблетки Ge, смешанные с порошком GeO_2 . Затем в камере создавали вакуум и осуществляли равномерный нагрев до 1100°C с выдержкой около 3 ч. Кварцевая камера заполнялась самообразованными парами Ge с высоким значением давления, которые проникали в поры наноканальной подложки, и в это время происходило образование германиевых наноструктур (рис. 4, а). Затем осуществлялось охлаждение в течение 10 ч. Синтезированный продукт содержал ГНТ диаметром 50, 120 и 200 нм соответственно. Авторы статьи полагают, что наиболее подходящими механизмами синтеза могут выступать газо-твердофазный [49] и синтез при оксидном участии [50]. К преимуществам метода следует отнести наиболее чистые условия опыта по сравнению с другими, возможность точ-

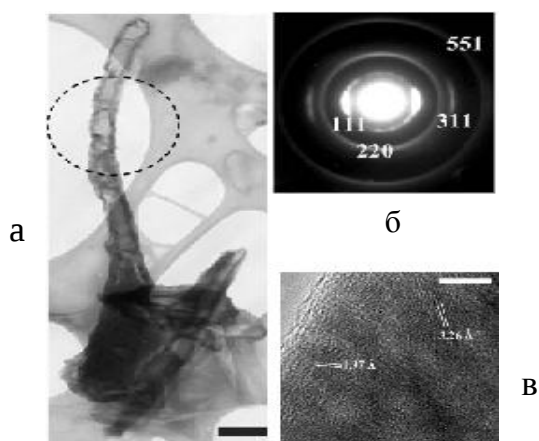


Рис. 4. ТЭМ-снимки ГНТ: а — индивидуальная ГНТ; б — модель площади круга, отмеченного на изображении а, полученная методом электронной дифракции избирательной области (SAED); в — снимок ТЭМ высокого разрешения индивидуальной ГНТ. Масштаб — 500 (а) и 5 нм (в).

ного контроля размеров НТ, метод имеет более высокий выход НТ, чем в случае дугового синтеза и проще в аппаратном плане по сравнению с лазерным методом.

К недостаткам метода следует отнести то, что скорость испарения не поддается более или менее точной дозировке; атомы падают на принимающую поверхность с большими скоростями (могут вызывать местные тепловые эффекты); имеется тепловое излучение нагреваемого металла.

Гидротермальный синтез. Среди разнообразия методов, как известно, химическое осаждение из газовой фазы (CVD) наиболее широко используется для синтеза НТ. Хотя CVD предлагает значительно более низкие температуры синтеза, чем дуговой разряд и лазерные методы абляции, он все еще требует температуры роста $600\text{--}950^\circ\text{C}$. Метод гидротермального синтеза призван был решить проблему высокой температуры. Его относят к группе химических методов. В настоящее время (начало 80-х годов и до сегодняшнего дня) одним из основных назначений данного метода является синтез функциональных материалов и получение веществ в высокодисперсном состоянии.

Метод основан на получении твердофазных неорганических веществ в закрытой системе с использованием воды в качестве растворителя при температуре выше 100°C . Ключевую роль играет способность воды и водных растворов при высоких температурах (до 500°C) и давлении (обычно $10\text{--}80$ МПа) растворять вещества, практически нерастворимые в обычных условиях, — некоторые оксиды, силикаты, сульфиды и др. В подобных условиях выращивают также крупные монокристаллы [51].

Первыми предложили использовать гидротермальный метод для синтеза УНТ Ю. Гогоци, М. Йошимура с сотрудниками [52—54]. Прекурсорами выступали полиэтилен, этиленгликоль без применения катализаторов Fe/Co/Ni при гидротермальных условиях (температура $700\text{--}800^\circ\text{C}$ и давление $60\text{--}100$ МПа).

И.-В. Чен с сотрудниками, используя данный метод, в 2005 году синтезировали нанотрубулены Si [32]. Главное преимущество данного метода синтеза перед другими методами выращивания КНТ — образование НТ химическим методом, без помощи пористых подложек. По утверждению авторов работы, использование пор подложек в качестве вспомогательных элементов для получения КНТ не совсем верно, поскольку такие структуры "не настоящие". Иными словами, они не имели строгого упорядочивания атомов Si внутри пор и, как

следствие, не могли сформировать корреляционную кристаллическую структуру.

Данная работа была направлена на устранение соответствующих недостатков. Для синтеза использовали порошок SiO и деионизированную воду (ДИВ) (реакционная среда). Порошок SiO (2.5 г, диаметр частиц 75 мкм, плотность 2.1 мг/см³) смешивали с 4.75 мл ДИВ. Полученную смесь помещали в реакционный аппарат. Скорость аппарата для магнитного перемешивания составляла 200 оборотов в минуту, температура среды 470 °С, давление 6.8 МПа. После 12 ч выдержки и естественного охлаждения получали светло-желтый раствор, содержащий КНТ.

Синтезированные наноструктуры имели средний диаметр около 13 нм и длину — несколько мкм. Большинство из них — прямые, а поверхность — гладкая.

Координация каждого атома имела легкий sp^3 -характер наряду с существенным количеством sp^2 -гибридизации. Три валентных электрона в каждом атоме кремния формировали σ -связи с другими атомами кремния, тогда как четвертый электрон существовал, как повисшая связь [55]. Кремниевые атомы связывались один за другим, формируя кремниевые цепи атомов. Таким образом, начало происходить зародышеобразование КНТ.

К преимуществам метода гидротермального синтеза можно отнести: самообразование КНТ химическим методом; одностадийность; высокая степень смешения реагентов; относительно мягкие условия синтеза (температура <350 °С).

Электроосаждение. Метод электроосаждения широко применяется в технологии микроэлектроники для получения пленочных покрытий с различными свойствами, а также тонких магнитных пленок, используемых в качестве элементов памяти. В основу метода положены реакции, протекающие в водных растворах солей металлов (электролитов) в условиях приложенного электрического поля. В результате взаимодействия продуктов реакции с подложкой образуется пленка. Осаждение атомов металла начинается на дефектах структуры подложки, после этого они перемещаются вдоль поверхности к изломам, образуя пленку. Таким образом, пленка развивается островками, которые разрастаются во всех направлениях, пока не сольются. Если вблизи зародыша концентрация электролита понижена (что имеет место в большинстве случаев), то условия благоприятны для роста пленки по нормали к поверхности.

С. Чаеб использовал данный метод для создания гибких нанотрубок кремния [33]. Для этого

готовилась спиртовая коллоидная суспензия кремниевых наночастиц диаметром не более 1 нм. После приложения к полученной смеси электрического поля происходило осаждение наночастиц на поверхность положительно заряженного основания, где они формировали тонкую пленку. По мере высыхания пленка самопроизвольно отделялась от основания и сворачивалась в нанотрубку, диаметр которой составлял 2—5 мкм, а длина — до 100 мкм. Преимуществом метода электроосаждения является возможность контроля толщины слоя осаждаемого продукта с помощью изменения значения величины тока и времени осаждения.

Свертывание SiGe-пленок "общим" способом. О.Г. Шмидт и К. Эберл предложили получать SiGe-содержащие НТ методом свертывания SiGe-пленок [56]. Для этого тонкую пленку наносили на двухслойную подложку, верхний слой которой может быть удален селективным травлением. После травления край пленки отделяли от подложки, загибали и накладывали поверх пленки. Тубулярная структура формировалась в области сгиба. Так получили НТ из SiGe-пленок диаметром до 50 нм и толщиной стенок 6 нм (рис. 5).



Рис. 5. SiGe-нанотрубка, свернутая "общим" способом.

2. Свойства и применение кремниевых и германиевых нанотрубок

Кремниевые нанотрубки. Согласно данным ТЭМ высокого разрешения [28], оболочка НТ состоит из кристаллического кремния в комбинации с небольшим количеством аморфной фазы. Межпланарное расстояние соответствует 0.315 нм. Методом рентгенофазового анализа [31] установлено наличие алмазоподобной кубической структуры Si с постоянной кристаллической решетки $a=5.428 \text{ \AA}$ (стандартное значение 5.430 $\text{\AA}$). Снимки ТЭМ высокого разрешения подтвердили [111] ориентацию роста монокристаллических КНТ (рис. 6).

На рис. 7 изображен катодно-люминесцентный спектр КНТ при комнатной температуре. Широкий и слабый эмиссионный пик 450 нм резко смещен к нижнему значению длины волны. Данное значение ниже аналогичного значения для КНП (624—783 нм [57]). Причиной этому могут быть внутренние точечные дефекты и примеси в этих наноструктурах.

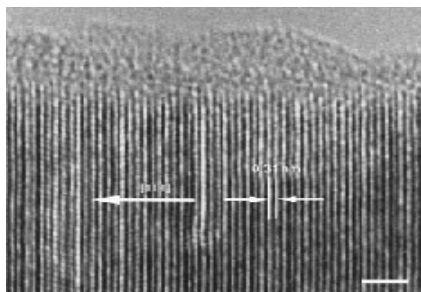


Рис. 6. ТЭМ-снимки высокого разрешения КНТ, в которых края строго перпендикулярны к направлению оси НТ. Масштаб — 2 нм.

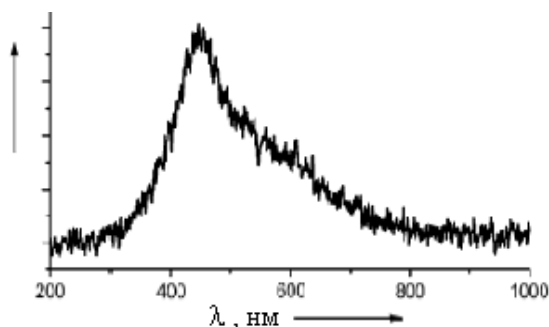


Рис. 7. Катодно-люминесцентный спектр КНТ при комнатной температуре.

Воспользовавшись атомным силовым микроскопом, исследователи доказали [33], что модуль Юнга (показатель эластичности материала) для гибких нанотрубок примерно в 5000 раз ниже, чем для обычного кремния, и всего в 30 раз выше, чем у резины. По мнению Чаеба, созданные в его лаборатории нанотрубки могут состоять из трехмерной сети частиц кремния, связанных в единую конструкцию с помощью атомов кислорода. Очевидно, что именно кислород придает нанотрубкам столь высокую степень пластичности.

КНТ качественно отличаются от кремниевых нанопроволок и других Si-содержащих наноструктур [44] вследствие своей характерной внутренней полости. Она может быть наполнена различными полупроводниковыми материалами с заданным значением ширины запрещенной зоны. Такие материалы могут применяться в оптоэлектронике, например как наноразмерные лазеры и светоизлучающие устройства с возможностью перестройки длины волны. Другой причиной перспективности применения таких НТ в оптоэлектронике является тот факт, что они имеют более легкий эффект квантового ограничения при более высоких значениях побочной энергии, чем в случае квантовых проводников [30]. Гибкие нано-

трубки могут использоваться в качестве катализаторов, управляемых лазерных резонаторов и деталей для изготовления нанороботов.

Германиевые нанотрубки. На данный момент начато изучение только структурных свойств ГНТ, поскольку известна единственная работа по их синтезу.

Результаты метода электронной дифракции подтвердили кристалличность структуры синтезированных ГНТ (рис. 4, б). А метод ТЭМ показал, что НТ имеют параметры кристаллической решетки 3.26 Å (111) и 1.97 Å (220) (стандартное значение для кристаллического Ge — 5.66 Å) (рис. 4, в). Причем ГНТ большего диаметра предпочитали (111) направление роста, а меньшего — (220).

ГНТ — очень многообещающий материал для различного применения в оптоэлектронике и полупроводниковой технике с хорошими полупроводниковыми и фотолюминесцентными свойствами. Сравнение физических свойств кремниевых и германиевых наноструктур с кристаллическими Si и Ge приведено в табл. 1.

II. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Наряду с попытками синтеза ГНТ и КНТ исследователи проводят работы по моделированию гипотетических трубок и предсказанию их свойств, используя современные методы. К ним относят метод DFT (density functional theory — теория функционала электронной плотности); методы молекулярной динамики (МД), основанные на Терцовом потенциале (кинетика процессов образования НТ, особенности структуры), Los Alamos псевдопотенциал (LANL2DZ).

Большая часть полученных или моделированных неорганических НТ (в том числе кремниевых и германиевых) имеют графитоподобную структуру, поэтому для создания и описания структуры моделей используют классификацию, впервые предложенную для углеродных НТ. Кроме того, если в случае углерода и некоторых других НТ возможно существование однослойных нанотрубок (ОСНТ) и многослойных нанотрубок (МСНТ), то для КНТ и ГНТ проведены работы по синтезу и моделированию только ОСНТ. Предложены модели как полых, так и интеркалированных НТ и нанокластеров.

1. Теоретическое моделирование кремниевых и германиевых нанотрубок и прогнозирование свойств

Si и Ge нанотрубки. Авторы статьи [58], применив комбинацию методов B3LYP [59], Los Ala-

Сравнение физических свойств Si- и Ge-наноструктур с кристаллическими Si и Ge

Свойства и параметры		Si	КНТ	КНП	Ge	ГНТ	ГНП
Структурные:	параметр КР* a , нм	0.543	0.543	—	0.566	0.197 ⁺ 0.326 ⁺⁺	—
	межплоскостное расстояние, нм	0.235	0.315	0.314	0.235	0.315	0.314÷0.327
Электронные:	ширина запрещенной зоны, эВ	1.08	—	—	0.785	—	—
Электрические:	удельное электросопротивление, Ом·см	2.5·10 ⁵	—	20÷150**	60	—	—
Магнитные:	удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^6$	–11	—	—	–0.122 ÷ –0.147	—	—
Фото-активные:	эмиссионный пик, нм	—	450	600÷783	—	—	457÷514
Оптические:	отражательная способность	0.3	—	—	—	—	—
	показатель преломления	3.87	—	—	3.4÷3.6	—	—
Термодинамические:	теплопроводность при 25 °С, Вт/м·К	—	—	30÷100	—	—	—
	ТКЛР, (1/град)·10 ⁶	2.3	—	—	5.8	—	—
Механические:	модуль Юнга, кПа	10890	2.2***	—	—	—	—
	прочность при изгибе, кПа	7÷14	—	—	—	—	—
	прочность при сжатии, кПа	49÷56	—	—	69	—	—
	твердость по Маосу/НВ/НV	240, 1000	—	—	6	—	—

* Тип кристаллической решетки (КР) для наноструктур и кристаллов одинаков — кубическая гранецентрированная типа алмаза (КГЦТА); ** p -допирование атомами Zn и Au; *** эластичные КНТ; ⁺ для поверхности (220); ⁺⁺ для поверхности (111).

mos псевдопотенциал LANL2DZ [60], предположили наличие у атомов Si и Ge в составе НТ sp^2 -гибридизации, с образованием гексагональной структуры. Соответствующие оптимальные длины связи и углы для Si (4,4), Ge (4,4) НТ приведены на рис. 8.

Исходные принципы моделирования, основанные на DFT-теории, использовали авторы [58] для изучения электронных и геометрических свойств креслоподобных ОСКНТ и ОСГНТ в пределах от (3,3) до (9,9). В работе [61] представлены модели нехиральных (6,6)- и (10,0)-, а также хиральных (8,2)-КНТ, образованных сворачиванием гра-

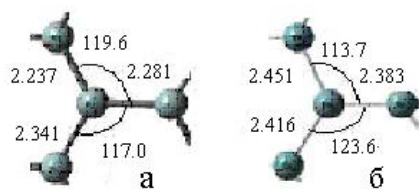


Рис. 8. Оптимальная длина связи (нм) и углы (град.) для 3 Si (4,4) кремниевых (а) и 3 Ge (4,4) германиевых (б) нанотрубок.

фитоподобных кремниевых структур. Проведен расчет энергетических и электронных состояний таких материалов методом DFT, из данных которого следует, что зигзагообразные (10,0)-НТ — полупроводники (узкая энергетическая щель), тогда как зигзагообразные (6,6)-НТ — металлы. Определено, что для сворачивания слоя, состоящего из атомов Si, в нанотрубку необходимо затратить 0.05 эВ на атом (для C — 0.04 эВ). Отмечено, что главная сложность состоит в получении графитоподобной sp^2 -модификации Si.

В работе [62] представлены доказательства возможности существования наноструктур одномерного кремния — четырех-, пяти- и шестиугольных однослойных кремниевых нанотрубок (ОСКНТ) (рис. 9), на основании данных исследования атомной структуры, осуществленных с помощью компьютерного моделирования. Локальная геометрическая структура ОСКНТ отличается от локальной тетраэдрической структуры кубического алмазоподобного кремния, хотя число координации атомов ОСКНТ все еще остается четырехкратным. Ab initio вычисления показали, что ОСКНТ в ло-

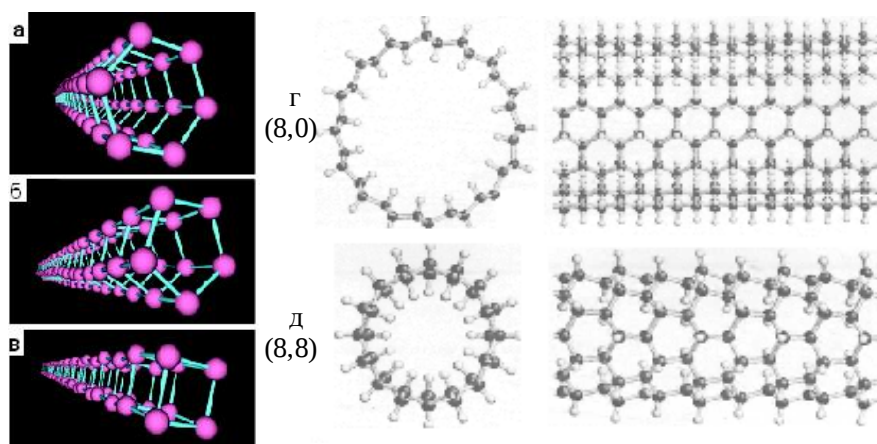


Рис. 9. Структура моделей однослойных кремниевых и германийсодержащих нанотрубок. Снимки гексагональных (а), пентагональных (б) и тетрагональных (в) ОСКНТ. Структура (8,0) (вверху) (г) и (8,8) (внизу) (д) герминовых нанотрубок. Показаны виды сбоку (справа) и торцы (слева) Ge-содержащих НТ.

кальном масштабе устойчивы в вакууме и имеют нулевое значение ширины запрещенной зоны.

Si и Ge-содержащие нанотрубки. Как уже упоминалось выше, прежде чем удалось синтезировать Si и Ge НТ в sp^2 -модификации, существовало распространенное мнение, что такие наноструктуры нестабильны в чистом виде, так как наиболее энергетически выгодная конфигурация для элементов Si и Ge — sp^3 , тогда как для УНТ — sp^2 , которые получают путем свертывания графеновых сеток. Исходя из этого, в более ранних работах по моделированию исследователи выбрали два направления: моделирование для дальнейшего получения НТ на основе соединений Si и Ge (SiH, GeH); интеркалирование Si и Ge НТ атомами переходных металлов.

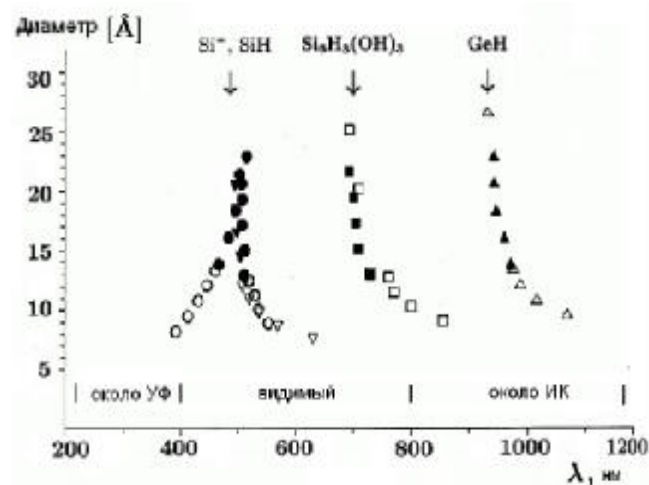


Рис. 10. Волновой интервал наноматериалов на основе элементов IV группы.

Намного приблизили решение проблемы получения Ge-содержащих НТ авторы статьи [63], которые синтезировали полигермин. В работе [64] авторы, используя метод DFT, показали, что нанотрубки на основе Si (SiH, силицид Ca (8,0), (8,8)) стабильны и энергетически жизнеспособны. Ширина запрещенной зоны таких НТ — 2.5 эВ. Аналогичным образом проводились исследования (8,0), (8,8) GeH НТ [65] (рис. 9), которые подобны по свойствам SiH НТ, с шириной запрещенной зоны 1.32—1.34 эВ.

Предсказанные свойства запрещенной зоны [66] свидетельствуют о том, что нанотрубки на основе элементов IV группы могут охватить фотолюминесценцию по широкой амплитуде длины волны от почти ИК-спектра (узкие герминовые трубки) до синих светоизлучающих больших трубок силана (рис. 10).

Перестраиваемые размеры запрещенной зоны делают нанотрубки на основе кремния и германия привлекательными в качестве потенциальных материалов для оптоэлектронных изделий.

2. Теоретическое моделирование модифицированных кремниевых и германиевых нанотрубок и прогнозирование свойств

Одним из эффективных путей регулирования свойств НТ является их химическое модифицирование, в частности, интеркалирование — введение атомов- или молекул-"гостей" (интеркалянтов) во внутреннюю полость ОСНТ, в пространство между слоями в МСНТ или в "межтрубные" области между соседними НТ в их ассоциатах.

Следует отметить, что в существующих на данный момент работах по моделированию модифицированных КНТ и ГНТ были созданы и исследованы модели только ОСНТ, интеркалированные в основном атомами переходных d -металлов, введенных во внутреннюю полость НТ.

Si-интеркалированные НТ. В ряде работ по созданию и изучению модифицированных моделей КНТ, проведенных В. Кумаром, А.К. Синх и И. Кавазое, а также другими группами исследователей [67—70], можно выделить следующие закономерности. Наиболее стойким кластером является структура $Si_{12}M$ (рис. 11), которую называют "конечной"

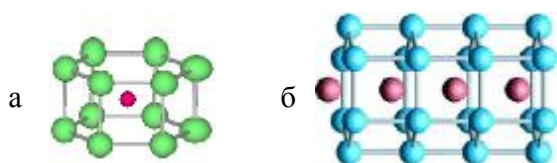


Рис. 11. Структура моделей "конечных" Si_{12}M ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ и W) (а) и "бесконечных" Ge_{24}M_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$) НТ [71].

НТ, и используют как "строительный материал" для "бесконечных" НТ. Образование связей происходило вследствие взаимодействия атомов Si одного с другим по тыльным сторонам шестигранников. Атомами-интеркалянтами выступали переходные d -металлы: Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni и s -элементы: H, Be. Их назначением являлась стабилизация структуры нанотрубки и изменение электронных и магнитных свойств.

В отличие от УНТ, где добавление металлов не изменяло их структуру, допирование Si НТ и Ge НТ очень важно для их стабилизации. Введение атомов Be давало положительный эффект. При соединении кластеров в нанотрубку происходила перестройка креслоподобной формы в гексагональную, что, в свою очередь, приводило к стабилизации "бесконечных" нанотрубок [70].

Показано [61], что переходные d -металлы в большей степени положительно влияют на стабилизацию металл-интеркалированных Si кластеров и трубок, вследствие их большой энергии связи со структурой (рис. 12, а). Однако Cr ведет к значительным искажениям структуры. Несмотря на подтверждение стабильности структуры Si_{12}W [68], перенос заряда между металлом и кластером является маленьким, и связь носит в основном ковалентный характер. В случае W, при соединении таких кластеров в нанотрубку, происходило искажение структуры вследствие того, что его атом больше, чем Si, и слишком велик для поддержания такой структуры [61].

Относительной стабильностью отличается sd-ованная призма Si_{18}M_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). В случае кластера $\text{Si}_{24}\text{Cr}_3$ происходило искажение структуры. Добавление атомов H в $\text{Si}_{12}\text{M}(\text{Mo}, \text{W})$ -кластер к каждому атому Si вызывало искажение структуры, так, что происходило ослабление связей переходной металл (ПМ)–Si и возрастала прочность sp^3 -связей. Гексагоны становились нерегулярными по длине, Si–Si-связи укорачивались с 0.240 до 0.225–0.226 нм. Удаление атомов ПМ вело к упрочнению связей Si–H и стабилизации центральной симметрии пустых гидратированных SiH–

НТ. В случае Cr происходило его перемещение от центра к краю кластера. Для кластеров Si_{18}M_2 адсорбция атомов водорода также приводит к искажениям, причем в случае Cr наиболее значительно (разрывы Si–Si-связей). В целом адсорбция H негативно сказывается на стабилизации таких кластеров, особенно в случае Cr. Но о положительном эффекте такого внедрения на другие свойства будет сказано ниже.

Структура гексагональной призмы Si_{12}M (Mn, Fe, Co, Ni) — наиболее энергетически выгодная, за исключением Ni (рис. 12, б). Увеличение числа атомов ПМ и кремния в структуре приводит, в основном, к росту энергии связи, но идеальная планарная структура и наибольшая энергия связи достигается при размещении 1 атома ПМ между двумя кольцами. Отсюда следует, что данные атомы, как для "конечных", так и "бесконечных" НТ, благотворно влияют на их стабилизацию (кроме Ni, в случае "конечных" НТ).

Модифицированные КНТ проявляют как электропроводные, так и магнитные свойства (в отличие от кристаллического кремния — диамагнети-

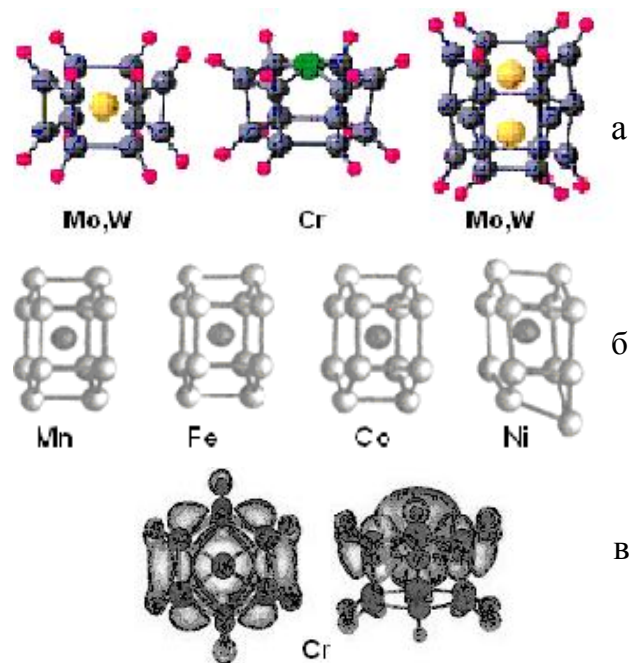


Рис. 12. Модели КНТ, допированных атомами переходных металлов: а — $\text{Si}_{12}\text{MH}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Si}_{12}\text{CrH}_{12}$, $\text{Si}_{18}\text{M}_2\text{H}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) кластеров; б — наиболее энергетически выгодная структура конечных нанотрубок со стехиометрией Si_{12}M ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) с минимальной энергией образования; в — два вида изоповрхности спиновой поляризации для $\text{Si}_{12}\text{CrH}_{12}$ (вид сверху и главный вид).

ка). "Конечные" КНТ проявляют свойства полупроводников, а "бесконечные" — металлов [61].

Обычно в металл-интеркалированных Si-кластерах магнитные моменты (ММ) допантов подавлены вследствие сильной гибридизации *d*-орбиталей ПМ с *sp*-орбиталями атомов Si. Но при соединении кластеров в НТ длины Si-Si и ПМ-Si-связи увеличиваются, что приводит к уменьшению гибридизации (так как орбитали кремния участвуют в соединении с соседними кластерами). Все это может вести к развитию ММ на атомах ПМ, особенно, для элементов с большими атомными моментами.

Si₁₂M (M = Cr, Mo, W) "конечные" НТ — диамагнетики. Присоединение 12 атомов H дает эффект только в случае Si₁₂CrH₁₂ — индуцируется ММ 4μ_B (рис. 12, в). Моделирование в области соединения "конечных" НТ в бесконечные не проводилось, поэтому судить о возможности появления ММ для этих атомов пока невозможно.

В случае атомов Mn и Fe рост значений местных ММ происходит вследствие увеличения числа атомов допанта при неизменном Si. При этом для Fe наблюдается переход из антиферромагнитного (Si₂₄Fe₂, Si₃₆Fe₃) в ферромагнитное (Si₃₆Fe₅, Si₄₈Fe₄) состояние, у Mn — спины соседних атомов связаны антиферромагнитно (Si₂₄Mn_{2,3}, Si₄₈Mn₄), в других случаях — ферромагнитно.

Установлено, что бесконечные Si₂₄Fe₄ нанотрубки — ферромагнитны. Si₂₄Mn₄ — антиферромагнитны, но линия ферромагнитного состояния только на 0.03 эВ выше от ширины запрещенной зоны главных спиновых связей возле энергии Ферми. Таким образом, они могут являться полупроводниками, благодаря индуцированию небольшого смещения в энергии Ферми.

Значение местного магнитного момента на каждом атоме Fe практически идентично значению для монокристалла железа и равно 1.0–2.6 μ_B; Mn — 0–3.6 μ_B. Причем наибольшее значение достигается в центре НТ, наименьшее — по краям. Содопированные НТ в большинстве диамагнитны, местный ММ составляет 0–2 μ_B. В случае Ni значение местного ММ практически всегда равно 0.

ПМ-допированные НТ кремния представляют интерес для кремний-спинтронных и для других наноразмерных магнитных устройств.

Ge-интеркалированные НТ. В работе [71] проведен анализ интеркалированных кремниевых и германиевых нанотрубок с использованием *ab initio* вычислений общей энергии. Нанотрубки проявляют металлические свойства. Причем атомы

металла только стабилизируют кремний и германий в трубчатой форме, а не обуславливают их металличность. Атомы переходных металлов типа Mn и Fe, которые являются ферромагнетиками, вводят в НТ с целью создания наноманитов (рис. 11, б). Также были получены антиферромагнитные и ферромагнитные фазы. Новым аспектом этих магнитных нанотрубок является возможность получения полуметаллических нанотрубок, которые могли быть интересны для нано-спинтронного применения.

Авторы работы [72], используя *ab initio* DFT-вычисления, показали, что пентагональные и гексагональные нанотрубки Ge стабилизируются в антипризмной структуре допированием атомами Mn. В обоих случаях "конечные" нанотрубки металличны и ферромагнитны. Гексагональные НТ имеют наивысшие ММ 3.06 μ_B на каждый атом Mn. Пентагональные НТ показали переход из ферромагнитного в ферримагнитное состояние, которое позволяет использовать их как нанопьезомагниты. А в работе [73] продемонстрировано, что ГНТ могут быть стабилизированы интеркалированием атомами V, Nb, Mo, W. В этом случае V и Nb-допированные НТ металличны, а добавление Mo и W к ГНТ ведет к их стабилизации и к проявлению полупроводниковых свойств (ширина запрещенной зоны ГНТ в случае W равна 0.5 эВ). Это, в свою очередь, открывает новые возможности для развития будущих нанотехнологий.

В заключение следует отметить следующее. Наноструктуры на основе кремния и германия могут применяться в оптоэлектронике, например как наноразмерные лазеры и светоизлучающие устройства с возможностью перестройки длины волны. Другой причиной перспективности применения таких НТ в оптоэлектронике является тот факт, что они имеют более легкий эффект квантового ограничения при более высоких значениях побочной энергии, чем в случае квантовых проводников. Гибкие нанотрубки кремния могут использоваться в качестве катализаторов, управляемых лазерных резонаторов и деталей для изготовления нанороботов.

За относительно короткий период, прошедший с момента получения первых кремниевых и германиевых нанотрубок, еще не накоплен значительный объем экспериментальных и теоретических сведений об этих и родственных наноструктурах. Предложены методы синтеза, изучены морфология, некоторые свойства, развиты атомные модели структуры и определен ряд особенностей электронного строения и химической связи в крем-

ниевых и германиевых нанотрубках.

В отличие от "классических" углеродных нанотрубок и нанотубулярных структур слоистых неорганических соединений для синтеза кремниевых нанотрубок наиболее эффективны темплатный и химический методы. В современных исследованиях большое внимание уделяется темплатному методу, который позволяет получать наноструктуры заданной геометрической формы. При этом, однако, структура получаемых трубок далека от идеальной цилиндрической, а в их состав, как правило, входят темплатные вещества. Успешно развоятся и химические методы получения НТ. Они позволяют осуществить синтез в широком интервале температур, в различных растворителях, использовать и удалять темплат. Недостаток химического гидротермального метода состоит в том, что в наноструктурах содержатся отдельные элементы реакционной среды. В настоящее время трудно отдать предпочтение конкретному методу синтеза, что обусловлено отставанием материаловедческих и технологических исследований неорганических нанотрубок. В то же время не скомпенсированные связи поверхностных атомов кремниевых и германиевых наноструктур создают возможности получения новых веществ, обладающих необычной адсорбционной и химической активностью.

Достигнутые исследователями результаты имеют большое значение для развития химии кремния и германия в наноразмерном масштабе и понимания специфики свойств нанотубулярных элементов в сравнении с их кристаллическими формами, открывая широкие перспективы их технологического использования.

РЕЗЮМЕ. Відкриття нової алотропної форми вуглецю — вуглецевих нанотрубок — привело до появи багатьох досліджень, спрямованих на пошук та прогнозування інших неорганічних сполук, які спроможні утворювати нанотубулярну форму. Безпосередню увагу привертають елементи, розташовані в одній групі з вуглецем, а саме кремній та германій. Головна частина роботи присвячена як опису основних методів синтезу, так і моделюванню атомної структури кремнієвих та германієвих нанотрубок. Розглянуто властивості та області застосування нанотубулярних форм кремнію та германію.

SUMMARY. The discovering a new allotropic form of carbon — carbon nanotubes — has caused numerous researches, directional on searching for and prediction of other inorganic substances, capable to create a nanotubular form. The immediate attention is attracted with

carbon located in one group with carbon, in particular, silicon and germanium. The main body of this work is devoted both exposition of basic methods of synthesis, and simulation of atomic structure silicon (SiNTs) and germanium nanotubes (GeNTs). The possible methods of synthesis of such substances and fields of their application are offered.

1. Iijima S. // Nature (London). -1991. -**354**. -P. 56.
2. Mintmire J.W., Dunlор B.I., While C.T. // Phys. Rev. Lett. -1992. -**68**. -P. 631.
3. Tenne R., Margulis L., Genut M. et.al. // Nature (London). -1992. -**360**. -P. 444.
4. Rubio A., Corkill J.L., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. -1994. -**49**. -P. 5081.
5. Blase X., Rubio A., Louie S.G. et.al. // Eur. Lett. -1994. -**28**. -P. 335.
6. Miyamoto Y., Rubio A., Louie S.G., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. -1994. -**50**. -P. 18360.
7. Lee Y.B. // Appl. Phys. Lett. -2003. -**85**, № 5. -P. 999—1001.
8. Jang J. // Adv. Mater. -2004. -**16**, № 9—10. -P. 799—802.
9. Kasuga T., Hiramats M., Hoson A. et. al. // Ibid. -1999. -**15**, № 11. -P. 1307—1311.
10. Jiang Z.Y., Xie Z.X., Zhang X.H. et al. // Chem. Phys. Lett. -2003. -**378**. -P. 313.
11. Hollingsworth J.A., Poojary D.M., Clearfield A., Buhro W.E. // J. Amer. Chem. Soc. -2000. -**122**. -P. 3562.
12. Wang X.D., Gao P.X., Li J. et al. // Adv. Mater. -2002. -**14**. -P. 1732.
13. Loiseau A., Willaime F., Demoncy N. et al. // Phys. Rev. Lett. -1996. -**76**. -P. 4737.
14. Saito Y., Maida M. // J. Phys. Chem. A. -1999. -**103**, № 10. -P. 129.
15. Steinhart M., Wendorff L.H., Greiner A. et al. // Science. -2002. -**296**. -P. 1997.
16. Bao H.C., Xu Z., Hong H.M. et al. // Scr. Mater. -2004. -**50**. -P. 19.
17. Wang D., Yu D., Peng Y. et al. // Nanotechnology. -2003. -**14**. -P. 748.
18. Mo M.S., Zeng J.H., Liu X.M. et al. // Adv. Mater. -2002. -**14**. -P. 1658.
19. Liu X.Y., Zeng J.H., Zhang S.Y. et al. // Chem. Phys. Lett. -2003. -**374**. -P. 348.
20. Prinz V.Y., Chekhovskiy A.V., Preobrazhenskii V.V. et al. // Nanotechnology. -2002. -**13**. -P. 231.
21. Deneke C., Muller C., Jin-Phillipp N.Y., Schmidt O.G. // Semicond. Sci. Technol. -2002. -**17**. -P. 1278.
22. Sinnott S.B., Andrews R. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. -2001. -**26**. -P. 145.
23. Rao C.N.R., Satishkumar B.C., Govindaraj A., Nath M. // Chem. Phys. Phys. Chem. -2001. -**2**. -P. 78.
24. Покропивний В.В. // Порошковая металлургия. -2001. -**11**, № 12. -P. 51.
25. Захарова Г.С., Еняшин А.Н., Ивановская В.В. и др. // Инж. физика. -2003. -**5**. -P. 47.
26. Li B.X., Jiang M., Cao P.L. // J. Phys. Cond. Matt. -1999. -**11**. -P. 8517.

27. Alford J.M., Laaksonen R.T., Smalley R.E. // J. Chem. Phys. -1991. -**94**. -P. 2618.
28. Sha J., Niu J., Ma X. et al. // Adv. Mater. -2002. -**14**. -P. 1219.
29. Mu Ch., Yu Y., Liao W et al. // Appl. Phys. Lett. -2005. -**87**. -P. 113104.
30. Jeong S.Y., Kim J., Yang H. et al. // Adv. Mater. -2004. -**15**. -P. 1172.
31. Hu J., Bando Y., Liu Z. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2004. -**43**. -P. 63.
32. Chen Y.W., Tang Y.-H., Pei L.-Z., Guo C. // Adv. Mater. -2005. -**17**. -P. 564.
33. http://www.eurekalert.org/pub_releases/2005-06/uoia-tfo061405.php.
34. Mei Y.F., Siu G.G., Li Z.M. et al. // J. Cryst. Growth. -2005. -**285**. -P. 59.
35. Jose-Yacamán M., Miki-Yoshida M., Rendon L., Santiesteban J.G. // Appl. Phys. Lett. -1993. -**62**. -P. 657.
36. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I. // Electrochem. Soc. Proc. -1997. -**97**. -P. 216.
37. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I. // J. Phys. IV. -1995. -**5**. -P. 547.
38. Mazurenko Y.A., Ovsianikov V.P., Gerasimchuk A.I. // Proc. 4-rd Internl. Symp. on Structural and Funct. Grad. Mater. -1998. -Dresden, Germany. -P.124—127.
39. Gerasimchuk A.I., Mazurenko Y.A. // Proc. Chem. Vapor Deposition XVI and EUROCV D. -2003. -**14**. -P. 689.
40. Gerasimchuk A.I., Volkov S.V., Mazurenko Y.A., Ovsianikov V.P. // Abstr. Proc. Chem. Vapor Deposition XVI and EUROCV D. -2003. -A 297.
41. Philip J., Walker L., Thrower P.A. // Chemistry and Physics of Carbon. -New York: Dekker, 1971. -Vol. 7.
42. Tu Y. // Appl. Phys. Lett. -2002. -**80**, № 21. -P. 3462.
43. Cui H., Zhou O., Stoner B.R. // J. Appl. Phys. -2000. -**88**, № 10. -P. 6072.
44. Shingubara S., Okino O., Salama Y. et al. // Solid-State Electron. -1999. -**43**. -P. 1143.
45. Mu C., Yu Y.X., Wang R.M. et al. // Adv. Mater. -2004. -**16**. -P. 1550.
46. Frank Tsui // Session C10 - Nanotubes and Related Materials: Growth & Characterization II. -Minneapolis, Minnesota, USA, 2000.
47. Казаков В.Г. // Соровский образоват. журн. -1997. -**1**. -P. 107.
48. Goldberger J. He R., Zhang Y. et al. // Nature. -2003. -**422**. -P. 599.
49. Zhu Y.C., Bando Y., Xue D.F. // Appl. Phys. Lett. -2003. -**82**. -P. 1769.
50. Meng X.M., Hu J.Q. // Ibid. -2003. -**83**. -P. 2241.
51. http://www.inorg.chem.msu.ru/matsci/hydrothermal/pdf/hydrothermal_meskin.pdf.
52. Gogotsi Y., Libera J.A., Yoshimura M. // J. Mater. Res. -2000. -**15**. -P. 2591.
53. Libera J. A. Gogotsi Y. // Carbon. -2001. -**39**. -P. 1307—1318.
54. Calderon-Moreno J.M., Yoshimura M. // J. Amer. Chem Soc. -2001. -**123**. -P. 741.
55. Zhang M., Kan Y.H., Zhang Q.J. et al. // Chem. Phys. Lett. -2003. -**379**. -P. 81.
56. Schmidt O.G., Eberl K. // Nature (London). -2001. -**410**. -P. 168.
57. Ono T. // Appl. Phys. Lett. -1997. -**70**. -P. 1852.
58. Pradhan P., Ray A.K. // J. Comp. Th. Nanosci. -2006. -**3**. -P. 128.
59. Becke A.D. // J. Chem. Phys. -1993. -**98**. -P. 5648.
60. Hay P.J., Wadt W.R. // Ibid. -1995. -**82**. -P. 270.
61. Fagan S.B., Baierle R.J., Mota R. et al. // Phys. Rev. B. -2000. -**61**, № 15. -P. 9994.
62. Bai J., Zeng X.C., Tanaka H., Zeng J.Y. // PNAS. -2004. -**101**. -P. 9.
63. Vogg G., Brandt M.S., Stutzmann M. et al. // Adv. Mater. -2000. -**12**. -P. 1278.
64. Seifert G., Kohler T., Urbassek H.M. et al. // Phys. Rev. B. -2001. -**63**. -P. 193409.
65. Seifert G., Kuhler Th., Hajnal Z. et al. // Solid State Commun. -2001. -**119**. -P. 653.
66. Frauenheim Th. // Nanotubes and nanowires. SPIE Annual Meeting, 2003.
67. Singh A.K., Briere T., Kumar V. et al. // Phys. Rev. Lett. -2003. -**91**. -P. 146802.
68. Hiura H, Miyazaki T., Kanayama T. // Ibid. -2001. -**86**. -P. 1733.
69. Kumar V. // Ibid. -2003. -**90**. -P. 055502.
70. Singh A.K., Kumar V., Kawazoe Y. // J. Mater. Chem. -2004. -**4**, № 4. -P. 555—563.
71. Singh A.K., Kumar V., Briere T.M., Kawazoe Y. // Nano Lett. -2002. -**2**. -P. 1243.
72. Singh A.K., Kumar V., Kawazoe Y. // Phys. Rev. B. -2004. -**69**. -P. 233406.
73. Singh A.K., Kumar V., Kawazoe Y. // Eur. Phys. J.D. -2005. -**34**. -P. 295—298.

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

Поступила 05.03.2008

Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук

МЕЗОФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ

 $\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+} | (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$

Методами ДТА и поляризационной политермической микроскопии изучены температурно-концентрационные области образования жидких кристаллов в тройной взаимной системе из пальмитатов и изобутиратов натрия и свинца.

Алканоаты металлов являются представителями ионных металломезогенов, особенность которых состоит в способности образовывать термотропные и лиотропные жидкие кристаллы, а также мезоморфные стекла. За последнее время изучены закономерности образования мезофазы в более 100 бинарных системах алканоатов металлов с общим анионом или катионом [1]. Однако на сегодня нет ни одного примера исследования мезофазообразования в более сложных многокомпонентных системах.

В настоящей работе изучена тройная взаимная система $\text{Na}^+ \text{Pb}^{2+} | (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$, компонентами которой являются мезоморфный пальмитат натрия, немезоморфный изобутират свинца, изобутират натрия, обладающий скрытым мезоморфизмом, то есть образующий мезофазу в бинарных алканоатных системах [2], а также индивидуально немезоморфный пальмитат свинца. Последний относится к числу алканоатов металлов, свойства которых изучены совершенно недостаточно. Известно, что он плавится при 118 °С без образования мезофазы [3]. Согласно правилу ионной мезогенности [4], пальмитат свинца должен быть мезогенным, то есть проявлять хотя бы скрытые мезоморфные свойства, которые, как известно [1, 2], можно обнаружить при некотором понижении температуры плавления потенциально мезоморфного компонента в системах.

Цель работы состояла в исследовании особенностей мезофазообразования в тройной взаимной системе алканоатов натрия и свинца и получении жидкокристаллических ионных композиций с низкими температурами плавления, а также в доказательстве потенциальной мезогенности пальмитата свинца. Исследуемая система образована несимметричной заменой двухзарядных катионов свинца на однозарядные катионы натрия и пальмитат-аниона с длинной неразветвленной алкановой цепью на изобутират-анион с короткой и разветвленной цепью. При выборе указанной системы ожидалось, что ее выраженное не-

симметричное строение обеспечит значительное понижение температуры плавления смесей на основе пальмитата свинца, что, в свою очередь, будет благоприятствовать проявлению его скрытых мезоморфных свойств. Для исследования мезофазообразования в тройной взаимной системе было изучено 12 систем, которые явились боковыми сторонами, диагональными и внутренними разрезами тройной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+} | (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$.

Пальмитат и изобутират (2-метилпропионат) натрия получали по методике [5]. Алкановые кислоты растворяли в метаноле и добавляли карбонаты металлов с избытком ($\approx 2\%$) относительно стехиометрии. После завершения реакции раствор отфильтровывали от возможного избытка карбоната металла и упаривали до появления кристаллов, охлаждали и добавляли этиловый эфир или ацетон для завершения выделения кристаллов. Кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из сухого метанола.

Синтез изобутирата свинца проводили путем добавления основного карбоната свинца в водно-спиртовой раствор изомасляной кислоты, взятой с избытком относительно стехиометрии, с последующим кипячением реакционной смеси в течение нескольких часов, затем раствор фильтровали и упаривали до выделения кристаллов. Полученный изобутират свинца перекристаллизовывали из бензола.

Пальмитат свинца получали методом метатезиса, добавляя насыщенный водный раствор нитрата свинца к метанольному раствору пальмитата натрия. Выделяющийся при этом осадок пальмитата свинца отфильтровывали и дважды перекристаллизовывали из горячего бензола.

Все полученные соли сушили при температуре 50—80 °С в вакуумном нагревательном шкафу. Данные ИК-спектров синтезированных алканоатов металлов свидетельствовали об отсутствии в них воды и кислоты.

Температуры фазовых равновесий в бинарных

системах изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА. Использовали дериватограф Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой, стандартное вещество Al_2O_3 . Скорость нагрева во всех экспериментах 2.5 град/мин. Измерения проводили в атмосфере аргона.

Поляризационный микроскоп Ампливал с нагревательным столиком использовали для идентификации возможной мезофазы, а также для оценки температур фазовых равновесий изотропная жидкость—кристалл ($T_{\text{пл}}$) и изотропная жидкость—мезофаза ($T_{\text{пр}}$).

Температуры твердофазных переходов, плавления и просветления синтезированных индивидуальных солей находятся в хорошем соответствии с литературными данными [3, 6]. Пальмитат натрия имеет 3 твердофазных перехода при 117, 130 и 196 °С, плавится при 247 °С с образованием мезофазы смектической А модификации, а затем переходит в изотропный расплав при 300 °С. Пальмитат свинца плавится без образования мезофазы при 118 °С. Изобутират натрия имеет два твердофазных перехода при 122 и 190 °С и плавится с образованием изотропной жидкости при 255 °С. Температура плавления изобутирата свинца по нашим данным составляет 166 °С.

Боковые двойные системы

Система $x\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + (100-x)(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb}$. Изучена впервые. Фазовая диаграмма системы представлена на рис. 1. Две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 102 °С, $x = 45$ % мол. Жидкокристаллический раствор образуется по эвтектической реакции между твердыми фазами пальмитатов свинца и натрия при 102 °С и существует в области $30 \leq x \leq 100$ % мол. Инвариантная точка при 108 °С, $x = 20$ % мол., является метатектической точкой, где сосуществуют мезоморфная и изотропная жидкости с твердой фазой пальмитата свинца. Путем экстраполяции линии $T_{\text{пр}}$ мезофазы бинарных смесей на индивидуальный пальмитат свинца можно приблизительно оценить значение его скрытой $T_{\text{пр}}$, которая по нашей оценке составляет 70 °С. Стекла в системе не образуются.

Система $x(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} + (100-x)\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$. Описана нами ранее [7]. В системе жидкокристаллический раствор образуется по эвтектической реакции между двумя твердыми фазами исходных компонентов при 152 °С и существует в интервале $0 \leq x \leq 75$ % мол. Эвтектическая точка установлена при 152 °С, $x = 54$ % мол. На диа-

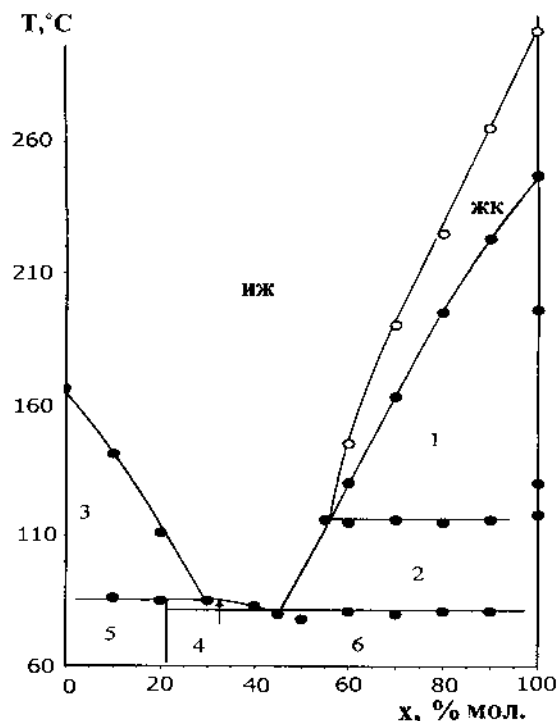


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $x\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + (100-x)(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb}$. ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора соответственно. Цифрами обозначены двухфазные области сосуществования: 1 — (ЖК + K_{Na}); 2 — (ИЖ + K_{Pb}); 3 — (ЖК + K_{Pb}); 4 — (K_{Pb} + K_{Na}), где K_{Pb} , K_{Na} — твердые фазы пальмитата свинца и пальмитата натрия соответственно. Здесь и на рис. 2 светлыми кружками обозначены температуры просветления образцов, черными — данные по ДТА, полученные в режиме нагревания; перечеркнутым кружком обозначена скрытая температура просветления мезофазы пальмитата свинца.

грамме существует метатектическая точка, где изотропный расплав сосуществует с жидкокристаллической и твердой фазой изобутирата натрия при 186 °С, $x = 80$ % мол. Особенностью этой системы является наличие максимума на кривой просветления при 310 °С, $x = 40$ % мол.

Система $x(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} + (100-x)[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Pb}$. Изучена впервые. Жидкие кристаллы не образуются. Две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 105 °С, $x = 45$ % мол. В системе имеется перетектическая точка при 165 °С, $x = 65$ % мол. Стеклообразование наблюдается в области $0 \leq x < 70$ % мол.

Система $x(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Pb} + (100-x)[\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}]_2\text{Pb}$. Изучена впервые. Жидкие кристаллы не образуются. Две ветви кривой плавкости пере-

секаются в эвтектической точке при 78 °С, $x = 80$ % мол. В системе образуются непрерывные твердые растворы на основе пальмитата свинца в области $0 \leq x < 50$ % мол. В области $80 < x \leq 100$ % мол. наблюдается переохлаждение и стеклообразование.

Диагональные разрезы

Система $x(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} + (100-x)(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb}$. Фазовая диаграмма системы представлена на рис. 2. Две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 85 °С, $x = 50$ % мол. В системе образуется инконгруэнтно плавящееся соединение (Р) вероятного состава $1(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb} : 3(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa}$, перитектическая точка находится при 106 °С, $x = 70$ % мол. Жидкокристаллический раствор образуется по эвтектической реакции между твердыми фазами пальмитата свинца и инконгруэнтно плавящегося соединения при 85 °С и существует в области $30 \leq x$

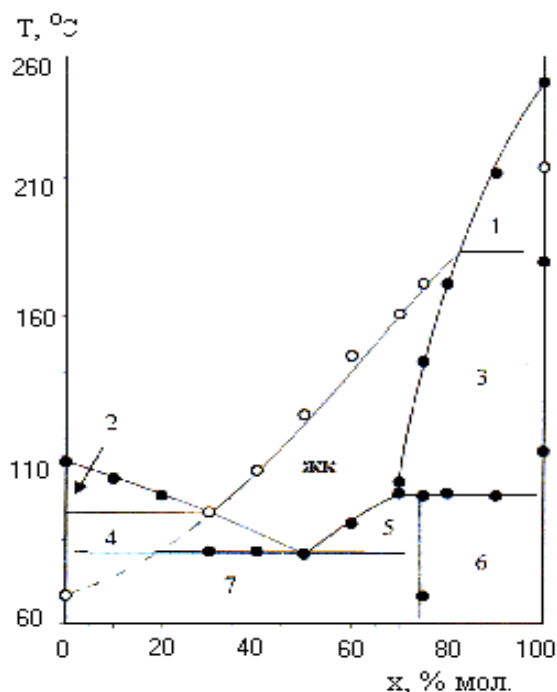


Рис. 2. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $x(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} + (100-x)(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb}$. ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора соответственно. Цифрами обозначены двухфазные области сосуществования: 1 — (ИЖ + K_{Na}); 2 — (ИЖ + K_{Pb}); 3 — (ЖК + K_{Na}); 4 — (ЖК + K_{Pb}); 5 — (ЖК + K_{P}); 6 — (K_{P} + K_{Na}); 7 — (K_{P} + K_{Pb}), где K_{Pb} , K_{Na} и K_{P} — твердые фазы изобутирата свинца, пальмитата натрия и инконгруэнтно плавящегося соединения соответственно.

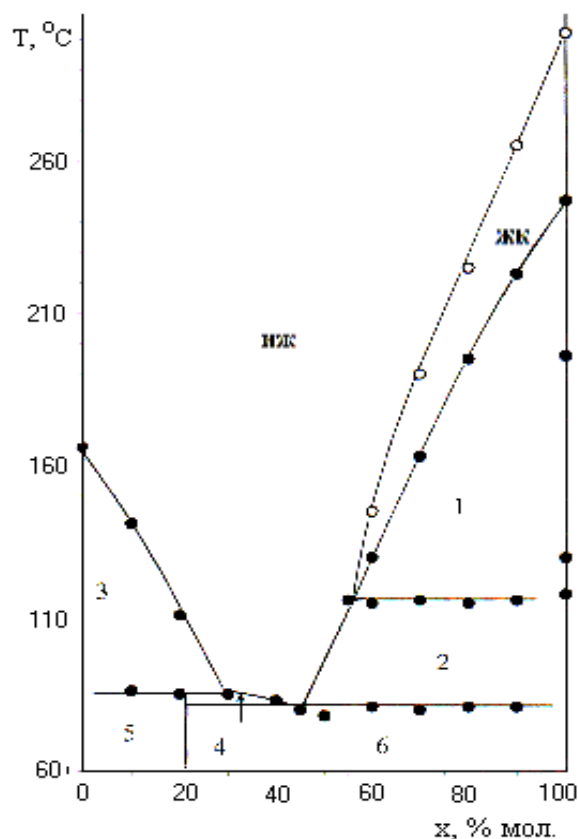


Рис. 3. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $[x\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + (100-x)(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Pb}$. ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора соответственно. Цифрами обозначены двухфазные области сосуществования: 1 — (ЖК + K_{Na}); 2 — (ИЖ + K_{Na}); 3 — (ИЖ + K_{Pb}); 4 — (ИЖ + K_{P}); 5 — (K_{Pb} + K_{P}); 6 — (K_{P} + K_{Na}), где K_{Pb} , K_{Na} и K_{P} — твердые фазы изобутирата свинца, пальмитата натрия и инконгруэнтно плавящегося соединения Р соответственно. Светлыми кружками обозначены температуры просветления образцов, черными — данные по ДТА, полученные в режиме нагревания.

≤ 82 % мол. Инвариантная точка при 102 °С, $x = 25$ % мол. является метатектической точкой, где сосуществуют мезоморфная и изотропная жидкости с твердой фазой пальмитата свинца. В системе наблюдается переохлаждение и образование оптически изотропных и анизотропных стекол в области $30 \leq x \leq 100$ % мол.

Значения температур просветления мезофазы обнаруживают отрицательное отклонение от аддитивной прямой, соединяющей скрытую $T_{\text{пр}}$ мезофазы изобутирата натрия со скрытым значением $T_{\text{пр}}$ мезофазы пальмитата свинца, которое по нашей оценке составляет 70 °С.

Система $x\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + (100-x) [(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Pb}$. Фазовая диаграмма системы представлена на рис. 3. Две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 80°C , $x = 45\%$ мол. В системе образуется инконгруэнтно плавящееся соединение (P) при вероятном мольном соотношении $1\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} : 4(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO})_2\text{Pb}$, перитектическая точка установлена при 85°C , $x = 30\%$ мол. Жидкокристаллический раствор образуется по мезоперитектической реакции при 115°C и существует в области $55 \leq x \leq 100\%$ мол. В мезоперитектической точке при 115°C , $x = 55\%$ мол. жидкокристаллический и изотропный расплавы сосуществуют с твердой фазой пальмитата натрия. Для системы характерно переохлаждение и образование оптически изотропных стекол от 0 до 70 % мол.

Внутренние разрезы

На рис. 4, 5 представлены температуры плавления и просветления мезофазы для изученных внутренних разрезов тройной взаимной системы.

Разрез 1: $x(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} + (100-x) [0.45\% \text{ мол. } \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + 0.55\% \text{ мол. } (\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb}]$. Три ветви кривой плавкости пересекаются в двух точках при 86°C , $x = 15\%$ мол. и при 106°C , $x = 50\%$ мол. Жидкокристаллический раствор типа

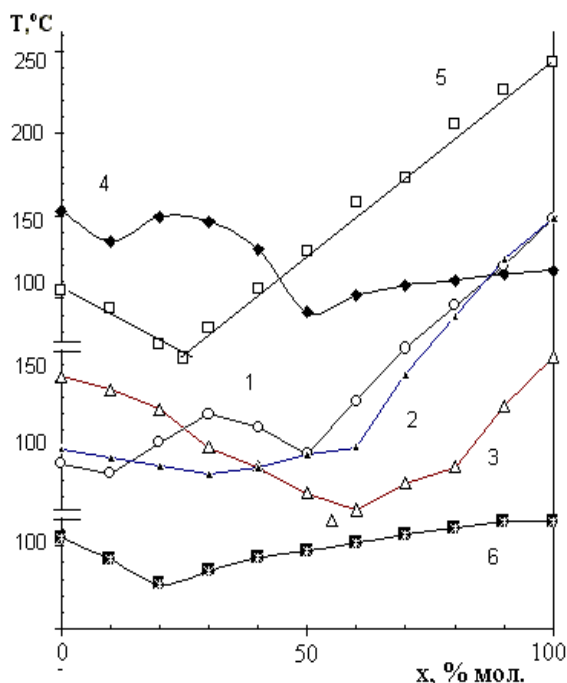


Рис. 4. Температуры плавления для изученных внутренних разрезов тройной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+} | (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$. Номера кривых соответствуют номерам разрезов в тексте.

сметик А существует в области $0 \leq x \leq 85\%$ мол.

Разрез 2: $x(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} + (100-x) [0.2\% \text{ мол. } \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + 0.8\% \text{ мол. } (\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb}]$. Две ветви кривой плавкости пересекаются в точке при 90°C , $x = 30\%$ мол. В системе имеется переходная точка при 114°C , $x = 62\%$ мол.

Разрез 3: $x[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Pb} + (100-x) [0.48\% \text{ мол. } \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + 0.52\% \text{ мол. } (\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa}]$. Две ветви кривой плавкости в этой системе пересекаются в точке при 67°C , $x = 65\%$ мол. В системе имеется переходная точка при 100°C , $x = 82\%$ мол. Жидкокристаллический раствор существует в области $0 \leq x < 70\%$ мол. В системе наблюдается стеклообразование в области переохлаждения $30 \leq x < 100\%$ мол.

Разрез 4: $x(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb} + (100-x) [0.48\% \text{ мол. } \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + 0.52\% \text{ мол. } (\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa}]$. В системе три ветви кривой плавкости пересекаются в двух эвтектических точках при 134°C , $x = 10\%$ мол. и при 92°C , $x = 50\%$ мол. Жидкокристаллический раствор типа смектик А существует в системе в области $0 \leq x \leq 85\%$ мол. Стекла в системе образуются от 0 до 40 % мол. пальмитата свинца.

Разрез 5: $x\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + \{0.45\% \text{ мол. } (\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa} + 0.55\% \text{ мол. } [(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Pb}\}$. Две ветви кривой плавкости пересекаются в точке при

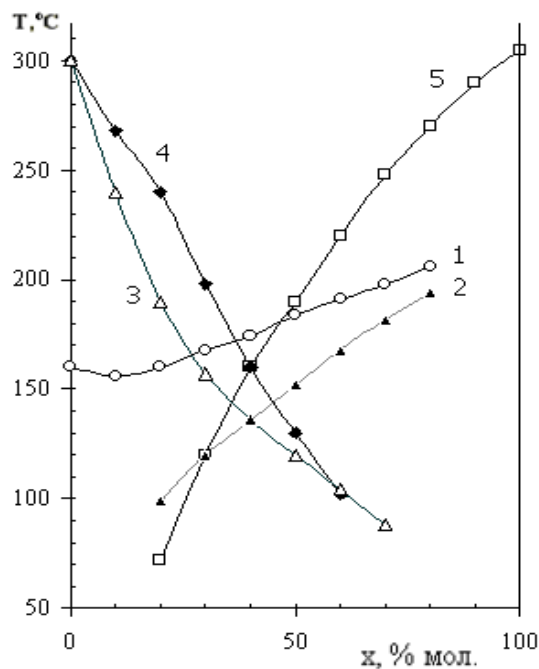


Рис. 5. Температуры просветления мезофазы для изученных внутренних разрезов тройной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+} | (\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-, \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$. Номера кривых соответствуют номерам разрезов в тексте.

67 °C, $x = 18$ % мол. Система имеет переходную точку при 112 °C, $x = 46$ % мол. Жидкокристаллический раствор существует в области $20 < x \leq 100$ % мол. В системе наблюдается стеклообразование в области переохлаждения $0 \leq x < 40$ % мол.

Разрез 6: $x(C_{15}H_{31}COO)_2Pb + \{0.45 \text{ \% мол. } (CH_3)_2CHCOONa + 0.55 \text{ \% мол. } [(CH_3)_2CHCOO]_2Pb\}$. Две ветви кривой плавкости в этой системе пересекаются в точке при 86 °C, $x = 18$ % мол. В системе в области от 0 до 40 % мол. пальмитата свинца наблюдается переохлаждение и стеклообразование. Жидкие кристаллы в системе не образуются.

На основании исследованных 4 боковых систем, 2 диагональных разрезов и шести внутренних разрезов получена пространственная диаграмма тройной взаимной системы $Na^+, Pb^{2+} | (CH_3)_2CHCOO^-, C_{15}H_{31}COO^-$ (рис. 6), а также температурно-концентрационный интервал существования жидкокристаллической фазы в ней (рис. 7).

Проведенное исследование показало, что в тройной взаимной системе $Na^+, Pb^{2+} | (CH_3)_2CHCOO^-, C_{15}H_{31}COO^-$ с одним индивидуально мезоморфным компонентом — пальмитатом натрия реализуется жидкокристаллическая фаза в широком температурно-концентрационном интервале: при замене катионов натрия на катионы свинца до 85 % мол. и при замене пальмитат-аниона на

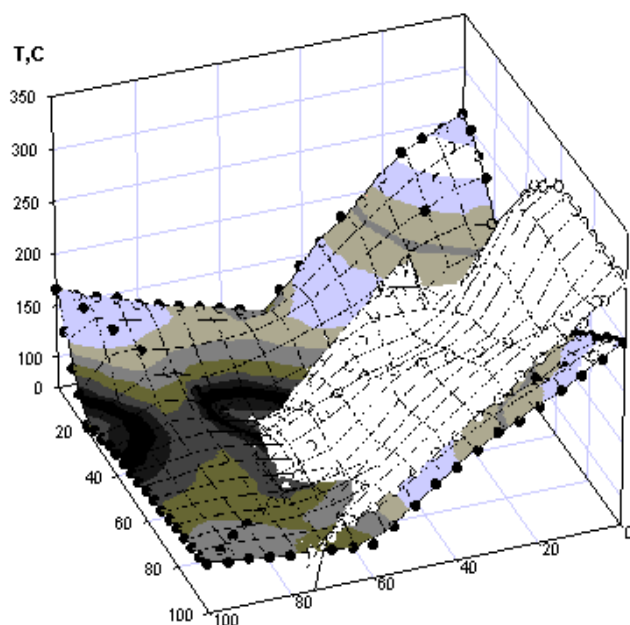


Рис. 6. Пространственная диаграмма тройной взаимной системы $Na^+, Pb^{2+} | (CH_3)_2CHCOO^-, C_{15}H_{31}COO^-$, где A = $(C_{15}H_{31}COONa)$, B = $(C_{15}H_{31}COO)_2Pb$, C = $(CH_3)_2CHCOONa$, D = $(CH_3)_2CHCOO)_2Pb$. Плоскость просветления мезофазы указана белым цветом, плоскость ликвидуса — серым.

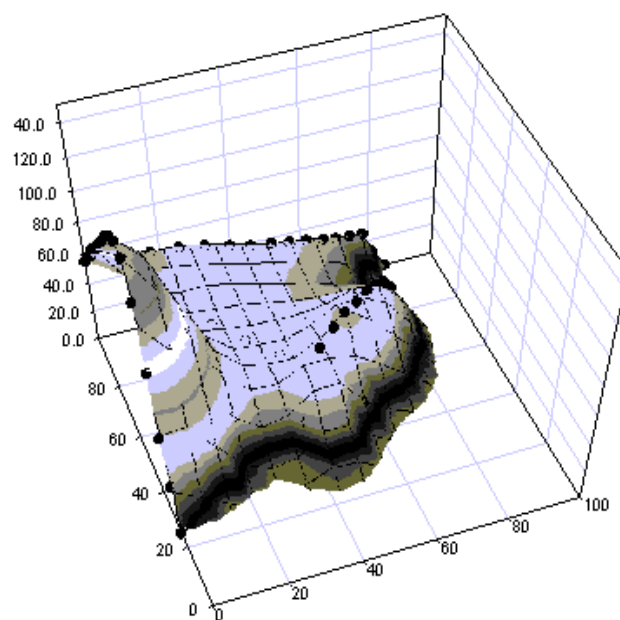


Рис. 7. Пространственная диаграмма температурно-концентрационного интервала существования жидкокристаллической фазы в тройной взаимной системе $Na^+, Pb^{2+} | (CH_3)_2CHCOO^-, C_{15}H_{31}COO^-$, где A = $(C_{15}H_{31}COONa)$, B = $(C_{15}H_{31}COO)_2Pb$, C = $(CH_3)_2CHCOONa$, D = $(CH_3)_2CHCOO)_2Pb$.

изобутират-анион — до 75 % мол. Максимальная термостабильность жидкокристаллической композиции ($T_{пр} = 310$ °C) достигается в боковой бинарной системе изобутирата и пальмитата натрия, а самые низкоплавкие жидкокристаллические композиции ($T_{пл} = 67$ °C) получены внутри квадрата концентраций тройной взаимной системы при следующих концентрациях композиций: 65 % мол. $[(CH_3)_2CHCOO]_2Pb$, 16.8 % мол. $C_{15}H_{31}COONa$ и 18.2 % мол. $(CH_3)_2CHCOONa$, а также при 45.1 % мол. $[(CH_3)_2CHCOO]_2Pb$, 18 % мол. $C_{15}H_{31}COONa$ и 36.9 % мол. $(CH_3)_2CHCOONa$. Способность пальмитата свинца и изобутирата натрия поддерживать жидкокристаллическое упорядочение в изученной тройной взаимной системе в широком температурном интервале концентраций (вплоть до 85 % мол. $(C_{15}H_{31}COO)_2Pb$ и 75 % мол. $(CH_3)_2CHCOONa$) свидетельствует об их латентном мезоморфизме. Скрытые жидкокристаллические свойства изобутирата натрия нами были описаны ранее [2]. Скрытое значение температуры просветления мезофазы пальмитата свинца было оценено в этой работе путем экстраполяции линий температур просветления в изученных бинарных и квазибинарных системах (рис. 1, 2, 5) и составило ≈ 70 °C. Таким образом, дан-

ное исследование показало наличие скрытого мезоморфизма у пальмитата свинца, что доказывает установленное нами ранее правило ионной мезогенности [1, 4].

РЕЗЮМЕ. Методами диференційного термічного аналізу та політермічної поляризаційної мікроскопії вивчено температурно-концентраційні області утворення рідких кристалів у потрійній взаємній системі, що складається з ізобутиратів та пальмітатів натрію і свинцю.

SUMMARY. Temperature and concentration ranges of liquid crystal formation in ternary reciprocal systems of sodium and lead iso-butyrate and palmitate have been studied by differential thermal analysis and hot-stage polarization microscopy techniques.

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

Поступила 06.06.2008

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

В.А. Дорошук, Н.А. Гонта, С.А. Куличенко

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В РАСТВОРАХ НЕИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА TRITON X-100 В ПРИСУТСТВИИ ФЕНОЛА

Изучено влияние концентрационных условий и кислотности на фазовое расслоение в растворах неионного поверхностно-активного вещества Triton X-100 в присутствии фенола. Исследованы состав и лиофильные свойства образующихся мицеллярных фаз. Оценены возможности применения фенол-индуцированной мицеллярной экстракции для концентрирования микрокомпонентов.

Температурные фазовые переходы в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используются при синтезе различных мезопористых материалов, очистке растворов от ПАВ и самих ПАВ от сопутствующих технологических примесей, определении их гидрофильно-липофильного баланса, моделировании внутриклеточных процессов в биохимии и т.д. [1—3]. В этом плане следует выделить фазовые переходы в точке Крафта для ионных ПАВ и в точке помутнения для неионных ПАВ (НПАВ). Так, одним из наиболее перспективных направлений применения фазового расслоения в растворах полиоксисилированных НПАВ при температуре помутнения является мицеллярно-экстракционное концентрирование микрокомпонентов [4, 5]. Мицеллярная экстракция микропримесей легко сочетается с физико-химическими и физическими методами анализа, поз-

воляет снижать абсолютный и относительный пределы определения за счет непосредственного концентрирования микрокомпонентов и модификации аналитической формы неионными ПАВ [6, 7]. Кроме этого, перспективность применения мицеллярно-экстракционного концентрирования обусловливается достижением высоких коэффициентов абсолютного концентрирования при использовании небольших объемов пробы и сравнительной нетоксичностью используемых ПАВ по сравнению с органическими растворителями [8, 9].

Растворимость неионных ПАВ в воде обусловлена образованием водородных связей между атомами кислорода полиоксисилиеновой цепи НПАВ и молекулами воды [10]. При нагревании водных растворов неионных ПАВ выше некоторой температуры, температуры помутнения (T_m), эти связи разрушаются и в системе происходит

© В.А. Дорошук, Н.А. Гонта, С.А. Куличенко, 2008

фазовое расслоение. В результате образуются две фазы: сформированная крупными гидратированными мицеллами мицеллярная фаза НПАВ и водно-мицеллярный раствор с концентрацией НПАВ, близкой к критической концентрации мицеллообразования. Для концентрирования микрокомпонентов используется мицеллярная фаза.

В литературе описано несколько вариантов достижения помутнения и фазового расслоения в растворах неионных ПАВ. Классическим способом стимулирования фазообразования является нагревание растворов до температуры помутнения и разрушение гидратной оболочки полиоксидиленовой цепи за счет тепловой энергии [10]. Однако нагревание системы вследствие возможного протекания гидролитических реакций или испарения субстратов несколько ограничивает сферу практических применений данного явления [4]. Альтернативным приемом достижения фазообразования является введение в растворы НПАВ гидротропных добавок, способных эффективно понижать температуру помутнения (до комнатной и ниже) [11–13]. В качестве гидротропов используют фенолы, спирты, электролиты, кислородсодержащие блок-сополимеры [11, 12]. В литературе отмечается, что наибольшее понижение величин T_p растворов НПАВ наблюдается в присутствии фенола [13]. Низкотемпературные варианты мицеллярной экстракции представляются весьма перспективными для концентрирования и разделения легко гидролизующих ионов металлов, летучих пестицидов и биоматериалов [14–16].

Характер распределения субстратов между водной и мицеллярной фазами существенно зависит от условий образования и свойств фаз НПАВ. Однако данные по фазовому расслоению в растворах НПАВ в присутствии фенола практически отсутствуют. Исследования в этой области находятся на начальной стадии и требуют последовательного углубления. Поэтому нами изучено влияние основных факторов на температуру помутнения, объем и лиофильные свойства мицеллярных фаз неионного ПАВ Triton X-100 (TX-100) в присутствии фенола для их рационального использования в целях концентрирования.

В качестве неионного ПАВ использовали препарат Triton X-100 (Merck) — 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил-полиэтиленгликоль (4-(C₈H₁₇)C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₀OH). Выбор Triton X-100 обусловлен его способностью к более быстрому, по сравнению с другими неионными ПАВ, формированию фаз при нагревании растворов, компакт-

ностью и приемлемой вязкостью формируемой мицеллярной фазы.

Фенол был квалификации ч.д.а. Использовали малахитовый зеленый ч.д.а. и додецилсульфат натрия (Merck). Рабочие растворы Triton X-100, фенола, малахитового зеленого (МЗ) и додецилсульфата натрия (ДДСН) готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Кислотность растворов устанавливали добавлением соляной кислоты и гидроксида калия.

Спектры поглощения измеряли с помощью спектрофотометра СФ-46 и фотоколориметра КФК-3. Кислотность растворов измеряли с помощью рН-метра рН-340 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Охлажденные до 3 °С растворы НПАВ известной концентрации, содержащие все необходимые компоненты (фенол, кислота-щелочь), помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 10 мл, закрепляли в штатив и нагревали до температуры помутнения. Температуру растворов контролировали с помощью термометров, погруженных в цилиндры и непосредственно в баню. Нагревание растворов проводили со скоростью ~0.5 °С/мин. Температуру помутнения фиксировали при появлении характерной опалесценции. Поскольку плотность мицеллярной фазы несколько выше плотности воды, образующаяся фаза НПАВ собиралась на дне мерного цилиндра. Время расслоения фаз составляло 15–30 мин.

Распределение НПАВ между водной и мицеллярной фазами контролировали спектрофотометрически по реакции образования ассоциата малахитового зеленого с додецилсульфат-анионом, стабилизированного неионным ПАВ [17]. Установлено, что при увеличении содержания Triton X100 в исходном растворе с 0.01 до 0.08 М остаточная концентрация препарата в водном растворе после фазового расслоения линейно ($r=0.99$) возрастала с $1 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ М.

На основании полученных в работе данных рассчитывали мольные доли неионного ПАВ (μ_{TX-100}) и воды (μ_{H_2O}), а также мольное соотношение фенола и Triton X-100 в мицеллярной фазе ($(\nu_{PhOH}/\nu_{TX100})_{MF}$).

Эффективные числа гидратации определяли по методике [18] и рассчитывали по формуле:

$$\chi_r = \frac{(d_{НПАВ} \cdot V_{НПАВ} - m_{НПАВ}) \cdot M_{НПАВ}}{m_{НПАВ} \cdot 18 \cdot n},$$

где $V_{НПАВ}$ — объем мицеллярной фазы, мл; $m_{НПАВ}$ — масса НПАВ в мицеллярной фазе, г; $M_{НПАВ}$ — средняя молекулярная масса НПАВ;

18 — молекулярная масса воды; $d_{\text{НПАВ}}$ — плотность мицеллярной фазы, г/мл, которую принимали за единицу; n — среднее количество оксиэтильных фрагментов в полиоксиэтиленовой цепи НПАВ.

Массу НПАВ в мицеллярной фазе находили по формуле:

$$m_{\text{НПАВ}} = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) \cdot V_{\text{исх}}}{100},$$

где $V_{\text{исх}}$ и $C_{\text{исх}}$ — объем, мл, и исходная концентрация, %, НПАВ в растворе до разделения фаз; 100 — фактор эквивалентности.

Распределение фенола между водной и мицеллярной фазами контролировали рН-метрическим титрованием с гидроксидом калия.

Для описания фазового расслоения в растворах НПАВ в присутствии фенола можно использовать несколько подходов. Наиболее простым является феноменологический описательный подход. Влияние добавок фенола на мицеллярно-экстракционные системы можно также рассматривать в рамках модели межфазового распределения гидротропа между водной и мицеллярной фазами. И наконец, следует учитывать возможность химического взаимодействия фенола и неионного ПАВ. С нашей точки зрения, комплексный подход, учитывающий все возможные в системе процессы, является наиболее удобным.

Фазовое расслоение в растворах индивидуального Triton X100. Помутнение и расслоение фаз в 0.25 %-м растворе Triton X100 наблюдается при температуре 67 °С, а объем формирующейся мицеллярной фазы составляет ~0.1 мл (рис. 1). Увеличение концентрации НПАВ приводит к постепенному уменьшению температуры помутнения и в 11 %-м растворе значение $T_{\text{п}}$ снижается до 64 °С.

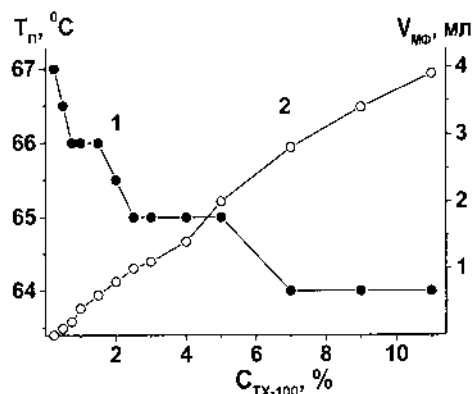


Рис. 1. Зависимость температуры помутнения (1) и объема мицеллярной фазы НПАВ (2) от концентрации Triton X-100 в растворе. рН 6.5; $V_0=10$ мл.

Аналогичная тенденция снижения температуры помутнения с увеличением содержания НПАВ наблюдалась и для других полиоксиэтилированных алкилфенолов [18]. Однако изменения значений $T_{\text{п}}$ в растворах ОП-7 и ОП-10 оказались более существенными (~10—15 °С) [18].

В противоположность температуре помутнения, с возрастанием концентрации исходного раствора объем формирующейся мицеллярной фазы ($V_{\text{мф}}$) Triton X-100 увеличивается (рис. 1). Так, из 1 %-го раствора Triton X-100 выделяется 0.4 мл мицеллярной фазы, а при работе с 11 %-м раствором величина $V_{\text{мф}}$ составляет 4.0 мл.

Величина соотношения объемов исходного раствора и объема фазы НПАВ ($K=V_0/V_{\text{мф}}$), которая определяет возможности абсолютного концентрирования в методе мицеллярной экстракции, является максимальной для разбавленных растворов. Так, для 0.5 %-го раствора Triton X-100 $K \approx 100$. Увеличение содержания НПАВ приводит к значительному уменьшению коэффициента концентрирования и при экстракции из 11 %-го раствора Triton X-100 $K=2.6$. Следовательно, для эффективного концентрирования микрокомпонентов целесообразно использовать именно разбавленные растворы неионных ПАВ.

Эффективность и селективность концентрирования субстратов различной гидрофобности существенно зависит от лиофильных свойств мицеллярной фазы, и, соответственно, содержания в ней воды. Поэтому в работе рассчитали мольные доли Triton X-100 ($\mu_{\text{ТХ-100}}$) и воды ($\mu_{\text{H}_2\text{O}}$) в мицеллярной фазе НПАВ. Следует отметить, что полученные результаты оказались несколько неожиданными: мольная доля воды в фазах, формирующихся из 15 %-х растворов Triton X-100, практически в сто раз превышает содержание НПАВ (рис. 2). Так, значения $\mu_{\text{ТХ-100}}$ и $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ в мицеллярных фазах, формирующихся из 1 %-го раствора НПАВ составляют 0.8 и 99.2 % соответственно. В общем случае, увеличение содержания Triton X-100 в исходном растворе приводит к возрастанию содержания НПАВ в мицеллярной фазе и уменьшению содержания в ней воды (рис. 2). Анализ кривых $\mu_{\text{ТХ-100}} = f(C_{\text{НПАВ}})$ и $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = f(C_{\text{НПАВ}})$ позволяет выделить два интервала НПАВ с разными тангенсами угла наклона концентрационных зависимостей. Так, в диапазоне концентраций 1—2.5 % мольные доли обоих компонентов практически не изменяются. При $C_{\text{НПАВ}} > 2.5$ % наблюдается резкое увеличение содержания Triton X-100 в мицеллярной фазе и, соответственно, уменьшение содержания воды. Такой характер зави-

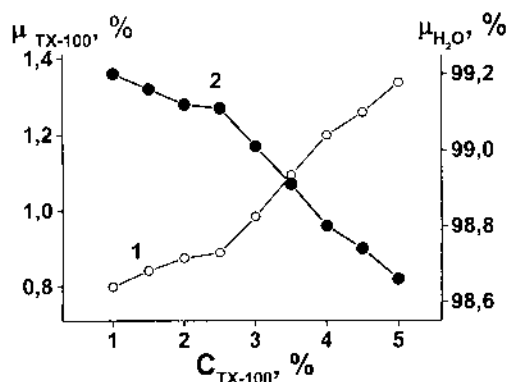


Рис. 2. Зависимость мольной доли Triton X-100 (1) и воды (2) в мицеллярной фазе от концентрации НПАВ в исходном растворе. Здесь и на рис. 3, 4 рН 6.5, $V_0 = 10$ мл.

симостей $\mu_{\text{ТХ-100}} = f(C_{\text{НПАВ}})$ и $\mu_{\text{Н}_2\text{O}} = f(C_{\text{НПАВ}})$ может свидетельствовать о структурных перегруппировках в растворе Triton X-100 при $C_{\text{НПАВ}} = 2.5\%$. Известно, что ПАВ характеризуются несколькими критическими концентрациями мицеллообразования в растворах (ККМ, ККМ₂, ККМ_н), отвечающих различным формам агрегатов ПАВ — мицеллы различной формы, везикулы, ламеллы и др. Очевидно, некоторый из таких фазовых переходов реализуется и в исследованной системе.

Для сопоставления лиофильных свойств различных мицеллярных фаз в работе определили так называемые эффективные числа гидратации фаз Triton X-100. Рассчитанные значения χ_r соответствуют количеству молекул воды, приходящихся на один атом кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ в мицеллярной фазе [18]. Установлено, что фазы, формирующиеся из 1—2.5 %-х растворов Triton X-100, характеризуются близкими значениями χ_r в интервале 11.9—11.3. Дальнейшее увеличение содержания НПАВ в исходном

растворе приводит к монотонному уменьшению гидратации фаз НПАВ. Так, при $C_{\text{НПАВ}} = 5\%$ рассчитанное значение χ_r снижается практически в два раза и составляет 7.3.

Таким образом, образованные из разбавленных растворов Triton X-100 мицеллярные фазы содержат большее количество воды и потенциально пригодны для концентрирования умеренно гидрофобных субстратов. И, наоборот, компактные мицеллярные фазы, формирующиеся из концентрированных растворов, с нашей точки зрения, представляются перспективными для концентрирования гидрофобных микрокомпонентов.

Фазовое расслоение в растворах Triton X-100 в присутствии фенола. Введение в водные растворы НПАВ фенола приводит к существенному понижению температуры помутнения. Установлено, что введение небольших добавок (0.2 %) фенола к 0.5 %-му раствору Triton X-100 понижает температуру помутнения на 10 °С. Возрастание содержания фенола до 0.8 % приводит к уменьшению значения T_p в исследованной системе до 18 °С (рис. 3, а). При дальнейшем увеличении концентрации гидротропной добавки величина T_p практически не изменяется и зависимость $T_p = f(C_{\text{PhOH}}/C_{\text{ТХ-100}})$ выходит на плато при $T_p = 3$ °С. Аналогичные кривые были получены и при больших концентрациях НПАВ (рис. 3, а). Примечательно, что с увеличением содержания НПАВ в системе выход зависимости $T_p = f(C_{\text{PhOH}}/C_{\text{ТХ-100}})$ на плато наблюдается при меньшем молярном соотношении фенола и Triton X-100.

Понижение температуры помутнения в растворах НПАВ в присутствии фенола можно объяснить образованием водородных связей между гидроксигруппой фенола и атомом кислорода полиоксиэтиленовой цепи, что приводит к уменьшению гидратации неионного ПАВ и, соответ-

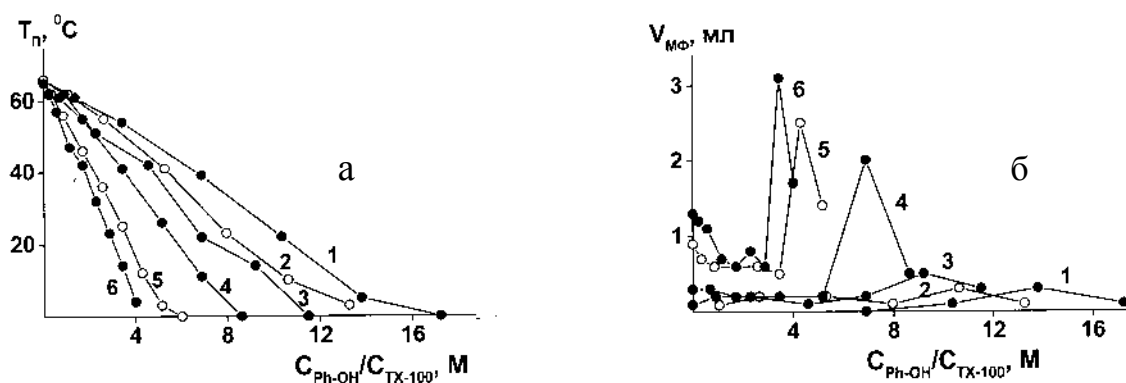


Рис. 3. Зависимость температуры помутнения (а) и объема мицеллярной фазы (б) Triton X-100 от концентрации фенола в исходном растворе. $C_{\text{ТХ-100}}$ — 0.5 (1); 0.65 (2); 0.75 (3); 1.0 (4); 2.0 (5); 3.0 % (6).

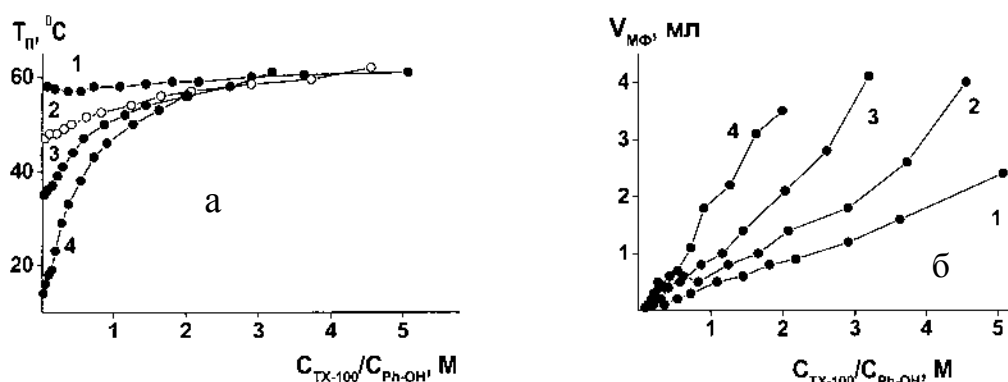


Рис. 4. Зависимость температуры помутнения (а) и объема мицеллярной фазы (б) Triton X-100 от концентрации НПАВ в исходном растворе. $C_{\text{Ph-OH}}$ — 0.02 (1); 0.04 (2); 0.05 (3); 0.085 М (4).

венно, возрастанию его гидрофобности.

Кривые $T_{\text{п}} = f(C_{\text{Ph-OH}}/C_{\text{ТХ-100}})$, полученные для разных концентраций неионного ПАВ, характеризуются различными тангенсами угла наклона. С нашей точки зрения, при некотором критическом соотношении концентраций фенола и НПАВ в системе $(C_{\text{Ph-OH}}/C_{\text{ТХ-100}})_{\text{кр}}$, соответствующем выходу обсуждаемых зависимостей на плато, происходит изменение природы образующейся фазы. При этом полученное экстраполяцией зависимости $(C_{\text{Ph-OH}}/C_{\text{ТХ-100}})_{\text{кр}} = f(C_{\text{ТХ-100}})$ на нулевую концентрацию НПАВ значение этого соотношения хорошо коррелирует со степенью оксиэтилирования Triton X-100.

Зависимости объема формирующейся мицеллярной фазы от концентрации фенола в исходном растворе оказались более сложными. В общем случае увеличение содержания Triton X-100 приводит к возрастанию величины $V_{\text{МФ}}$ (рис. 3, б). Так, при содержании НПАВ и фенола 1.0 и 0.5 % соответственно в системе выделяется 0.2 мл мицеллярной фазы. При увеличении концентрации НПАВ до 2 % величина $V_{\text{МФ}}$ возрастает до 0.6 мл.

Добавки фенола в широком концентрационном интервале на объем мицеллярной фазы Triton X-100 практически не влияют. Однако при некотором критическом соотношении $C_{\text{Ph-OH}}/C_{\text{ТХ-100}}$ отвечающем также выходу температурных зависимостей на плато, наблюдается существенное увеличение $V_{\text{МФ}}$ и зависимости $V_{\text{МФ}} = f(C_{\text{Ph-OH}}/C_{\text{ТХ-100}})$ характеризуются наличием максимума.

Увеличение концентрации неионного ПАВ в растворе при постоянном содержании фенола приводит к увеличению температуры помутнения и объема мицеллярной фазы (рис. 4). Так, зависимость $T_{\text{п}} = f(C_{\text{ТХ-100}}/C_{\text{Ph-OH}})$ характеризуется начальным восходящим участком и с увеличением концентрации Triton X-100 значения $T_{\text{п}}$ и $V_{\text{МФ}}$ при-

ближаются к аналогичным параметрам растворов индивидуального НПАВ. Логично, что увеличение доли Triton X-100 в системе нивелирует влияние гидротропной добавки и параметры фазообразования возвращаются к показателям чистых растворов НПАВ.

Полученные данные позволяют конструировать оптимальные фенол-индуцированные мицеллярные системы с низкими значениями температуры помутнения и высокими коэффициентами абсолютного концентрирования. При этом применение концентрированных растворов НПАВ для выделения микрокомпонентов нецелесообразно.

Изучение влияния кислотности исходных растворов показало, что в интервале pH 0.5—9.5 значение $T_{\text{п}}$ и объем мицеллярных фаз практически не изменяется (рис. 5). При дальнейшем увеличении pH температура помутнения резко возрастает и приближается к значениям $T_{\text{п}}$ в растворах индивидуального НПАВ. Примечательно, что значение pH перегиба зависимости $T_{\text{п}} = f(\text{pH})$ соответствует эффективному значению $\text{p}K_{\text{a}}$ фенола

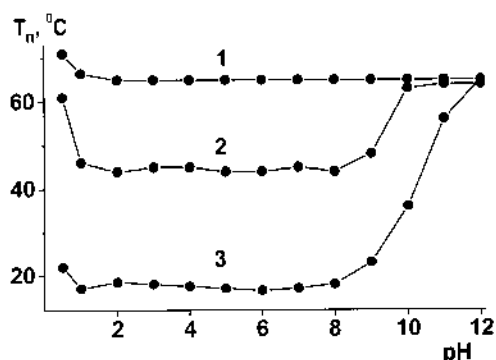


Рис. 5. Зависимость температуры помутнения в индивидуальном растворе Triton X-100 (1) и в присутствии фенола (2, 3) от pH. $C_{\text{ТХ-100}}$ — 2.0 %; $C_{\text{Ph-OH}}$ — 0.05 (2), 0.1 М (3); $V_0 = 10$ мл.

в растворах НПАВ. Таким образом, ответственной за гидротропное действие фенола является его молекулярная форма и понижение T_n можно объяснить образованием водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтильной цепи НПАВ и водородом гидроксигруппы фенола. Кроме этого, в сильнощелочных растворах наблюдалось уменьшение объема мицеллярной фазы, вызванное, очевидно, деструкцией неионного ПАВ [10].

Интересные результаты были получены при расчете эффективных чисел гидратации фенол-индуцированных мицеллярных фаз Triton X-100 (таблица). Показано, что введение фенола в растворы НПАВ существенно уменьшает гидратацию мицеллярной фазы. Так, 0.25 %-е добавки гидротропа понижают значения χ_r фаз, образованных из 1 %-го раствора Triton X-100, в четыре раза. Аналогичная тенденция наблюдалась и для более концентрированных растворов НПАВ (таблица). Следует отметить, что увеличение содержания фенола в широком диапазоне на гидратацию мицеллярных фаз практически не влияет и величины χ_r приобретают постоянное значение. Однако при критическом соотношении фенола и НПАВ, отвечающем выделению максимального объема мицеллярной фазы, наблюдается резкое усиление гидратации фаз НПАВ. Увеличение концентрации фенола сверх критической обратно уменьшает значения χ_r .

Возрастание содержания Triton X-100 в растворе при постоянной концентрации фенола приводит к увеличению чисел гидратации формирующихся мицеллярных фаз. Так, при $C_{Ph-OH} = 0.25\%$ с увеличением содержания НПАВ от 1

Зависимость эффективных чисел гидратации мицеллярных фаз Triton X-100 от концентрации фенола

$C_{Ph-OH}, \%$	χ_r		
	$C_{НПАВ}=1.0\%$	$C_{НПАВ}=1.5\%$	$C_{НПАВ}=2.0\%$
0	11.3	11.6	11.3
0.25	3.7	6.3	7.6
0.50	4.0	6.3	7.6
0.75	4.1	6.2	7.5
1.00	4.2	6.2	7.4
1.25	85.0*	33.0*	22.6*
1.50	17.8*	18.0*	—

* Достижение критического соотношения $(C_{Ph-OH}/C_{TX-100})_{кр}$.

до 2 % наблюдается двукратное увеличение χ_r . Логично, что избыток Triton X-100 препятствует эффективному вытеснению воды из мицеллярной фазы фенолом.

Гидрофобизация мицеллярных фаз Triton X-100 в присутствии фенола может быть использована в практике анализа для концентрирования и разделения высокогидрофобных субстратов. Этот прием может также применяться при разделении фракций биоматериалов в зависимости от их гидрофобности [19].

Установлено, что повышение соотношения C_{Ph-OH}/C_{TX-100} в исходном растворе приводит к возрастанию содержания фенола в мицеллярной фазе и величина $(v_{Ph-OH}/v_{TX-100})_{mf}$ увеличивается (рис. 6). При этом в исследованном диапазоне концентраций фенола молярное соотношение фенола и воды в фазе Triton X-100 меньше, по сравнению

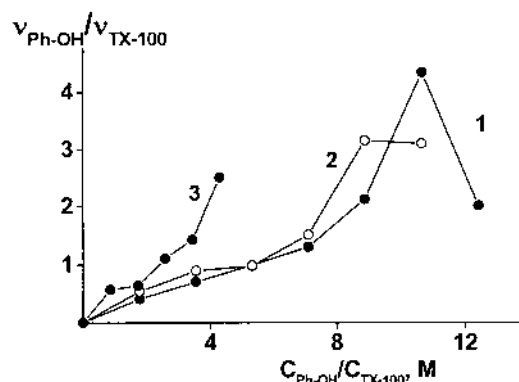


Рис. 6. Зависимость молярного соотношения фенола и Triton X-100 в мицеллярной фазе от их соотношения в исходном растворе. C_{TX-100} — 1.0 (1); 2.0 (2); 3.0 % (3); рН 6.5, $V_0 = 10$ мл.

с аналогичным соотношением в водном растворе. Примечательно, что зависимости $(v_{Ph-OH}/v_{TX-100})_{mf} = f(C_{Ph-OH}/C_{TX-100})$ характеризуются двумя тангенсами угла наклона. Так, достижение величины $(v_{Ph-OH}/v_{TX-100})_{mf} = 1$ (соотношение НПАВ : фенол = 1 : 1) возможно только при большом избытке фенола в исходном растворе (рис. 6). При достижении такого соотношения наблюдается скачкообразное повышение содержания фенола в мицеллярной фазе и, таким образом, образование аддуктов НПАВ : фенол = 1:1 является лимитирующим. Следует отметить, что даже при большом избытке фенола в исходном растворе значение $(v_{Ph-OH}/v_{TX-100})_{mf}$, отвечающее степени оксиэтилирования НПАВ, не достигается.

В работе также были измерены степени извлечения (R) и коэффициенты распределения (D)

фенола между водной и мицеллярной фазами. Установлено, что зависимость степени извлечения фенола от его концентрации в системе характеризуется участком плато на начальном участке и резким повышением значения R при концентрации гидротропа, отвечающей выделению максимального объема мицеллярной фазы. Так, при $C_{\text{TX-100}} = 1.0\%$ значения R составляют ~ 25 и $\sim 50\%$ соответственно. Коэффициент распределения фенола при $(C_{\text{PhOH}}/C_{\text{TX-100}})_{\text{кр}}$ приближается к единице, то есть распределение фенола происходит между водным раствором и водой мицеллярной фазы. При других соотношениях фенола и НПАВ значения $D > 1$, что свидетельствует о химическом взаимодействии между гидротропом и принимающей фазой.

Повышение концентрации НПАВ в исходном растворе приводит к увеличению значений R и D фенола, однако общий характер зависимостей не изменяется. При большом избытке неионного ПАВ наблюдается резкое увеличение коэффициента распределения фенола. Логично, что такие условия способствуют полному связыванию фенола с полиоксиэтиленовой цепью НПАВ и значение D субстрата увеличивается. Такой характер распределения в исследованной системе свидетельствует об образовании умеренно устойчивых аддуктов НПАВ—фенол.

Таким образом, изучено влияние основных факторов — концентрационных условий и кислотности — на фазовое расслоение в растворах неионного ПАВ Triton X-100 в присутствии фенола. Исследованы состав и лиофильные свойства образующихся фенол-индуцированных мицеллярных фаз НПАВ.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив концентраційних умов і кислотності на фазове розшарування у розчинах неіонної поверхнево-активної речовини Triton X-100 у присутності фенолу. Досліджено склад та ліофільні властивості утворених мицелярних фаз. Оцінено можливість застосування фенол-індукованої мицелярної екстракції для концентрування мікрокомпонентів.

SUMMARY. The influence of the concentration conditions and acidity on the phase separation in non-ionic

surfactant Triton X-100 solutions at the presence of phenol was investigated. The structure and lyophilic properties of the formed micellar phases were studied. Possibilities of the application of phenol-induced micellar extraction for the preconcentrating of the microcomponents were estimated.

1. Weckstrom K., Papageorgiou A.C. // J. Colloid Interface Sci. -2007. -**310**, № 1. -P. 151—162.
2. Blin J.L., Bleta R., Stebe M.J. // Ibid. -2006. -**300**, № 2. -P. 765—773.
3. Materna K., Cote G., Szymanowski J. // Ibid. -2004. -**269**, № 2. -P. 466—471.
4. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2002. -**57**, № 10. -С. 1018—1028.
5. Quina F.H., Hinze W.L. // Ind. Eng. Chem. Res. -1999. -**38**, № 11. -P. 4150—4168.
6. Doroshuk V.O., Kulichenko S.A., Lelyushok S.O. // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**291**, № 1. -P. 251—255.
7. Дорошук В.А., Куличенко С.А. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 5. -С. 458—463.
8. Doroshuk V.O., Lelyushok S.O., Ishchenko V.B., Kulichenko S.A. // Talanta. -2004. -**64**, № 4. -P. 853—856.
9. Shariati S., Yamini Y. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -**298**, № 1. -P. 419—425.
10. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Пер. с нем. -М.: Химия, 1982.
11. Briganti G., Puvvada S., Blankschtein D. // J. Phys. Chem. -1991. -**95**, № 22. -P. 8989—8995.
12. Zhao G., Chen S.B. // Langmuir. -2006. -**22**. -P. 9129—9134.
13. Wang Z., Zhao F., Li D. // Colloids Surfaces. -2003. -**216**, № 1—3. -P. 207—214.
14. Saitoh T., Tani H., Kamidate T. et al. // Anal. Sci. -1994. -**10**, № 2. -P. 299—303.
15. Heegaard N.H., Jakobsen D.R., Klattschou D. // Anal. Biochem. -1997. -**253**, № 2. -P. 259—262.
16. Wang L., Cai Y., He B. et al. // Talanta. -2006. -**70**, № 1. -P. 47—51.
17. Сухан В.В., Куличенко С.А., Максимюк Е.Г., Доленко С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1991. -**34**, № 6. -С. 41—44.
18. Doroshuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -**1**, № 299. -P. 403—409.
19. Saitoh T., Hinze W.L. // Talanta. -1995. -**42**, № 1. -P. 119—127.

Л.Л. Коваленко, О.В. Овчар, А.Г. Білоус

ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$ (Ln — La, Nd)

У концентраційній області $0.05 \leq x \leq 0.07$ встановлено існування твердих розчинів $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$ ($Ln = La, Nd$), в яких часткове заміщення іонів барію йонами р.з.е. супроводжується утворенням структурних вакансій у підґратці титану. При цьому спостерігається зменшення об'єму елементарної комірки та ступеня тетрагональності структури перовскіту. В області існування твердих розчинів $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$ із збільшенням ступеня заміщення (x) спостерігається зниження температури фазового переходу та зростання максимальної величини діелектричної проникності (ϵ_{max}). При $0.05 \leq x \leq 0.07$ незалежно від йона р.з.е. перехід у спонтанно поляризований стан відбувається нижче кімнатної температури. При цьому синтезовані матеріали демонструють рекордно високу величину діелектричної проникності $\epsilon \approx 12000$ — 16000 (на частоті 1 МГц) та незначні діелектричні втрати — $tg\delta \approx 2$ — $4 \cdot 10^{-1}$.

Починаючи з відкриття метатитанату барію $BaTiO_3$ у 1942 році [1] ця сполука привертає значний науковий та практичний інтерес. Висока діелектрична проникність ($\epsilon \approx 1000$ — 1500), притаманна для $BaTiO_3$ [2, 3], зумовлює його широке використання в якості конденсаторного матеріалу, зокрема для створення багатошарових керамічних конденсаторів (БШКК) високої ємності [4, 5]. Величина діелектричної проникності при кімнатній температурі в першу чергу зумовлена сегентоелектричними характеристиками $BaTiO_3$, зокрема його температурою Кюрі (T_C), при якій досягаються максимальні значення ϵ . Відомо, що для нелегованого титанату барію T_C становить приблизно $120^\circ C$ [2, 3]. Раніше було показано, що зміна характеристик матеріалу на основі $BaTiO_3$ можлива при частковому заміщенні в катіонних підґратках $BaTiO_3$. Модифікація структури $BaTiO_3$ може призводити до зміщення температури Кюрі в область кімнатних температур, що спостерігається, наприклад, у твердих розчинах заміщення типу $Ba_{1-x}(Ca, Sr)_xTiO_3$, $BaTi_{1-x}(Zr, Sn)_xO_3$ [4, 6]. При цьому досягаються високі величини діелектричної проникності ($\epsilon \approx 5000$ — 8000) [5]. Проте для практичних застосувань необхідні матеріали з більшою величиною ϵ (≥ 10000). Крім того, синтез матеріалів на основі $BaTiO_3$ пов'язаний з можливістю часткового відновлення кераміки, що суттєво знижує її діелектричну проникність та електроізоляційні властивості [4, 7]. Відновлювані властивості $BaTiO_3$ можна понизити за рахунок введення в склад матеріалу легуючих акцепторних добавок, таких як MnO , Cr_2O_3 , CaO [4—6], або оксидів р.з.е., таких як Y_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 [7, 8]. В останньому випадку при певному співвідношенні концентрації добавок можливе утворення так званої “зернистої” (core-shell) структу-

ри, яка приводить до стабілізації матеріалу. Авторами роботи [8] на прикладі $BaTiO_3$, легованого La_2O_3 , було показано, що часткове заміщення барію лантаном, яке супроводжується утворенням вакансій у кристалографічних позиціях титану, може приводити до значного збільшення величини діелектричної проникності, виміряної при кімнатній температурі [9]. При цьому спостерігається майже лінійне зміщення температури Кюрі в область низьких температур. Високі значення діелектричної проникності були отримані авторами [9] в результаті спікання керамічного матеріалу в кисневій атмосфері протягом 3 діб. На жаль, в роботі [9] не приведені дані щодо величини діелектричних втрат ($tg\delta$) частково заміщеного титанату барію, що є вкрай важливе з точки зору перспектив його застосування. Можна також очікувати, що при спіканні кераміки на повітрі буде спостерігатись часткове відновлення $BaTiO_3$, що викликати певну деградацію його властивостей. Крім того, важливим є дослідження впливу природи р.з.е. на діелектричні властивості твердих розчинів $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$. Вирішення цього питання з практичної точки зору дозволить оптимізувати хімічний склад матеріалу з метою отримання найвищих значень ϵ та найнижчих $tg\delta$ разом із найбільш слабкою залежністю даних параметрів від температури.

Тому метою даної роботи було дослідження умов утворення твердих розчинів типу $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$, де $Ln = La, Nd$, та їх електрофізичних властивостей (ϵ та tg) у широкому частотному і температурному діапазонах.

Тверді розчини $Ba_{1-x}Ln_xTi_{1-x/4}O_3$, де $Ln = La, Nd$, вивчали при $x = 0.05$ та 0.07 . Відповідно до даних роботи [9] у цій концентраційній області можна було очікувати отримання матеріалів з най-

вищим значенням ϵ . Для синтезу використовували оксиди (La_2O_3 , Nd_2O_3 , TiO_2) та карбонати (BaCO_3) кваліфікації ос.ч. Полікристалічні матеріали синтезували в два етапи: на першому проводили попередню термообробку відповідно зважених та гомогенізованих сумішей, на другому — шихту після попередньої термообробки повторно гомогенізували та запресовували в заготовки циліндричної форми з діаметром 5.5 мм та висотою 6—7 мм. Спінання проводили на повітрі при температурі 1300—1400 °C протягом 8 год. Фазовий склад спечених зразків досліджували за допомогою рентгенівського дифракційного аналізу, проведеного на дифрактометрі ДРОН-ЗУМ з використанням CuK_α -випромінювання. Діелектричні параметри синтезованих зразків вивчали за допомогою Q-метрів та імпедансної спектроскопії з використанням імпедансометру Solartron 1260A та програмного забезпечення Smart.

Відповідно до результатів рентгенівського дифракційного аналізу, незалежно від типу йона р.з.е., у дослідженій концентраційній області ($0.05 \leq x \leq 0.07$) утворюються однофазні тверді розчини $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ — на дифрактограмах спечених зразків відсутні рентгенівські рефлекси додаткових кристалічних фаз (рис. 1). Слід відмітити, що порівняно з нелегованим BaTiO_3 (файл PDF # 05-0626) при частковому заміщен-

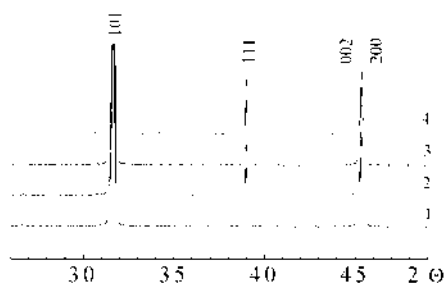


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми, зняті з полікристалічних зразків $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$, спечених при 1400 °C для $\text{Ln} = \text{La}$ (1, 3), $\text{Ln} = \text{Nd}$ (2, 4) при значеннях $x=0.05$ (1, 2) та $x=0.07$ (3, 4).

ні барію йонами р.з.е. об'єм елементарної комірки $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ зменшується на 2—5 % з 64.5 до 61—62 Å³. При цьому збільшення ступеня заміщення та зменшення йонного радіуса р.з.е. від La до Nd демонструє тенденцію до подальшого зменшення об'єму елементарної комірки. Проте в цьому випадку зміни знаходяться на межі інструментальної похибки. Невелике зменшення об'єму елементарної комірки, яке спостерігається в твердих розчинах $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$, імовірно, пов'я-

зане з меншим розміром йонів р.з.е. порівняно із йонами барію, а також утворенням вакансій у підгратці титану. Крім того, заміщення барію йонами р.з.е. (La та Nd) приводить до помітного зменшення ступеня тетрагональності елементарної комірки титанату барію (рис. 1). В усіх досліджених твердих розчинах на відносно малих кутах ($2\theta = 20\text{—}60^\circ$) рентгенівські рефлекси практично співпадають з аналогічними рефлексами кубічного BaTiO_3 (# 31-0174), зміщеними на 0.5 градуса на шкалі 2θ в напрямку вищих кутів.

Результати дослідження основних діелектричних характеристик (ϵ та $\text{tg}\delta$) в діапазоні частот від 10^2 до 10^7 Гц твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ представлені на рис. 2, з якого видно, що для досліджених складів характерна значна дисперсія діелектричної проникності. Величина ϵ змінюється від величин $\epsilon \approx 45000\text{—}150000$ на низьких частотах ($10^2\text{—}10^3$ Гц) до 5000—15000 на частоті 10^6 Гц. Зменшення величини діелектричної проникності з частотою пов'язане із зменшенням частки релаксаційного вкладу в загальну величину поляризації, що супроводжується появою характерних максимумів на частотних залежностях тангенса кута діелектричних втрат (рис. 2) [10]. Слід відмітити, що в усіх досліджених твердих розчинах діелектричні втрати демонструють тенденцію до подальшого збільшення з частотою, що зумовлене перевагою резонансного поляризаційного вкладу (рис. 2). На частоті $1\text{—}2 \cdot 10^6$ Гц, незалежно від хімічного складу досліджених твердих розчинів, величина їх діелектричних втрат знаходиться в межах $\text{tg}\delta = 0.05\text{—}0.2$. При збільшенні ступеня заміщення ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$, $x=0.07$) діелектричні втрати твердих розчинів суттєво зростають, досягаючи значень $\text{tg}\delta = 0.8\text{—}1.0$ на частотах, вищих за 10^6 Гц. Значення ϵ та $\text{tg}\delta$, визначені при кімнатній температурі на частоті 10^6 Гц, приведені в таблиці. З таблиці та рис. 2 видно, що при рівних концентраціях йонів заміщення (Ln або Nd) у випадку $\text{Ln} = \text{Nd}$ спостерігаються більш високі значен-

Діелектричні параметри твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ при кімнатній температурі на частоті 1 МГц

Склад	ϵ	$\text{tg}\delta$
$\text{Ln} = \text{La}$ ($x = 0.05$)	11000	0.19
$\text{Ln} = \text{La}$ ($x = 0.07$)	12000	0.31
$\text{Ln} = \text{Nd}$ ($x = 0.05$)	15000	0.31
$\text{Ln} = \text{Nd}$ ($x = 0.07$)	14500	0.47

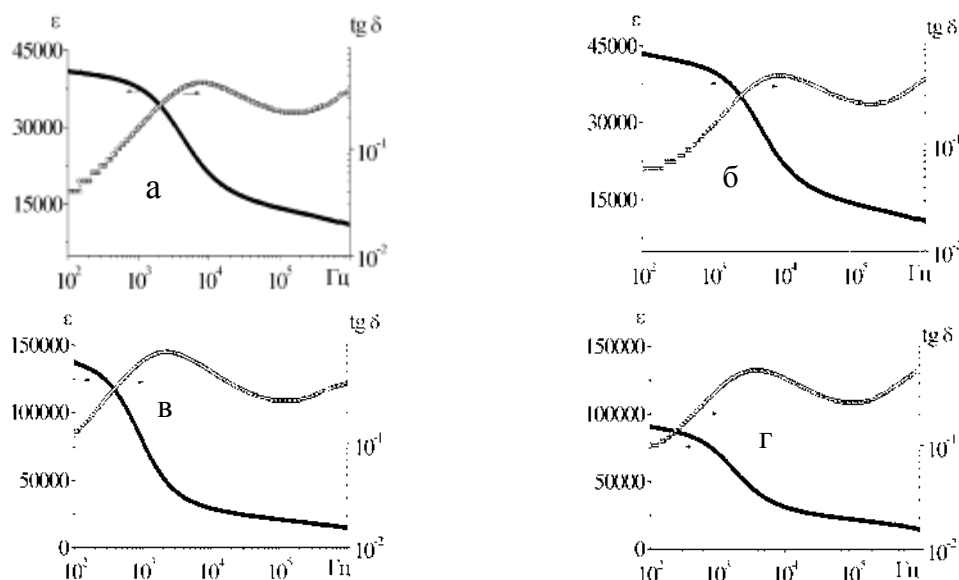


Рис. 2. Діелектричні спектри, зняті з полікристалічних зразків $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$, спечених при 1400°C , для $\text{Ln} = \text{La}$ (а, б), $\text{Ln} = \text{Nd}$ (в, г) при $x=0.05$ (а, б) та $x=0.07$ (б, г).

ня ϵ . Проте високі ϵ , притаманні Nd-вмісним твердим розчинам, супроводжуються також високими значеннями $\text{tg} \delta$ (≈ 0.3 – 0.5). Суттєве збільшення діелектричних втрат твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$, яке спостерігається при збільшенні ступеня заміщення (x) або зменшенні розміру йона заміщення (Nd замість La), пов'язане, ймовірно, із ростом ангармонізму коливань кристалічної комірки BaTiO_3 , що виникає внаслідок різниці в розмірах йонів у еквівалентних кристалографічних положеннях [11].

Аналіз температурних залежностей діелектричних параметрів ϵ та $\text{tg} \delta$ (рис. 3) вказує на те, що в обох випадках — $\text{Ln} = \text{La}$ ($x=0.07$) та $\text{Ln} = \text{Nd}$ ($x=0.05$) — область фазового переходу у спонтанно поляризований стан знаходиться при температурах, нижчих за кімнатну. В області температур, близьких до кімнатної, величина діелектрич-

ної проникності $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ зменшується у відповідності до закону Кюри-Вейса, тобто пропорційно до $1/T$. Така поведінка $\epsilon(T)$ є характерною для параелектриків поблизу області фазового переходу. При цьому максимальна величина діелектричної проникності (ϵ_{max}) в області переходу помітно вища у випадку $\text{Ln} = \text{Nd}$ ($\epsilon = 8000$ – 16000). В той же час температурні залежності діелектричних втрат для даних твердих розчинів практично не відрізняються (рис. 3, криві 1' та 2'): величина $\text{tg} \delta$, визначена на частоті 1 МГц, знаходиться в межах $\text{tg} \delta = 0.3$ – 0.4 при зміні температури від 20 до 200°C .

Отримані експериментальні дані вказують на значний потенціал твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ з точки зору їх використання при створенні нових радіочастотних матеріалів з високою діелектричною проникністю та низькими діелектричними втратами. Такі матеріали будуть визначатися невисокою вартістю вихідних реагентів (BaCO_3 , TiO_2), простою технологією отримання (низькі температури спікання, незначний час витримки, спікання проводиться у повітряній атмосфері) та надвисокими значеннями діелектричної проникності: $\epsilon = 8000$ – 16000 , що дозволить ефективно вирішувати питання мікромініатюризації сучасної електронної апаратури.

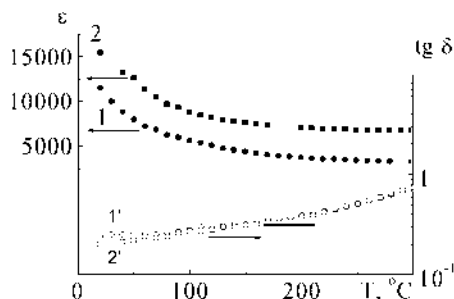


Рис. 3. Температурні залежності ϵ (1, 2) та $\text{tg} \delta$ (1', 2') у твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ на частоті 1 МГц для $\text{Ln} = \text{La}$ ($x=0.07$) (1, 1') та $\text{Ln} = \text{Nd}$ ($x=0.05$) (2, 2').

РЕЗЮМЕ. Исследована структура и свойства твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) при $0.05 \leq x \leq 0.07$. Установлено уменьшение объема элементар-

ной ячейки и степени тетрагональности с ростом x . Показано, что увеличение степени замещения приводит к смещению фазового перехода в область более низких температур. Это сопровождается увеличением максимального значения диэлектрической проницаемости (ϵ_{max}) вблизи фазового перехода. При $0.05 \leq x \leq 0.07$ независимо от типа р.з.э. переход в спонтанно-поляризованное состояние наблюдается ниже комнатной температуры. В параэлектрической области синтезированные материалы демонстрируют высокие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 12000$ — 16000 на частоте 1 МГц) и незначительные диэлектрические потери ($\text{tg} \delta \approx 2$ — $4 \cdot 10^{-1}$).

SUMMARY. Structure and properties of solid solutions $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) have been investigated at $0.05 \leq x \leq 0.07$. Both the unit cell volume and tetragonality factor have been found to decrease with x . An increase in the substitution degree was shown to shift the phase transition towards lower temperatures. This is accompanied by increasing maximum value of permittivity (ϵ_{max}) in the vicinity of the phase transition. When $0.05 \leq x \leq 0.07$ regardless of the rare-earth element the transition to spontaneously polarized state is observed below the room temperature. In the paraelectric state the synthesized materials demonstrate high values of permittivity

($\epsilon \approx 12000$ — 16000 at the frequency of 1 MHz) and low dielectric loss ($\text{tg} \delta \approx 2$ — $4 \cdot 10^{-1}$).

1. Hippel A.R. In Dielectrics and Waves. -Wiley: New York, 1954.
2. Smolenskii G.A., Isupov V.A. // Zhurn. Tekhn. Fiziki. -1954. -**24**, № 1375. -P. 20—211.
3. Rupperecht G., Bell R.O. // Permittivity of Ferroelectrics, Phys. Rev. -1964. -**135**, № A748. -P. 145—150.
4. Sakabe Y., Minai K., Wakino K. // Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. -1981. -**20**, № 20, -P. 147—150.
5. Kishi H., Mizuno Y., Chazono H. // Jpn. J. Appl. Phys. -2003. -**42**, № 1. -P. 1—15.
6. Dreksler O., Shat V.K. // Conf. British Ceram. Soc. and the Nederlandse Keramische Vereniging, 26—30 June 1961, Oxford (UK). -P. 48—59.
7. Sakabe Y., Wada N., Hiramatsu T., Tonogaki T. // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -**41**, № 11B. -P. 6922—6925.
8. Morrison F.D., Sinclair D.C., Skakle J.M.S., West A.R. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -**81**. -P. 1957.
9. Morrison F.D., Sinclair D.C., Skakle J.M.S., West A.R. // Ibid. -1998. -**81**, № 7. -P. 1957—1960.
10. Поплавко Ю.М. Фізика діелектриків. -Київ: Виц. шк., 1980.
11. Belous A.G., Ovchar O.V., Valant M., Suvorov D. // J. Appl. Phys. -2002. -**92**, № 7. -P. 3917—3922.

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

Надійшла 26.05.2008

УД 541.128.3 + 542.943.7

В.Я. Забуга, Г.Г. Цапюк, В.Є. Діюк, А.В. Яцимирський

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ САЖІ

Досліджено окиснення сажі киснем повітря у присутності оксидів кобальту при атмосферному тиску у діапазоні температур 673 — 723 К. Визначено константи швидкості каталітичного процесу. Одержано порівняльні характеристики активності оксидів кобальту, марганцю і міді.

У попередніх роботах [1, 2] нами запропонований варіант визначення константи швидкості каталітичної реакції вуглецю сажі з киснем повітря шляхом вичленення реакції із сумарного процесу і оцінена активність оксидів марганцю та міді в реакції окиснення сажі. За міру активності приймалося відношення констант швидкості каталітичного і некаталітичного процесів.

У даній роботі досліджено каталітичну активність кобальту в реакції окиснення сажі марки К354 з питомою поверхнею $88 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ і зольністю 0.05% мас. Як і в попередніх роботах, константу швид-

кості каталітичного процесу k_Z оцінювали вичлененням її з ефективної константи k_{ef} , що характеризує сумарний процес і визначається при обробці експериментальної кінетичної кривої. Експеримент виконували при малому вмісті каталізатора в зразку. Каталізатор вводили змочуванням сажі водним розчином ацетату кобальту, що сприяє рівномірному його розміщенню на поверхні часточок сажі у вигляді йонів, а після висушування і термічного розкладу солі — у вигляді молекул оксиду.

Константу швидкості каталітичного процесу розраховували за формулою:

© В.Я. Забуга, Г.Г. Цапюк, В.Є. Діюк, А.В. Яцимирський, 2008

$$k_Z = k_C + \frac{k_{ef} - k_C}{\theta}, \quad (1)$$

де $\theta = \frac{\omega N_A C}{MS(1-C)} = B \cdot \frac{C}{1-C}$ — ступінь покриття поверхні сажі молекулами каталізатора; $\omega = \left(\frac{M}{dN_A}\right)^{2/3}$ — посадковий майданчик молекули, см²; d — густина речовини каталізатора, г·см⁻³; N_A — число Авогадро, моль⁻¹; M — молекулярна маса, г·моль⁻¹; S — питома поверхня сажі, см²·г⁻¹; C — масова частка каталізатора у вихідному зразку.

Кінетичний експеримент виконували на гравіметричній установці з використанням зразка “вугілля в стаканчику” [3]. Обробку результатів здійснювали за допомогою рівняння кінетичної кривої (2):

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2}\right)}{A C_{O_2}} + \frac{1}{k_{ef} C_{O_2}} \ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}, \quad (2)$$

де k_{ef} — константа швидкості сумарного процесу, см³·моль⁻¹·хв⁻¹; $A = \frac{2}{x+1} 60MS^2 \rho D$ і $A^* = A\eta^2$ — дифузійні константи в газовій фазі і в зразку, г²·см³·моль⁻¹·хв⁻¹; G — ефективна ємність стаканчика, виражена масою сажі в грамах; g_0 , g_1 і g — вихідна, початкова і поточна маси зразка, г; $h_1 = (g_1 - g_0 C) \sqrt{k_{ef}/A^*}$ і $h = (g - g_0 C) \sqrt{k_{ef}/A^*}$ — початкова і поточна безрозмірні висоти зразка; t_1 і t — початковий і поточний час, хв; D — коефіцієнт дифузії кисню в повітрі, см²·с⁻¹; ρ — насипна маса зразка, г·см⁻³; η — поруватість зразка; x — частка СО₂ в продуктах окиснення вуглецю; $M=12$ — атомна маса вуглецю, г·моль⁻¹; C_{O_2} — концентрація кисню у газі, моль·см⁻³.

Ефективні константи швидкості визначали двома різними способами. Перший з них полягав в мінімізації цільової функції F :

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{t_i}{f_i}\right)^2, \quad (3)$$

де t_i — виміряний час; f_i — час, розрахований за рівнянням (2); N — кількість експериментальних точок на кінетичній кривій. Знайдена цим способом константа k_{min} являє собою найбільш імовірне середнє значення ефективної константи швидкості для

всього оброблюваного відрізка кінетичної кривої.

Другим способом ефективну константу швидкості розраховували за рівнянням:

$$k_i = \frac{\ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}}{(t - t_1) C_{O_2} - \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2}\right)}{A}}. \quad (4)$$

У цьому випадку розрахунок здійснювали ітераційним методом до сталого значення k_i , визначаючи в кожному циклі параметри h_1 і h з використанням значення k_i , знайденого в попередньому циклі. Цей спосіб дозволяє визначити константу швидкості в кожній експериментальній точці і, таким чином, оцінити ступінь її постійності по ходу кінетичної кривої. Середнє арифметичне значення констант k_i позначено k_{iter} . Цей спосіб дозволяє також розрахувати середньоквадратичне відхилення і відносну похибку ефективної константи швидкості.

Каталітичний вплив води враховували, визначаючи константу k_C при окисненні сажі, попередньо замоченої водою і висушеної в тому ж режимі, що і зразки з каталізатором.

Через значну каталітичну активність оксидів кобальту на кінетичних кривих мають місце перетини [4], пов'язані з переходами від верхнього термічного режиму до нижнього при досягненні певного ступеня вигорання вуглецю. Константи швидкості визначали лише з тих відрізків кінетичних кривих, які відповідають нижньому режиму. Параметри рівняння Арреніуса, знайдені за ефективними константами швидкості k_{ef} приведено в табл. 1.

Оскільки температури експерименту при каталітичному і не каталітичному окисненні не спів-

Т а б л и ц я 1

Параметри рівняння Арреніуса для ефективних констант швидкості k_{min} та k_{iter}

Вміст каталізатора, мас.ч.	T, К	Передекспоненти і енергії активації			
		$k_{min}^0 \cdot 10^{-19}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	E_{min} , кДж·моль ⁻¹	$k_{iter}^0 \cdot 10^{-19}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	E_{iter} , кДж·моль ⁻¹
0	703–776	28.60	244 ± 23	26.40	244 ± 23
0.00025	673–723	1.66	220 ± 9	1.80	220 ± 12
0.0005	673–713	0.048	198 ± 6	0.044	197 ± 9
0.001	673–713	0.012	187 ± 10	0.019	189 ± 14

падають, константи k_C і k_{ef} знайдені при різних температурах, обробляли з допомогою рівняння Арреніуса і далі з використанням одержаних параметрів розраховували ефективні константи швидкості каталітичного процесу $k_{ef,min}$ і $k_{ef,iter}$ при тій чи іншій температурі і константи швидкості не каталітичного процесу $k_{C,min}$ і $k_{C,iter}$ при тій же температурі. За формулою (1) розраховували константи швидкості каталітичного процесу k_Z з використанням як початкового значення вагової частки каталізатора в зразку C_0 , так і фактичного вмісту каталізатора на оброблюваному відрізку кінетичної кривої C_t . У табл. 2 для прикладу приведені їх значення при температурі 650 К.

Вміст каталізатора в зразку в окремій точці кінетичної кривої розраховували за формулою:

$$C_i = \frac{g_0}{g_i} C_0, \quad (5)$$

а величину C_t знаходили як середнє арифметичне вмісту каталізатора в першій і останній точках оброблюваного відрізка.

Температурну залежність C_t виражали рівнянням:

$$\ln C_t = a_0 + \frac{a_1}{T}, \quad (6)$$

за допомогою якого перераховували C_t на необхідну температуру.

Із табл. 2 видно, що при застосуванні початкового вмісту каталізатора в зразку C_0 розраховані величини k_Z дещо зменшуються при збільшенні C_0 . Якщо ж використовувати знайдений на оброблюваному відрізку кінетичної кривої вміст каталізатора C_t , залежність константи від вмісту каталізатора значно зростає. Кількісним критерієм незалежності k_Z від вмісту каталізатора може слугувати середньоквадратичне відхилення середнього значення. Як видно з таблиці, ця статистична характеристика у $k_{Z,min}(C_0)$ на порядок менша, ніж у $k_{Z,min}(C_t)$. Отже, у кобальта, на відміну від міді і марганцю [1, 2], ефективний вміст каталізатора в працюючому шарі зразка менший не лише за фактичний C_t , а навіть і за початковий C_0 .

Із табл. 2 видно, що різниця між $k_{Z,min}(C_0)$ і $k_{Z,min}(C_t)$ зменшується із зниженням вмісту каталізатора в зразку. Тому припустили, що надійніші значення констант можна одержати екстраполяцією їх на нульовий вміст каталізатора. При використанні лінійної апроксимації $k_{Z,min}(C_0)$ вільний член виявляється значимим, а коефіцієнт при C_0 не є значимим. У $k_{Z,min}(C_t)$ статистична

Т а б л и ц я 2

Значення констант k_Z , розрахованих із k_{min} при температурі 650 К на основі різних гіпотез щодо величини C у формулі (1)

Вагова частка каталізатора в зразку		k_Z при різних C у формулі (3)	
Початкова, C_0	На оброблюваному відрізку, C_t	$C=C_0$	$C=C_t$
0.00025	0.000275	17700	16100
0.0005	0.000557	16700	15000
0.001	0.001957	16300	8300
$(k_Z)_{\text{середнє}} \pm \Delta k_Z$		16900 ± 700	13200 ± 4200
Відносна похибка $(k_Z)_{\text{середнього}}$		0.044	0.32

характеристика вільного члена гірша, а коефіцієнта при C_t і лінійної кореляції — дещо краща. В обох випадках величини вільних членів близькі до наведеного в табл. 2 середнього значення $k_{Z,min}(C_0)$, що свідчить про можливість їх використання для оцінки константи швидкості каталітичного процесу.

$$k_{Z,min}(C_0) = (1.8 \pm 0.7) \cdot 10^4 - (0.2 \pm 1.0) \cdot 10^7 C_0; \quad R_{xy} = 0.91; \quad (7)$$

$$k_{Z,min}(C_t) = (1.9 \pm 1.8) \cdot 10^4 - (1 \pm 3) \cdot 10^7 C_t; \quad R_{xy} = 0.98, \quad (8)$$

де R_{xy} — коефіцієнт лінійної кореляції.

Статистичні характеристики лінійної апроксимації $k_{Z,min}(C_0)$ змінюються з температурою. Як видно з рис. 1, температурна залежність відносної похибки вільного члена проходить через мінімум при 640.8 К. Можна вважати, що саме цій температурі відповідають найнадійніші оцінки константи k_Z , а тому вони й були використані для визначення параметрів рівняння Арреніуса каталітичного процесу. Останні знаходили із температурної залежності констант швидкості. Для цього використовували значення похідних $d \ln k_{Z,min} / d(1/T)$, знайдених при вказаних вище температурах. При температурі 640.8 К величина константи швидкості $k_{Z,min}$ дорівнює $1 \cdot 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, енергії активації — $219 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, передекспоненційного множника — $7.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$. При обробці результатів експерименту ітераційним методом найменше значення відносної похибки вільного члена лінійної апроксимації має місце при 646.4 К, а константи при цій темпера-

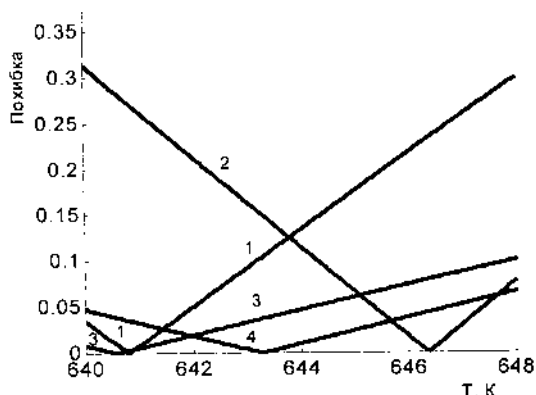


Рис. 1. Температурна залежність відносних похибок констант швидкості каталітичного процесу, визначених різними методами: 1 — $\Delta k_{Z,min}(C \rightarrow 0)/k_{Z,min}(C \rightarrow 0)$; 2 — $\Delta k_{Z,iter}(C \rightarrow 0)/k_{Z,iter}(C \rightarrow 0)$; 3 — $\Delta(k_Z)_{\alpha,min}/(k_Z)_{\alpha,min}$; 4 — $\Delta(k_Z)_{\alpha,iter}/(k_Z)_{\alpha,iter}$.

турі і параметри Арреніуса такі: $k_{Z,iter} = 1.6 \cdot 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, $(E_Z)_{\alpha,iter} = 212 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $k_{Z,iter}^0 = 2.2 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$.

Описані вище розрахунки проведені з урахуванням того, що кобальт в зразку знаходиться у вигляді CoO . Проте не можна виключати, що при проведенні реакції ступінь його окиснення інший. Щоб перевірити, як позначиться на оцінці каталітичної активності оксиду кобальту гіпотеза щодо ступеня його окиснення, були проведені розрахунки в припущенні, що в умовах реакції кобальт перебуває в основному у вигляді Co_3O_4 або Co_2O_3 , або навіть у вільному стані. Виявилось,

Т а б л и ц я 3

Параметри рівняння Арреніуса для константи $k_Z(C \rightarrow 0)$ і каталітична активність гіпотетичних форм каталізатора при температурі 650 К

Оксид	k_{ef}	E , кДж·моль ⁻¹	$k^0 \cdot 10^{-21}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	A_{650}
Co	k_{min}	219.1	7.4	2830
	k_{iter}	217.4	5.4	2820
CoO	k_{min}	219.1	7.2	2760
	k_{iter}	217.4	5.3	2750
Co_3O_4	k_{min}	219.1	1.1	4020
	k_{iter}	217.4	7.7	4000
Co_2O_3	k_{min}	219.1	8.4	3190
	k_{iter}	217.4	6.1	3180
Середнє по оксидам	k_{min}	219.1	8.3	3200
	k_{iter}	217.4	6.0	3200
Середнє по оксидам	k_{min} і k_{iter}	218.2	7.1	3200

що температури, при яких відносна похибка вільного члена проходить через мінімум, не залежать від гіпотези щодо ступеня окиснення кобальту в умовах перебігу реакції. Параметри рівняння Арреніуса константи швидкості каталітичного процесу, знайдені екстраполяцією на нульовий вміст каталізатора, і каталітичні активності гіпотетичних форм каталізатора при температурі 650 К наведено в табл. 3. За міру активності прийняті відношення констант швидкості каталітичного процесу до констант швидкості окиснення сажі без каталізатора.

Прийняті значення густини кобальту і його оксидів [5], а також розраховані значення посадкових майданчиків наведені в табл. 4.

Т а б л и ц я 4

Параметри гіпотетичних форм кобальтового каталізатора

Оксид	M , г·моль ⁻¹	d , г·см ⁻³	$\omega \cdot 10^{16}$, см ²
Co	58.93	7.25	5.67
CoO	74.93	6.20	7.38
Co_3O_4	240.80	6.07	16.31
Co_2O_3	165.86	5.18	14.14

Дані табл. 3 засвідчують, що енергія активації і передекспоненційний множник константи швидкості каталітичного процесу k_Z мало залежать від того, яка форма оксиду приймається при розрахунку константи. Те ж можна сказати і про активність, середня величина якої по всім оксидам при 650 К дорівнює 3190 ± 530 . Використовуючи середньоарифметичне значення E і середньгеометричне k^0 для всіх чотирьох форм, одержали формулу температурної залежності каталітичної активності оксидів кобальту в реакції окиснення сажі:

$$A_{lim} = \frac{(k_Z)_{lim}}{k_C} = 25.7 \exp\left(\frac{26000}{RT}\right). \quad (9)$$

Окрім описаного вище методу визначення константи швидкості каталітичного процесу шляхом екстраполяції її на нульовий вміст каталізатора, був використаний також описаний в попередніх роботах [1,2] метод, в якому використовується ефективний вміст каталізатора, знайдений за формулою:

$$C_{ef} = (1 - \alpha)C_0 + \alpha C_t. \quad (10)$$

Величину коефіцієнта α знаходили такою, щоб вона найкращим чином забезпечувала незалежність константи k_Z від вмісту каталізатора в зразку. Кількісним критерієм цього слугувала величина відносного середньоквадратичного відхилення k_Z від її середньоарифметичного значення при різних вмістах каталізатора, тобто величина $(\Delta k_Z / (k_Z)_{\text{серед}})^2$. У подальшому константа $(k_Z)_{\text{серед}}$ знайдена з використанням формули (10), позначається як $(k_Z)_\alpha$.

В табл. 5 наведені значення нормуючого множника α_{min} ефективного вмісту каталізатора C_{ef}

Т а б л и ц я 5

Значення констант швидкостей $(k_Z)_\alpha$, розрахованих із k_{min} при температурі 650 К з використанням у формулі (1) $C = C_{\text{ef}}$ а у формулі (10) $\alpha_{\text{min}} = -0.0649$

Вагова частка каталізатора у зразку		$(k_Z)_{\alpha, \text{min}},$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$
Початкова, C_0	Ефективна, C_{ef}	
0.00025	0.000248	17900
0.0005	0.000496	16800
0.001	0.000938	17400
$(k_Z)_{\alpha, \text{серед}}$		17400 ± 2200
Відносна похибка $(k_Z)_{\alpha, \text{серед}}$		0.126

та константи швидкості каталітичного процесу $(k_Z)_{\alpha, \text{min}}$ при температурі 650 К. Цікаво відзначити, що середньоарифметичне значення цієї константи $((k_Z)_{\alpha, \text{min}})_{\text{серед}} = 17400 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$ практично збігається з вільним членом у рівнянні (7), який за змістом є граничним значенням $k_{Z, \text{min}}$ ($18000 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$) при нульовому вмісті каталізатора. Добре узгодження має місце і у констант k_Z , знайдених з використанням k_{iter} : $(k_Z)_{\alpha, \text{iter}, \text{серед}} = 1730 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, а $(k_Z)_{\text{iter}}(C \rightarrow 0) = 19400 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$ ($\alpha_{\text{iter}} = -0.0802$).

При зміні температури відносна величина середньоквадратичного відхилення $(k_Z)_{\alpha, \text{min}}$ від її середньоарифметичного значення при різних вмістах каталізатора проходить через мінімум при температурі 640.6 К (рис. 1). Приблизно на цю ж температуру (643.3 К) приходиться мінімальне відхилення і константи $(k_Z)_{\alpha, \text{iter}}$. Отже, незалежність констант швидкості каталітичного процесу $(k_Z)_\alpha$ від вмісту ка-

талізатора найкраще реалізується при цих температурах. Параметри рівняння Арреніуса каталітичного процесу знаходили з використанням значення похідних $d \ln(k_Z)_\alpha / d(1/T)$, знайдених при вказаних температурах. При 640.6 К величина константи швидкості $(k_Z)_{\alpha, \text{min}}$ дорівнює $9900 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, енергії активації — $202 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, передекспоненційного множника — $3.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$. При обробці результатів експерименту ітераційним методом одержані такі значення: $(k_Z)_{\alpha, \text{iter}} = 11600 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$ (при 643.3 К), $(E_Z)_{\alpha, \text{iter}} = 206 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $(k^0_Z)_{\alpha, \text{iter}} = 6.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$.

Із табл. 6 видно, що параметри Арреніуса константи швидкості $(k_Z)_\alpha$ як і константи швидкості $k_Z(C \rightarrow 0)$, а також значення відповідної активності практично не залежать від того, яка форма оксиду приймається при розрахунку константи. Середня величина активності по всім оксидам при 650 К дорівнює 3060 ± 510 . Формула температурної залежності каталітичної активності оксидів кобальту в реакції окиснення сажі, одержана з використанням середньоарифметичного значення E і середньгеометричного k^0 для всіх чотирьох форм, має вигляд:

$$A_\alpha = \frac{(k_Z)_\alpha}{k_C} = 1.84 \exp\left(\frac{40000}{RT}\right). \quad (11)$$

Величини активності, знайдені двома різними методами (з використанням як $k_Z(C \rightarrow 0)$, так і

Т а б л и ц я 6

Параметри рівняння Арреніуса для константи $(k_Z)_\alpha$ і каталітична активність гіпотетичних форм каталізатора при температурі 650 К

Оксид	k_{ef}	$E,$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k^0 \cdot 10^{-20},$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	A_{650}
Co	k_{min}	202.3	3.18	2700
	k_{iter}	206.1	6.44	2700
CoO	k_{min}	202.3	3.10	2630
	k_{iter}	206.1	6.28	2640
Co ₃ O ₄	k_{min}	202.3	4.51	3830
	k_{iter}	206.1	9.13	3840
Co ₂ O ₃	k_{min}	202.3	3.59	3050
	k_{iter}	206.1	7.26	3050
Середнє по оксидам	k_{min}	202.3	3.56	3050
	k_{iter}	206.1	7.20	3060
Середнє по оксидам	k_{min} і k_{iter}	204.2	5.06	3060

$(k_Z)_\alpha$), добре узгоджуються між собою. Враховуючи це, а також неможливість віддати перевагу тому чи іншому методу, усереднену (геометрично) формулу для активності оксидів кобальту в реакції окиснення сажі можна представити в такому вигляді:

$$A = 6.9 \exp\left(\frac{33000}{RT}\right). \quad (12)$$

Використовуючи результати двох попередніх робіт [1, 2], можна порівняти активності оксидів марганцю, міді та кобальту. На рис. 2 представлені температурні залежності каталітичної активності оксидів цих металів у температурному інтервалі, в якому проводилися експериментальні дослідження. На краях інтервалу співвідношення активності такі: при 650 K $A_{Cu}:A_{Mn}:A_{Co} = 1:2.0:4.5$; при 700 K $A_{Cu}:A_{Mn}:A_{Co} = 1:1.6:5.6$.

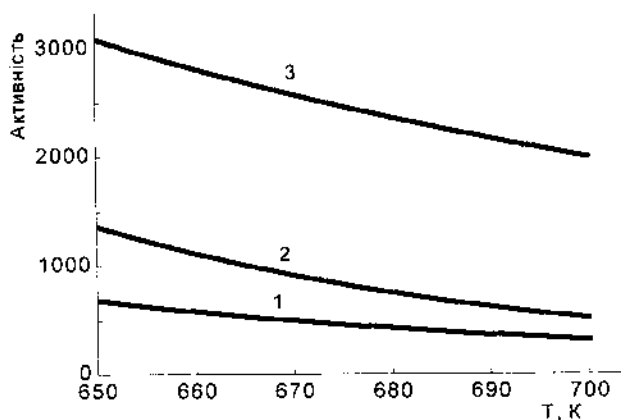


Рис. 2. Температурна залежність каталітичної активності оксидів металів в реакції окиснення сажі: 1 — міді; 2 — марганцю; 3 — кобальту.

Менше значення енергії активації каталітичного окиснення сажі, порівняно з не каталітичним, призводить до зменшення активності каталізатора з підвищенням температури.

Висока каталітична активність оксидів кобальту поряд з малою їх рухливістю в зразку може бути причиною малих значень ефективного вмісту каталізатора C_{ef} навіть менших за початковий вміст C_0 . Оскільки через високу активність каталізатора вуглець, що з ним контактує, виго-

рає з великою швидкістю, а через малу рухливість контакт між каталізатором і твердим реагентом відновлюється повільно, то в результаті в ході реакції в безпосередньому контакті з вуглецем знаходиться лише частина оксиду. Можливо, що у випадку менш активних оксидів марганцю і міді частина каталізатора C_{ef} яка в ході реакції стаціонарно перебуває в контакті з вуглецем, є меншою лише від фактичного вмісту C_0 , а збільшення каталітичної активності при переході до оксидів кобальту приводить до подальшого зменшення контактуючої частини каталізатора.

У попередніх роботах [1, 2] зменшення нормуючого коефіцієнта α в рівнянні (10) з температурою ми пояснювали зміною перехідного режиму в зразку в напрямку від кінетичного до внутрішньодифузійного. Не заперечуючи такого пояснення і зараз, можна додати, що в світлі одержаних в цій роботі даних другою причиною зменшення α може бути зростання швидкості каталітичної реакції з температурою і в результаті зменшення кількості контактів між каталізатором і твердим реагентом.

РЕЗЮМЕ. Исследовано окисление сажи кислородом воздуха в присутствии оксидов кобальта при атмосферном давлении в диапазоне температур 673—723 K. Определены константы скорости каталитического процесса. Получены сравнительные характеристики активности оксидов кобальта марганца и меди.

SUMMARY. The soot oxidation by air oxygen in presence of cobalt oxides at atmospheric pressure in temperature interval 673—723 K is investigated. It is estimated rate constants of oxidation. Comparative characteristics of activity of oxides of cobalt, manganese and copper are obtained.

1. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Романівська А.В. та ін. // Укр. хім. журн. -2006. -72, № 9. -С. 20—25.
2. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Яцимирський В.К. та ін. // Там же. -2007. -73, № 11. -С. 41—47.
3. Забуга В.Я., Даценко Д.Ф., Цапюк Г.Г. и др. // Химия тв. топлива. -1983. -№ 5. -С. 41—44.
4. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Бударин В.Л. та ін. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 3. -С. 32—35.
5. Справочник химика. -Л-М: Химия, 1964. -2.

УДК 544.65:544.4:661

В.И. Ларин, Т.С. Лукашук, О.М. Бакуменко

РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

Исследованы физико-химические закономерности растворения алюминия в водных и водно-спиртовых растворах гидроксидов натрия и лития. Установлено, что при переходе от разбавленных к концентрированным растворам щелочи происходит смена лимитирующей стадии анодной реакции. В водных растворах LiOH растворение алюминия проходит через образование на поверхности электрода алюминатов лития. Показано, что алюминат-ионы являются ингибирующими агентами реакции ионизации алюминия в щелочных растворах. Выяснено, что ингибирующее действие спиртов состоит в "связывании" молекул катодного реагента — воды. Влияние многоатомных спиртов (этиленгликоля, глицерина) на кинетику растворения во много раз больше, по сравнению с одноатомными, что связано с большой гидрофильностью молекул многоатомных спиртов.

В настоящее время алюминий и его сплавы широко используются в различных отраслях промышленности. Это обусловлено высокими технологическими характеристиками алюминиевых сплавов, а также их высокой коррозионной устойчивостью. Интенсивное внедрение в производство неводных растворителей вызвало необходимость исследований электрохимического поведения алюминия и его сплавов в органических и водно-органических средах. Интерес к алюминию связан также с перспективой его использования в качестве активного анодного материала в химических источниках тока. Исследованию процессов, происходящих при взаимодействии алюминия и его сплавов с водными растворами оснований (щелочей), посвящено большое количество работ [1—9]. Имеются отдельные работы по исследованию поведения алюминиевых сплавов в водно-органических средах [10]. Однако практически отсутствуют данные об электрохимическом поведении алюминия в водно-органических щелочных растворах.

Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей реакции растворения алюминия в водных и водно-спиртовых растворах щелочей.

Реакция растворения Al исследовалась с помощью вращающегося цилиндрического электрода, боковая поверхность которого являлась рабочей ($S=7-9$ см). Одно из оснований цилиндра изолировалось эпоксидной смолой. Противоположный конец (основание цилиндра) электрода с помощью резьбы ввинчивался в изолированную от

раствора ось вращателя. Число оборотов варьировалось от 0 до 2000 об/с. Цилиндрические электроды изготавливались из алюминия марки АО.

Подготовка поверхности электродов перед каждым опытом включала в себя механическое полирование, травление в 5 М растворе NaOH, обработку в разбавленном растворе HNO_3 с многократным промыванием дистиллированной водой после каждой операции.

В качестве величины, характеризующей скорость растворения, использовался массовый показатель (K_m), который представляет собой массу растворившегося металла с единицы площади поверхности в единицу времени ($\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$). Количество перешедшего в раствор алюминия определялось спектрофотометрически по методике с алюминоном [11]. Контроль величины pH растворов при спектрофотометрическом определении алюминия осуществлялся с помощью pH-метра 673 М. Для определения количества электричества, пропущенного через систему, использовался медный кулонометр.

Поляризационные исследования проводили с помощью "игольчатого" электрода длиной 1 см, площадь поверхности которого составляла 0.48 см^2 . В качестве вспомогательного электрода использовали пластину из медной фольги. Площадь поверхности вспомогательного электрода во много раз превышала площадь поверхности рабочего электрода. В качестве регистрирующего прибора для автоматической записи кривых, как в случае самопроизвольного растворения алюминия, так и при анодной его поляризации в различных режи-

мах работы потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8, служил самопишущий двухкоординатный потенциометр ПДА-1. В качестве электрода сравнения использовался оксидно-ртутный, заполненный соответствующим водным раствором щелочи (NaOH или LiOH).

Используемые в экспериментах спирты подвергались очистке. Контроль чистоты производился по значению плотности.

Зависимость скорости химического растворения алюминия от концентрации NaOH для разных составов водно-органических растворителей представлена на рис. 1, из которого видно, что скорость растворения металла снижается уже при небольшом содержании спирта в растворе. В растворах, содержащих свыше 60 % этиленгликоля и глицерина, скорость реакции снижается на 2 порядка.

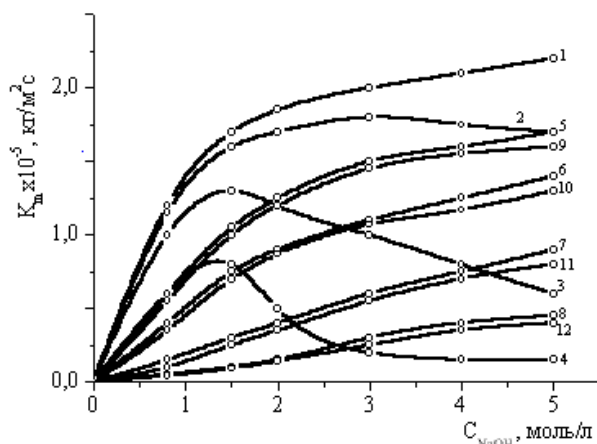


Рис. 1. Зависимость скорости химического растворения алюминия от концентрации NaOH для водно-органических смесей, содержащих различные спирты (% об.): 1 — 0; 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80 % метанола; 5 — 20, 6 — 40, 7 — 60, 8 — 80 % этиленгликоля; 9 — 20, 10 — 40, 11 — 60, 12 — 80 % глицерина.

Ингибирующее действие многоатомных спиртов связано с их физико-химическими свойствами. При переходе от водных к водно-спиртовым растворам NaOH происходит уменьшение диэлектрической проницаемости (ϵ) растворителя. Это прежде всего свидетельствует о диссоциативной способности последнего: концентрация OH^- -ионов в смешанном растворителе меньше по сравнению с водным раствором NaOH. Кроме того, при добавлении этиленгликоля и глицерина к водному раствору NaOH происходит частичная нейтрализация гидроксид-ионов молекулами спиртов (это подтверждается уменьшением значений

pH трехкомпонентных растворов). Таким образом, одна из составляющих ингибирующего действия спиртов — уменьшение концентрации реагента (гидроксид-ионов).

Большое значение величины дипольного момента молекул спиртов, по сравнению с $\mu(\text{H}_2\text{O})$, приводит к усилению диполь-дипольных взаимодействий между частицами раствора с увеличением содержания спирта. С помощью водородных связей и ориентационных взаимодействий в водно-спиртовых растворах NaOH образуются пространственные структуры, поэтому для осуществления реакции растворения нужна дополнительная энергия для преодоления сил притяжения между молекулами раствора. Кроме этого, адсорбционная способность молекул спиртов выше, чем молекул воды, так как значения μ спиртов больше значения μ воды. Это ведет к тому, что при добавлении этиленгликоля и глицерина к водным растворам NaOH происходит вытеснение молекул воды (деполяризатора) из двойного электрического слоя, и, следовательно, торможение катодной реакции восстановления водорода. Смещение коррозионного потенциала в область отрицательных значений с увеличением содержания спирта в растворе подтверждает это предположение.

Растворение алюминия в водно-спиртовых растворах сопровождается накоплением алюминатных комплексов в растворе, поэтому представляло интерес исследовать влияние количества алюминия, присутствующего в растворе, на скорость растворения алюминия. Исследования проводились в растворе, содержащем 10 % об. этиленгликоля, 90 % об. воды, 0,73 моль/л NaOH. Установлено, что с увеличением количества алюмината в растворе скорость растворения алюминия снижается, уменьшаясь в 2 раза при концентрации алюмината натрия 1,8 моль/л. Значение стационарного потенциала алюминиевого электрода при увеличении содержания алюмината в растворе остается неизменным. Таким образом, алюминат-ионы являются также ингибирующими агентами растворения алюминия.

Потенциодинамические исследования кинетики растворения алюминия в водно-спиртовых растворах NaOH показали наличие двух характерных областей на поляризационных кривых — активного растворения и предельного тока. Увеличение содержания спирта в растворителе не изменяет характера потенциодинамических зависимостей и приводит только к закономерному уменьшению величины плотности тока (рис. 2). Результаты потенциодинамического исследования анод-

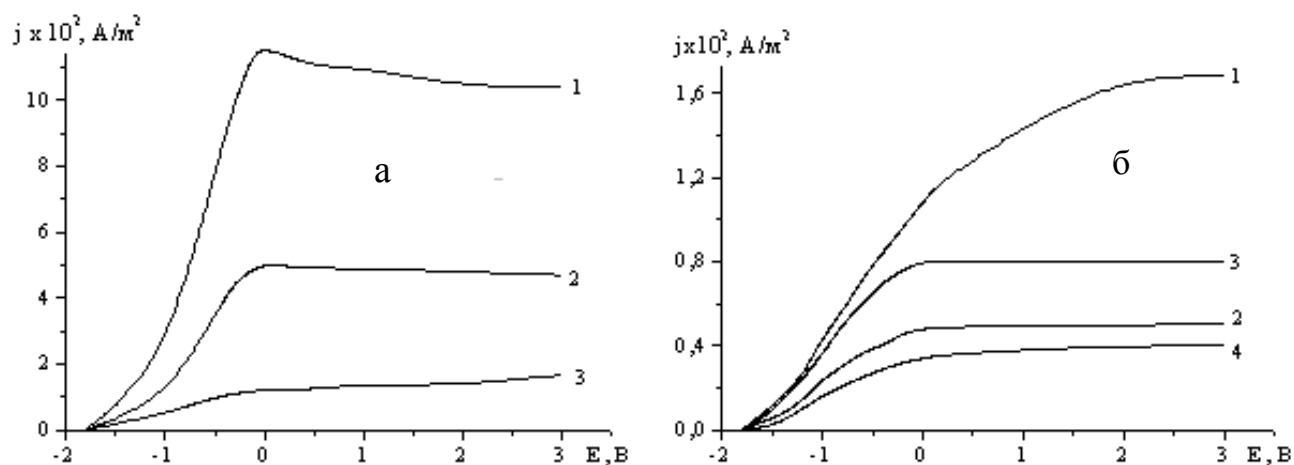


Рис. 2. Потенциодинамические j – E зависимости алюминиевого электрода в водно-метанольных растворах (а), водно-этиленгликолевых и водно-глицериновых растворах (б) NaOH при скорости развертки потенциала $v=5.0 \cdot 10^{-2}$ В/с. Концентрация NaOH равна 0.75 моль/л. Объемная доля спирта, %: метанола: 1 – 0, 2 – 45, 3 – 80 (а); этиленгликоля: 1 – 10, 2 – 60, глицерина: 3 – 10, 4 – 60 (б).

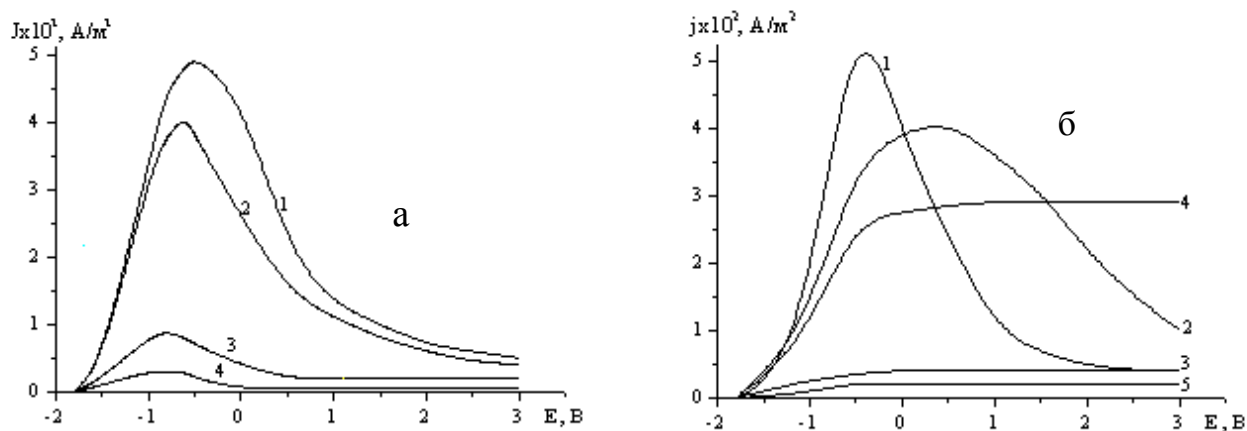


Рис. 3. Потенциодинамические j – E зависимости алюминиевого электрода в водно-метанольных растворах (а), водно-этиленгликолевых и водно-глицериновых растворах (б) LiOH при $v = 5.0 \cdot 10^{-2}$ В/с. Концентрация LiOH равна 0.75 моль/л. Объемная доля спирта, %: метанола: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 45, 4 – 80 (а); этиленгликоля: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 60, глицерина: 4 – 10, 5 – 60 (б).

ного растворения алюминия в водно-этиленгликолевых и водно-глицериновых растворах NaOH показали, что глицерин обладает большим ингибирующим действием по сравнению с этиленгликолем.

Поляризационные кривые алюминиевого электрода в растворах LiOH имеют три различные области — активного растворения, максимального значения тока, пассивного состояния (рис. 3). Максимальному значению плотности тока соответствует образование твердых алюминатов лития. На поверхности электрода визуально наблюдается образование пленки белого цвета, которая легко снимается механически. С увеличением содержания спирта в растворителе максимум плот-

ности тока становится менее выраженным.

Особый интерес представляют результаты, полученные в водно-этиленгликолевых и водно-глицериновых растворах гидроксида лития. Небольшое содержание этиленгликоля в составе растворителя уменьшает образование твердого алюмината лития на поверхности электрода. При содержании этиленгликоля более 50 % можно сказать, что реакция растворения алюминия в растворе LiOH проходит без образования на поверхности электрода солевой пленки алюмината лития. В водно-глицериновых растворах LiOH уже при небольшом содержании спирта в составе растворителя алюминат лития на поверхности электрода не образуется. Полученные результаты можно

Константы линейных уравнений и коэффициент переноса, рассчитанные из зависимостей плотности тока от потенциала в координатах смешанной кинетики в водно-спиртовых растворах гидроксида натрия

Концентрация NaOH, моль/л	Объемная доля спирта, %			Рассчитанные значения		
	метанола	этиленгликоля	глицерина	<i>a</i>	<i>b</i>	β
0.75	—	—	—	2.85	0.65	0.04
0.75	10	—	—	2.20	0.47	0.06
0.75	45	—	—	2.30	0.50	0.06
0.75	80	—	—	2.59	0.70	0.04
0.75	—	10	—	2.67	0.60	0.05
0.75	—	60	—	2.31	0.67	0.04
0.75	—	—	10	2.80	0.59	0.05
0.75	—	—	60	2.08	0.78	0.04
1.5	—	—	—	2.79	0.62	0.04
1.5	10	—	—	2.40	0.52	0.05
1.5	80	—	—	2.50	0.54	0.04
1.5	—	10	—	2.99	0.68	0.04
1.5	—	60	—	2.48	0.69	0.04
1.5	—	—	10	2.88	0.59	0.05
1.5	—	—	60	2.13	0.80	0.04

объяснить только сильным взаимодействием гидратированного иона лития с молекулами водно-спиртового растворителя [3].

Построенная в координатах Тафеля область активного растворения металла во всех исследованных растворах NaOH не имеет прямолинейного участка. Поляризационные зависимости в водно-метанольных растворах NaOH линеаризуются в координатах смешанной кинетики. Методом наименьших квадратов рассчитаны константы *a* и *b* линейных зависимостей и коэффициент переноса анодной реакции β . Погрешность определения константы *a* составила ± 0.10 ; константы *b* — ± 0.05 ; коэффициента переноса β — ± 0.01 (таблица). Малая величина коэффициента переноса $\beta=0.04...0.06$, рассчитанного из значения *b*, связана со стадийной отдачей трех электронов атомом алюминия и образованием многообразных гидратированных форм оксида алюминия. Величина *b* имеет сложную зависимость от содержания метанола в растворителе, поэтому для ее интерпретации необходимы прецизионные исследования. Константа *a* связана с $\lg k$ химической реакции, следовательно,

уменьшение *a* может свидетельствовать об уменьшении *k*. Кроме того, величина *a* сильно зависит от состояния поверхности металла, ее уменьшение говорит об освобождении поверхности от оксидных соединений.

Таким образом, в ходе исследования анодного поведения алюминия в водных и водно-органических растворах сильных оснований установлено, что при переходе от разбавленных к концентрированным водным растворам NaOH происходит смена лимитирующей стадии. В разбавленных растворах процесс лимитируется градиентом концентрации гидроксид-ионов у поверхности электрода, в концентрированных — переносом заряда и растворением образовавшихся на поверхности металла оксидных соединений. Анодная реакция в исследованных водно-спиртовых растворах сильных оснований протекает со смешанным контролем. Растворение алюминия в водно-метанольных растворах LiOH осложняется образованием на поверхности электрода солевой пленки алюминатов лития. Увеличение содержания спирта в растворителе приводит к замедлению образования оксидных и солевых слоев на поверхности алюминиевого электрода.

РЕЗЮМЕ. Досліджено фізико-хімічні закономірності розчинення алюмінію у водних і водно-спиртових розчинах гідроксидів натрію і літію. Встановлено, що при переході від розведених до концентрованих розчинів лугів відбувається зміна уповільненої стадії анодної реакції. У водних розчинах LiOH розчинення алюмінію проходить через утворення на поверхні електрода алюмінатів літію. Показано, що алюмінат-іони є інгібіторами реакції йонізації алюмінію в лужних розчинах. З'ясовано, що інгібуюча дія спиртів обумовлена "зв'язуванням" молекул катодного реагенту — води. Вплив багатоатомних спиртів (етиленгліколю, гліцерину) на кінетику розчинення в багато разів більше, у порівнянні з одноатомними, що пов'язано з великою гідрофільністю молекул багатоатомних спиртів.

SUMMARY. Physico-chemical regularities of aluminium dissolving in aqueous and aqueous-alcohol solutions of sodium and lithium hydroxides have been investigated. By alkali concentrating has been shown to change the limiting stage of anodic reaction. Aluminium dissolving in aqueous LiOH solutions passes through lithium aluminates formation on the electrode surface. Aluminate-ions has been shown to be inhibiting agents of the reaction of aluminium ionization in alkaline solutions. The inhibiting effect lies in the "collection" of the cathodic reagent-water molecules. Polyatomic alcohol (ethyleneglycol, glycerine) effect on the dissolving kinetics prevail numerous than one of monoatomic alcohols, that is connected with large hydrophilicity of polyatomic alcohol molecules.

1. *Schlueter H.-J., Zuechner H., Braun R.* // Z. Phys. Chem.(Munich). -1993. -**181**, № 12. -Р. 103—110.
2. *Kalecinski J.* // Bell. ge L'Academ. Polonaise des scinc. Ser. des scien. chim. -1990. -**18**, № 5. -С. 263—269.
3. *Mahmoud S.S.* // J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol. -1995. -**92**, № 1. -Р. 162—172.
4. *Кошель И.Д., Верба А.Н., Ксенжск О.С.* // Электрoхимия. -1976. -**12**, № 10. -С. 1615—1618.
5. *Лурье Б.А., Чернышев А.Н., Перова Н.Н.* // Кинетика и катализ. -1976. -**17**, вып.6. -С. 1453—1458.
6. *Персианцева В.П., Филатов П.Г., Чечурина О.И. и др.* // Защита металлов. -1979. -**XV**, вып. 2. -С. 154—159.
7. *Козловский А.М., Лапина Н.А., Терский В.М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1985. -**28**, вып.3. -С. 115—116.
8. *Коровин Н., Клейменов Б.* // Информост. -2002. -**24**, № 6. -С. 13—17.
9. *Лукашук Т.С., Ларин В.И., Бакуменко О.М.* // Вісн. Харків. націон. ун-ту. Сер. Хім. -2005. -№ 648. -С. 174—177.
10. *Лукашук Т.С., Ларин В.И., Бакуменко О.М.* // Там же. -2006. -№ 731. -С. 238—241.
11. *Молот Л.А.* Аналитическая химия алюминия. - Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1971.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 03.12.2007

УДК 541.138+541.135.3

С.А. Кочетова, А.В. Савчук, Л.В. Богданович, Н.И. Буряк, Н.Х. Туманова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА В КАРБАМИД-ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Исследовано электрохимическое поведение серебра в низкотемпературном ион-органическом карбамид-хлоридном расплаве. Показано, что серебряный электрод анодно растворяется в эвтектическом расплаве карбамид— NH_4Cl без пассивационных затруднений. Установлены состав и структура образующихся комплексных соединений Ag(I) . Доказано, что комплексные ионы Ag(I) восстанавливаются на катоде до металла, этот процесс является обратимым и имеет диффузионный характер.

Благодаря своим уникальным свойствам — хорошей ковкости, полируемости, высокой отражательной способности, самой высокой из всех металлов тепло- и электропроводности, хорошей пайкости и другим ценным свойствам серебро, его сплавы, гальванические покрытия серебром нашли широкое применение в различных отраслях промышленности.

Электрохимическое осаждение гальванопокрытий серебром обычно проводят из водных электролитов — цианистых, гексацианоферратных, сульфитных, иодидных, роданидных [1—3]. Наиболее широко используют цианистые электролиты серебрения — их достоинствами являются простой состав, высокая рассеивающая способность, выход по току осадка из них достигает 100 %, однако их основным недостатком является токсичность, что обуславливает дополнительные траты, связанные с хранением, использованием и нейтрализацией свободных цианидов [4, 5]. Избежать этих сложностей можно, применяя для электроосаждения серебра ионные расплавы. Электрохимическое поведение серебра исследовалось в высокотемпературных ионных расплавах различно-

го состава. Так, было показано, что процесс восстановления ионов серебра в расплавах хлоридов цинка и щелочных металлов [6], а также в вольфрамно-молибдатных расплавах [7] является обратимым одноэлектронным. В связи с тем, что использование высокотемпературных расплавленных систем связано с рядом технологических трудностей, в последние годы отмечен переход к средне- и низкотемпературным ионным и ион-органическим системам. В наших предыдущих работах были исследованы электрохимические свойства низкотемпературного ион-органического экологически безопасного расплава на основе карбамида, показана возможность его использования в качестве электролита-растворителя для исследования электрохимических свойств благородных металлов Pt, Pd, Rh и их катодного выделения в виде порошков или гальванопокрытий макро- и наноструктуры [8].

Цель данной работы — определение возможности применения карбамид-хлоридного расплава для исследования электрохимического поведения серебра.

Электрохимическое поведение серебра в рас-

© С.А. Кочетова, А.В. Савчук, Л.В. Богданович, Н.И. Буряк, Н.Х. Туманова, 2008

плаве карбамид— NH_4Cl изучали методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Рабочим электродом служила серебряная проволока с рабочей поверхностью $2.3 \times 10^{-2} \text{ см}^2$, вспомогательным — платиновая пластинка размером 3.12 см^2 , в качестве электрода сравнения использовали полуэлемент Ag/Ag^+ .

Состав и структуру комплексных соединений Ag определяли в процессе анодного растворения металла методом электронной спектроскопии с помощью спектрофотометра Specord UV-VIS, переоборудованного для высокотемпературных измерений. Быстро охлажденные (закаленные) расплавы исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе Specord M-80. Правомочность такого приема для оценки состояния комплексных ионов в расплавленном состоянии показана ранее [9].

Электрохимические и спектроскопические (ЭСП) исследования осуществляли в атмосфере аргона при $120\text{--}130^\circ\text{C}$. Карбамид и хлорид аммония марки х.ч. сушили под вакуумом при 80°C и для исследований использовали эвтектическую смесь карбамид— NH_4Cl (16.8 % мол.).

Серебро анодно растворяется в эвтектическом расплаве карбамид— NH_4Cl , электрохимическое растворение металла происходит без пассивационных затруднений с образованием одновалентных ионов $\text{Ag}(\text{I})$ (рис. 1). Образование одновалентных

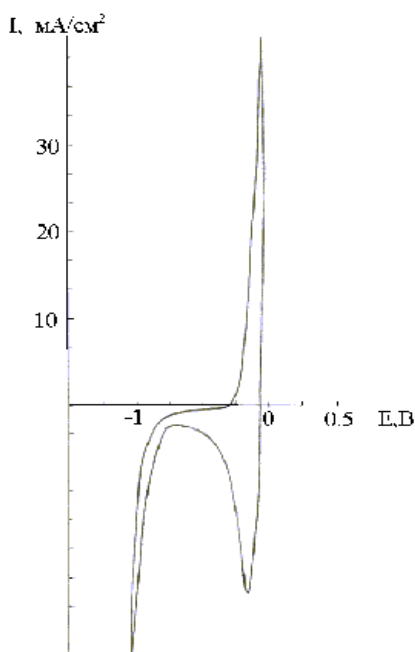


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма Ag -электрода в расплаве карбамид— NH_4Cl . $T = 120^\circ\text{C}$, $V_{\text{пол}} = 0.1 \text{ В/с}$, $E_{\text{сп}} = \text{Ag}/\text{Ag}^+$.

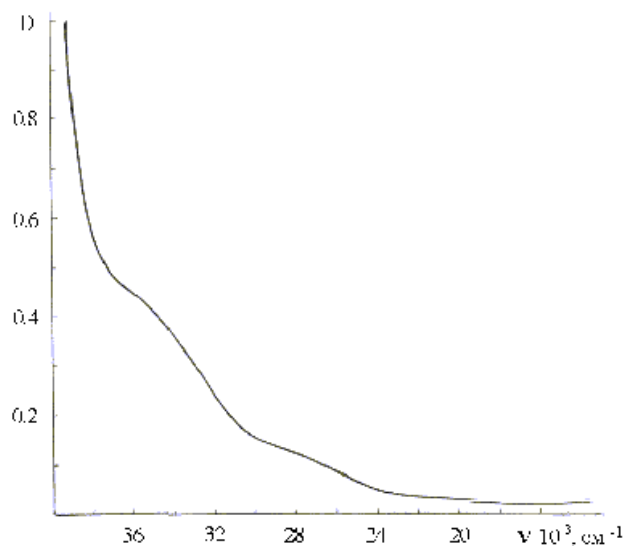


Рис. 2. Электронные спектры поглощения, снятые в процессе растворения серебряного электрода в расплаве карбамид— NH_4Cl .

ионов серебра при его анодном растворении в карбамид-хлоридном расплаве показано с помощью гравиметрии (потенциостатический электролиз в течение двух часов) и спектроскопическими методами. С помощью электронной спектроскопии поглощения во время анодного растворения Ag в исследуемом расплаве были зафиксированы две полосы переноса заряда — при 29000 и 36000 см^{-1} (рис. 2). Согласно литературным данным, это свидетельствует о переходе серебра в карбамид-хлоридный расплав в виде ионов Ag^+ , данные полосы соответствуют переносу заряда с хлора на серебро в образующемся комплексе. На ИК-спектрах карбамид-хлоридного расплава, охлажденного после анодного растворения серебряного электрода, наблюдаются колебания при 1440 и 1470 см^{-1} , что свидетельствует о появлении двух неравноценных связей $\text{C}-\text{N}$ в образовавшемся комплексе серебра и свободном карбамиде, без заметного изменения частоты валентного колебания связи (3460 и 3340 см^{-1}) по сравнению со спектром свободного карбамида (3500 и 3350 см^{-1}) [10]. Кроме этого, выявлена полоса 305 см^{-1} , характеризующая валентные колебания связи $\text{Ag}(\text{I})-\text{Cl}$. Совокупность данных спектроскопических методов анализа позволяет предположить, что при анодном растворении Ag в исследуемом расплаве ориентировочно образуется нейтральный карбамид-хлоридный комплекс серебра $[\text{AgCl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, в котором ионы серебра находятся в виде $\text{Ag}(\text{I})$. Тогда в соответствии с энергетической схемой уровней для компле-

ксов Ag (I) с симметрией (C_S) [11], полосы, наблюдаемые в спектре для комплексов $[AgCl \cdot CO(NH_2)_2]$ могут быть отнесены к переходам: $29000 \text{ см}^{-1} — \pi \rightarrow 4e(Cl) \rightarrow 5S(Ag)$; $36000 \text{ см}^{-1} — \sigma \rightarrow 3e(Cl) \rightarrow 5S(Ag)$. Соотношение интенсивностей выявленных полос в ЭСП также подтверждает образование искаженных комплексов Ag (I) симметрии C_S , поскольку для таких комплексов характерно присутствие двух полос [11], относящихся к переходам с переносом заряда с лиганда на металл.

При поляризации серебряного электрода в карбамид-хлоридном расплаве в катодной области потенциалов наблюдается одна волна (рис. 1). Следовательно, при электролизе исследуемого расплава комплексные ионы Ag (I), которые образуются при анодном растворении металла, восстанавливаются на катоде до металлического серебра, процесс восстановления протекает в одну стадию. Съемку циклических вольт-амперных зависимостей проводили при различных значениях скоростей наложения потенциала (0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 В/с), при этом величина катодного пика зависела от скорости развертки потенциала. На основании полученных результатов была построена зависимость $i_p/V^{1/2} = f(V^{1/2})$ и проведен расчет основных критериев обратимости катодного процесса согласно [12]. Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс восстановления ионов серебра из карбамид-хлоридного расплава является обратимым и имеет диффузионный характер. При электролизе в течение 30 мин при потенциалах катодного пика на платиновой и медной подложках было осаждено плотное, мелкокристаллическое, хорошо сцепленное с основой серебряное гальваническое покрытие толщиной до 15 мкм.

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічну поведінку срібла в низькотемпературному йон-органічному карбамід-хлоридному розплаві. Показано, що срібний електрод анодно розчиняється в евтектичному розплаві карбамід— NH_4Cl без пасиваційних ускладнень. Встановлено склад та структуру комплексних сполук Ag (I),

що утворюються. Доведено, що комплексні йони Ag (I) відновлюються на катоді до металу, процес є оборотним та має дифузійний характер.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of silver in low-temperature ion-organic carbamide-chloride melt is investigated. It is shown, that the silver electrode is anodic dissolved in eutectic carbamide— NH_4Cl melt, electrochemical dissolution of metal occurs without passivation difficulties. The composition and structure of complex compounds of Ag (I), which formed at electrochemical dissolution of metal are certain. It is proved, that complex ions Ag (I) are reduced on the cathode up to metal, process of reduction of silver ions in the carbamide-chloride melt is convertibly and has diffusion character.

1. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. -Л.: Машиностроение, 1984.
2. Ямпольский А.М. Электрохимическое осаждение благородных и редких металлов. -Л.: Машиностроение: изд. 4-е, перераб. и доп., 1977.
3. Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко К.И. и др. // Доп. НАН України. -2000. -№ 3. -С. 155—159.
4. Бельский М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. -Справочник. -М: Металлургия, 1985.
5. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. -М.: Глобус, 1998.
6. Зарубицкий О.Г., Омельчук А.А., Мелехин В.Т. // Укр. хим. журн. -1980. -46, № 3. -С. 233—236.
7. Мальшиев В.В., Писаненко А.Д., Шаповал В.И. // Там же. -1996. -62, № 5. -С. 35—38.
8. Туманова Н.Х., Савчук А.В., Кочетова С.А., Буряк Н.И. // Сб. докл. Харьков. нанотехнологической ассамблеи. -2007. -Т. 1. Наноструктурные материалы. -С. 130—133.
9. Волков С.В., Буряк Н.И., Бандур В.А. // Журн. неорган. химии. -1987. -32, № 11. -С. 2634—2637.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч.: Пер. с англ. -М.: Мир, 1987.
12. Галюс. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.

УДК 547.856.1833.4

Т.А. Воловненко, А.В. Тарасов, Ю.М. Воловенко

1-АРИЛ-3-ХЛОРИЗОХИНОЛИН-4-КАРБАЛЬДЕГИДЫ В РЕАКЦИЯХ С С- И N-НУКЛЕОФИЛАМИ

Изучено взаимодействие 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов с С- и N-нуклеофилами (гетарилацетонитрилами, динитрилом малоновой кислоты, этиловым эстером циануксусной кислоты, гидразином, гидросиламином, гидразидами карбоновых кислот) и показано, что реакции проходят по карбонильной группе. В условиях реакции циклоконденсации синтезированы 4-оксотетрагидропиримидины. С помощью ЯМР ^1H спектроскопии изучен изомерный состав ацилгидразонов, синтезированных из 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов и гидразидов карбоновых кислот. Показано, что на изомерный состав полученных ацилгидразонов преимущественно влияет структура исходного альдегида.

Ранее [1—3] было изучено взаимодействие различных (гетеро)ароматических галогенальдегидов с 2-азагетарилацетонитрилами и показано, что они легко реагируют по карбонильной группе с образованием соответствующих стиролов, а дальнейшее внутримолекулярное гетарилирование по одному из атомов азота приводит к производным новых гетероциклических систем, содержащих ядра бензимидазола и хиназолона.

На наш взгляд, 3-хлоризохинолин-4-карбальдегиды также являются перспективными объектами исследования, поскольку соединения, содержащие ядро изохинолина, обладают разнообразной биологической активностью. В связи с этим мы изучили взаимодействие 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов [4, 5] с 1,3(С;N)амбидентными нуклеофилами — бензимидазол-2-илацетонитрилами [6] и 4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-илацетонитрилами [7]. В данной работе мы расширили ряд используемых С-нуклеофилов в реакциях с 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидами (I), а также изучили реакции с N-нуклеофилами, чтобы получить новые потенциально биологически активные вещества.

При взаимодействии альдегида I а с гетарилацетонитрилами II а–f, динитрилом малоновой кислоты II g, этиловым эстером циануксусной кислоты II h получены 2-R-3-[1-(4-хлорфенил)-3-хлор-4-изохинолил]-2-пропенонитрилы III а–h — продукты конденсации по типу реакции Кневенгеля. Реакция проходит при нагревании в диметилформамиде (схема 1).

Строение соединений III подтверждается на-

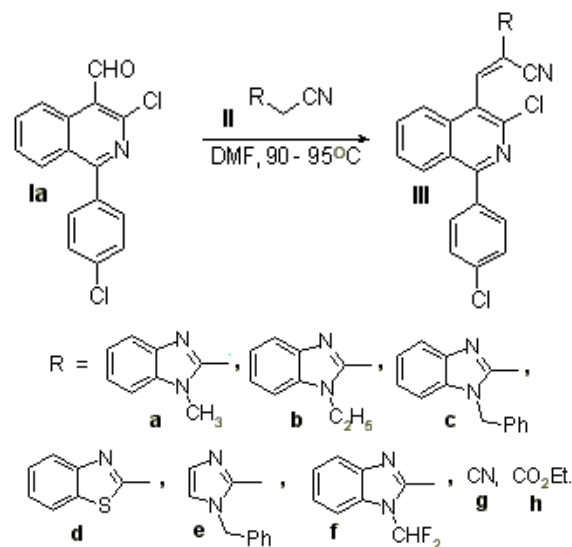


Схема 1.

личием в спектрах ЯМР ^1H характерного синглета стирильного СН-протона при 8.32—9.05 м.д. (DMCO-D_6), а также соответствующих сигналов протонов гетероциклических и ароматических ядер. В ИК-спектрах наблюдаются валентные колебания сопряженной нитрильной группы в области 2230 см^{-1} .

Соединение III h, содержащее фрагмент эстера циануксусной кислоты, вступает в реакцию циклоконденсации с мочевиной или тиомочевиной, в присутствии основания (карбоната калия), с образованием 4-оксотетрагидропиримидинов IV а,b. С другой стороны, соединения IV а,b могут быть полу-

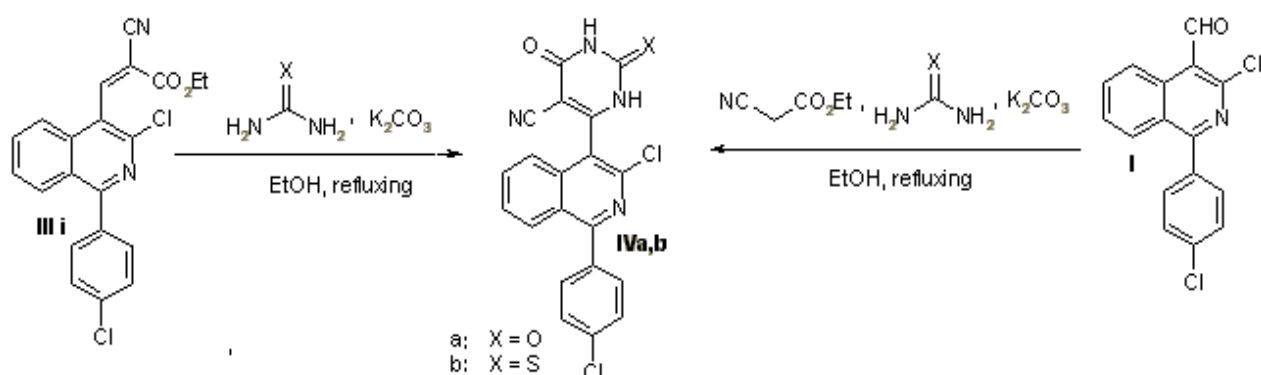


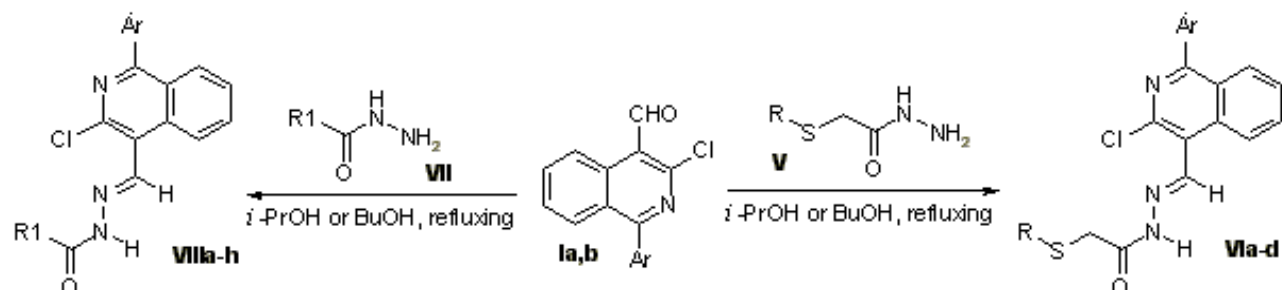
Схема 2.

ченны в одну стадию, из исходного альдегида I а в результате трехкомпонентной конденсации [8] (схема 2).

1-Арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегиды I а,b легко вступают в реакцию с гидразидами карбоновых кислот V и VII. Реакция проходит при кипячении в изопропиловом или бутиловом спирте в течение 4—5 ч, и с хорошими выходами обра-

зуются ацилгидразоны VI а-d и VIII а-h (схема 3).

В спектрах ЯМР ^1H соединений VI и VIII следует выделить характерные сигналы протонов: в наиболее слабом поле, в области 11.74—12.43 м.д., наблюдается сигнал N—H-протона. Такой химический сдвиг обусловлен образованием водородной связи N—H-протона с растворителем. В области 8.9—9.49 м.д. присутствует сигнал протона 5-H изо-



VI	R	Ar	VIII	R ₁	Ar	VIII	R ₁	Ar
a			a			e		
b			b			f		
c			c			g		
d			d			h		

Схема 3.

хинолинового фрагмента. Протон гидразонной азометиновой группировки наблюдается при 8.66—9.42 м.д. Для ацилгидразонов VI также характерным является сигнал метиленовой группы — 4.02—4.71 м.д.

При рассмотрении ЯМР ^1H спектров продуктов VI было найдено, что исследуемые соединения являются смесью двух изомеров, что обусловливается затрудненным обращением вокруг связи C–N гидразонного фрагмента. Аналогичная ситуация наблюдалась и для ряда других структурно близких ацилгидразонов и детально рассматривалась в предыдущих работах [9, 10].

Факт изомерии подтверждается наличием ряда сигналов, каждый из которых содержит две компоненты. Наибольшее различие между сигналами изомеров отмечено для синглетов метиленовой группы — 0.3–0.4 м.д. Для сигналов протона 5-Н изохинолинового фрагмента и протона гидразонной азометиновой группировки различие составляет около 0.2 м.д. Наименьшее же различие между сигналами изомеров характерно для протонов N–H (0.1 м.д.) и для 6-Н пиримидиндионового фрагмента в соединении VI b (0.07 м.д.).

Соотношение изомерных форм в смеси для всех продуктов VI имеет похожие значения. Так, процентное содержание изомера со слабополюсным химическим сдвигом метиленовой группы в дейтерированном диметилсульфоксиде ($\text{DMSO}-\text{D}_6$) при комнатной температуре составляет, %: для соединения VI a — 70, VI b — 67, VI c — 77 и для VI d — 74. Этот факт хорошо согласуется со сформулированным обобщением для различных рядов ацилгидразонов [10], согласно которому в пределах одной группы ацилгидразонов с одинаковой гидразонной компонентой большинство продуктов имеет сравнительно близкий изомерный состав. В нашем случае это означает, что на изомерный состав полученных ацилгидразонов в пределах одной группы соединений (VI или VIII) преимущественно влияет структура исходного альдегида.

Что касается конформации соединений VI, то по аналогии с ранее исследованными [10] структурно близкими ацилгидразонами, можно предположить, что в полученной смеси основному и минорному ротамерам могут отвечать следующие структуры (схема 4).

В отличие от соединений VI не все ацилгидразоны VIII в спектрах ЯМР ^1H проявляются в виде двух изомеров. Данный факт можно объяснить влиянием на изомерный состав ближайшего химического окружения при карбонильной компоненте ацилгидразона [10]. Однако и в пределах этой группы с одинаковой гидразонной компонентой наблюдается сравнительно близкий изомерный состав для большинства ацилгидразонов VIII. Наибольшее содержание минорного изомера наблюдается для продукта VIII a — 20 %. В то время как для остальных ацилгидразонов VIII изомерия или не наблюдается вовсе, или лишь в незначительной степени — до 5 % (VIII b, VIII c, VIII d).

Соединения IX и X — продукты реакции 1-(4-хлорфенил)-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов I с гидросиламин гидрохлоридом и гидразин гидратом соответственно (схема 5).

Таким образом, в результате реакций 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегида I с метилен-активными соединениями II a–h получены 2-R-3-[1-арил-3-хлор-4-изохинолил]-2-пропенонитрилы III a–h. Из альдегида I а в две стадии синте-

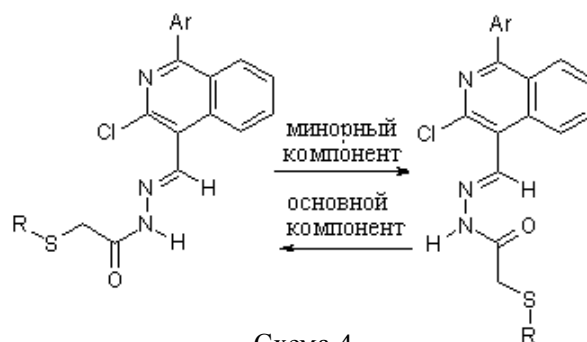


Схема 4.

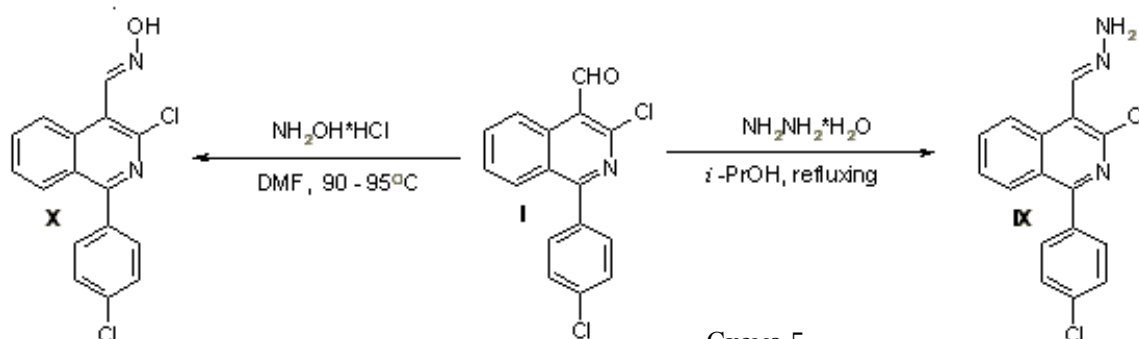


Схема 5.

зированы 4-оксотетрагидропиримидины IV а,b. Удобным способом получения соединений IV также является трехкомпонентный синтез. Взаимодействие 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов I а,b с гидразидами карбоновых кислот V и VII приводит к соответствующим ацилгидразонам VI и VIII. Характеристики полученных соединений приведены в таблице.

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных нами соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ—метанол (9:1). Спектры ЯМР ^1H были измерены на спектрометре Varian Mercury 400 с рабочей частотой 400 МГц в ДМСО-

D_6 , внутренний стандарт ТМС. ИК-спектры записаны на приборе SP 3-300 Pye Unicam.

2-Гетарил-3-[1-арил-3-хлор-4-изохинолил]-2-пропенонитрилы III а-h. К раствору 5 ммоль соединения II в диметилформамиде добавляли 5 ммоль альдегида I а и нагревали на водяной бане в течение 2 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. Реакционную смесь охлаждали. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили. Выход 77—86 %.

6-(3-Хлор-1-арил-4-изохинолил)-2-Х-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидро-5-пиримидинкарбонитрилы IV.

А. К суспензии 0.01 моль III h в 30 мл этанола добавляли 0.01 моль мочевины (или тиомоче-

Спектральные характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено Вычислено, %		$T_{\text{пл}},$ $^{\circ}\text{C}$	Выход, %	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (КССВ, J, Гц), характерные сигналы
		N	Cl			
3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-(1-метил-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)-2-пропенонитрил (III а)	$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_4$	<u>12.21</u> 12.28	<u>15.62</u> 15.54	252	79	4.15 (3H, с, CH_3), 7.29 (1H, т, $J=7.6$), 7.36 (1H, т, $J=7.6$), 7.62–7.66 (3H, м), 7.73–7.81 (4H, м), 7.93 (1H, т, $J=7.6$), 8.12 (1H, д, $J=8.4$), 8.18 (1H, д, $J=8.4$), 8.53 (1H, с, $=\text{C-H}$) (DMSO-D_6)
3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-(1-этил-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)-2-пропенонитрил (III б)	$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_4$	<u>11.92</u> 11.91	<u>15.05</u> 15.07	201	81	1.6 (3H, т, $J=7.2$ CH_3), 4.64 (2H, кв, $J=7.2$ CH_2), 7.32–7.37 (2H, м), 7.60–7.64 (3H, м), 7.75–7.82 (4H, м), 7.96 (1H, т, $J=7.6$), 8.09 (1H, д, $J=8$), 8.21 (1H, д, $J=8.4$), 8.55 (1H, с, $=\text{C-H}$) (DMSO-D_6)
3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-(1-бензил-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)-2-пропенонитрил (III в)	$\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_4$	<u>10.60</u> 10.52	<u>13.32</u> 13.32	211	77	5.89 (2H, с, CH_2), 7.12 (1H, д, $J=7.6$), 7.32–7.37 (3H, м), 7.59–7.64 (2H, м), 7.69–7.82 (3H, м), 8.14 (1H, д, $J=8$), 8.32 (1H, с, $=\text{C-H}$) (DMSO-D_6)
3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-(1,3-бензотиазол-2-ил)-2-пропенонитрил (III д)	$\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{S}$	<u>9.17</u> 9.15	<u>15.48</u> 15.44	205	72	7.4 (1H, т, $J=8$), 7.60–7.64 (3H, м), 7.75 (1H, т, $J=7.6$), 7.80–7.82 (2H, д, протоны 1-арил), 7.20 (1H, т, $J=7.6$), 8.07 (1H, д, $J=8.4$), 8.14–8.17 (2H, м), 8.20 (1H, д, $J=8.4$), 8.73 (1H, с, $=\text{C-H}$) (DMSO-D_6)
3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-(1-бензил-1H-2-имидазолил)-2-пропенонитрил (III е)	$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_4$	<u>11.55</u> 11.61	<u>14.66</u> 14.70	203	79	6.17 (2H, с, CH_2), 7.43–7.44 (2H, м), 7.54–7.55 (3H, м), 7.70 (1H, д, $J=7.8$), 7.92–7.94 (3H, м), 8.06 (1H, т, $J=7.6$), 8.29 (1H, т, $J=7.6$), 8.62 (1H, д, $J=8$), 8.89 (1H, д, $J=7.6$), 9.18 (1H, с), 9.79 (1H, с, $=\text{C-H}$) (в TFA)
3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-(1-дифторметил-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)-2-пропенонитрил (III ф)	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$	<u>11.99</u> 12.07	<u>15.26</u> 15.27	224	80	7.82–7.89 (4H, м, протоны 1-арил), 7.97–8.03 (2H, м), 8.11–8.23 (4H, м), 8.35 (1H, д, $J=8$), 8.46 (1H, т, $J=7.6$), 8.54 (1H, д, $J=8$), 9.06 (1H, с, $=\text{C-H}$) (в TFA)

Соединение	Брутто-формула	Найдено Вычислено		$T_{пл},$ °C	Выход, %	Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (КССВ, J , Гц), характерные сигналы
		N	Cl			
2-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолилметиле- н]-малонитрил (III g)	$C_{19}H_{11}Cl_2N_3$	<u>11.88</u> 11.93	<u>20.20</u> 20.13	207	83	7.6–7.62 (2H, д, протоны 1-арил), 7.74–7.78 (3H, м), 7.93 (1H, т, $J=7.6$), 8.08 (1H, д, $J=8.4$), 8.17 (1H, д, $J=8.4$), 9.05 (1H, с, $=C-H$) (DMSO- D_6)
3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-циано-2-пропеноат (III h)	$C_{21}H_{15}Cl_2N_2O_2$	<u>7.10</u> 7.03	<u>17.90</u> 17.80	141	77	1.57 (3H, т, $J=6.8$, CH_3), 4.65 (2H, д, $J=6.8$, CH_2), 7.79–7.85 (4H, м, протоны 1-арил), 8.13 (1H, т, $J=8$), 8.19 (1H, д, $J=8.4$), 8.39 (1H, т., $J=8$), 8.47 (1H, д, $J=8.4$), 8.95 (1H, с, $=C-H$). (в TFA)
6-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-4-оксо-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидро-5-пиримидинкарбонитрил (IV a)	$C_{20}H_{11}Cl_2N_4O_2$	<u>13.65</u> 13.66	<u>17.36</u> 17.28	248	73	7.64–7.71 (5H, м), 7.81 (1H, т, $J=8$), 8.02 (1H, д, $J=7.6$), 8.49 (1H, д, 5 $C-H$ изохинолинового ядра), 8.85 (1H, с, $N-H$), 8.97 (1H, с, $N-H$) (DMSO- D_6)
6-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидро-5-пиримидинкарбонитрил (IV b)	$C_{20}H_{11}Cl_2N_4OS$	<u>13.10</u> <u>13.14</u>	<u>16.70</u> <u>16.63</u>	251	70	7.69–7.73 (5H, м), 7.85 (1H, т, $J=8$), 8.06 (1H, д, $J=7.6$), 8.54 (1H, д, 5 $C-H$ изохинолинового ядра), 8.90 (1H, с, $N-H$), 9.05 (1H, с., $N-H$) (DMSO- D_6)
N'-{(1Z)-[3-хлор-1-(4-хлорофенил)изохинолин-4-ил]метиле- н}-2-(1,3-бензтиазолил-2-тио)-ацетогидразид (VI a)	$C_{25}H_{16}Cl_2N_4OS_2$	<u>10.74</u> 10.70	<u>13.61</u> 13.55	239	76	4.71 (2H, с, CH_2), 7.30–7.39 (2H, м), 7.60–7.77 (6H, м), 7.82–7.89 (2H, м), 8.06 (1H, д, $J=8$), 8.71 (1H, с, $=C-H$), 9.15 (1H, д, 5 $C-H$ изохинолинового ядра) 12.11 (1H, с, $N-H$) Минорная форма: 4.32 (2H, с, CH_2), 7.30–7.39 (2H, м), 7.60–7.77 (6H, м), 7.82–7.89 (2H, м), 8.06 (1H, д, $J=8$), 8.89 (1H, с, $=C-H$), 9.35 (1H, д, 5 $C-H$ изохинолинового ядра) 12.22 (1H, с, $N-H$) (DMSO- D_6)
N'-{(1Z)-[3-хлор-1-(4-хлорофенил)изохинолин-4-ил]метиле- н}-2-[(1,3-диметил-2,4-диоксо-1, 2,3,4-тетрагидропиримидин-5-ил)- тио]-ацетогидразид (VI b)	$C_{24}H_{19}Cl_2N_5O_3S$	<u>13.23</u> 13.25	<u>13.48</u> 13.42	>300	72	3.12 (3H, с, 1- CH_3 пиримидиндионового ядра), 3.4 (3H, с, 3- CH_3 пиримидиндионового ядра), 4.45 (2H, с, CH_2), 5.63 (1H, с, 6C-H, пиримидиндионового ядра), 7.65–7.73 (5H, м), 7.94 (1H, т, $J=7.6$), 8.04 (1H, д, $J=7.6$), 8.67 (1H, с, $=C-H$), 9.03 (1H, д, 5 $C-H$ изохинолинового ядра) 12.21 (1H, с, $N-H$) Минорная форма: 3.12 (3H, с, 1- CH_3 пиримидиндионового ядра), 3.4 (3H, с, 3- CH_3 пиримидиндионового ядра), 4.09 (2H, с, CH_2), 5.7 (1H, с, 6C-H, пиримидиндионового ядра), 7.65–7.73 (5H, м), 7.94 (1H, т, $J=7.6$), 8.04 (1H, д, $J=7.6$), 8.85 (1H, с, $=C-H$), 9.22 (1H, д, 5 $C-H$ изохинолинового ядра) 12.3 (1H, с, $N-H$) (DMSO- D_6)

Соединение	Брутто-формула	Найдено Вычислено, %		$T_{пл}$, °C	Выход, %	Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (КССВ, J , Гц), характерные сигналы
		N	Cl			
N'-{(1Z)-[3-хлор-1-(4-хлорофенил)изохинолин-4-ил]метиле-2-[2-нитро-4-(трифторметил)фенил]гио}ацетогидразид (VI с)	$C_{25}H_{15}Cl_2F_3N_4O_3S$	<u>9.73</u> 9.67	<u>12.30</u> 12.24	270	73	4.38 (2H, с, CH_2), 7.60–7.70 (5H, м), 7.89–8.09 (4H, м), 8.45 (1H, с), 8.69 (1H, с, =C–H), 9.1 (1H, д, 5 C–H изохинолинового ядра) 12.1 (1H, с, N–H). Минорная форма: 4.07 (2H, с, CH_2), 7.60–7.70 (5H, м), 7.89–8.09 (4H, м), 8.45 (1H, с), 8.87 (1H, с, =C–H), 9.32 (1H, д, 5 C–H изохинолинового ядра) 12.19 (1H, с., N–H) (DMSO- D_6)
N'-{(1Z)-[3-хлор-1-(2,3-дихлорфенил)изохинолин-4-ил]метиле-2-[(1,3-диметил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-ил)гио]ацетогидразид (VI d)	$C_{24}H_{18}Cl_3N_5O_3S$	<u>12.42</u> 12.44	<u>18.97</u> 18.90	293	82	3.17 (3H, с, 1- CH_3 пиримидиндионового ядра), 3.43 (3H, с, 3- CH_3 пиримидиндионового ядра), 4.39 (2H, с, CH_2), 5.68 (1H, с, 6C–H, пиримидиндионового ядра), 7.45 (1H, д, $J=7.2$), 7.53–7.68 (3H, м), 7.77 (1H, д, $J=8$), 7.90 (1H, т, $J=7.6$), 8.72 (1H, с, =C–H), 9.04 (1H, д, 5 C–H изохинолинового ядра) 12.21 (1H, с, N–H). Минорная форма: 3.18 (3H, с, 1- CH_3 пиримидиндионового ядра), 3.47 (3H, с, 3- CH_3 пиримидиндионового ядра), 4.02 (2H, с, CH_2), 5.74 (1H, с, 6C–H, пиримидиндионового ядра), 7.45 (1H, д, $J=7.2$), 7.53–7.68 (3H, м), 7.77 (1H, д, $J=8$), 7.90 (1H, т, $J=7.6$), 8.9 (1H, с, =C–H), 9.28 (1H, д., 5 C–H изохинолинового ядра) 12.33 (1H, с, N–H) (DMSO- D_6)
4-хлор-N'-{(1Z)-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)изохинолин-4-ил]метиле-2-нитробензо-гидразид (VIII а)	$C_{23}H_{13}Cl_3N_4O_3$	<u>11.22</u> 11.21	<u>21.28</u> 21.28	298	77	7.44 (1H, т, $J=7.6$), 7.54–7.67 (5H, м), 7.73 (1H, д, $J=8$), 7.96–8.02 (2H, м), 8.16 (1H, д, 5 C–H изохинолинового ядра), 8.24 (1H, с), 8.68 (1H, с, =C–H), 12.51 (1H, с, N–H). Минорная форма: 7.44–8.24 (10H, аромат. протоны), 8.96 (1H, с, =C–H), 9.49 (1H, д., 5 C–H изохинолинового ядра), 12.4 (1H, с., N–H) (DMSO- D_6)
N'-{(1Z)-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)изохинолин-4-ил]метиле-1H-индол-2-карбогидразид (VIII б)	$C_{25}H_{16}Cl_2N_4O$	<u>11.25</u> 11.20	<u>15.40</u> 15.44	289	81	7.03–7.37 (3H, м), 7.49 (1H, д, $J=8$), 7.60–7.95 (7H, м), 8.09 (1H, д, $J=8$), 9.13 (1H, с, =C–H), 9.48 (1H, с, индольного ядра), 11.74 (1H, с, N–H), 12.22 (1H, с, N–H) (DMSO- D_6)
N'-{(1Z)-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)изохинолин-4-ил]метиле-1H-индол-3-карбогидразид (VIII с)	$C_{25}H_{16}Cl_2N_4O$	<u>11.23</u> 11.20	<u>15.44</u> 15.44	297	79	7.13–7.18 (2H, м), 7.43 (1H, д, $J=8$), 7.58–7.73 (7H, м), 7.91 (1H, т, $J=7.6$), 8.08 (1H, д, $J=8$), 8.24 (1H, с), 8.25 (1H, с, =C–H), 11.62 (1H, с, N–H), 11.74 (1H, с, N–H) (DMSO- D_6)
N'-{(1Z)-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)изохинолин-4-ил]метиле-3-оксо-	$C_{33}H_{21}Cl_2N_5O_2$	<u>11.90</u> 11.86	<u>12.07</u> 12.01	228	76	7.06–7.23 (9H, м), 7.59–7.70 (7H, м), 8.05 (1H, д, $J=8$), 8.66 (1H, с, =C–H), 8.9 (1H, д, 5 C–H изохинолинового ядра), 12.22

Соединение	Брутто-формула	Найдено Вычислено, %		$T_{пл}$, °C	Выход, %	Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., (КССВ, J , Гц), характерные сигналы
		N	Cl			
5,6-дифенил-2,3-дигидропиридазин-4-карбогидразид (VIII d)						(1H, с, N-H), 11.74 (1H, с, N-H дигидропиридазинового ядра) (DMSO-D ₆)
N'-{(1Z)-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)изохинолин-4-ил]метиле}-4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-карбогидразид (VIII e)	C ₂₅ H ₁₅ Cl ₂ N ₅ O ₂	<u>14.38</u> 14.34	<u>14.53</u> 14.52	>300	69	7.55–7.95 (9H, м), 8.09–8.24 (2H, м), 9.39 (1H, с, =C-H), 9.46 (1H, д, 5 C-H изохинолинового ядра), 12.36 (1H, с, N-H дигидрохиназолинового ядра) (DMSO-D ₆)
N'-{(1Z)-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)изохинолин-4-ил]метиле}-4-оксо-4H-пиридо[1,2-а]пиримидин-3-карбогидразид (VIII f)	C ₂₅ H ₁₅ Cl ₂ N ₅ O ₂	<u>13.38</u> 14.34	<u>14.54</u> 14.52	296	76	7.59–7.75 (6H, м), 7.94–7.96 (2H, м), 8.09 (1H, д, $J=8$), 8.24 (1H, т, $J=7.2$), 9.03 (1H, с, =C-H), 9.17 (1H, с, 2C-H пиридопиримидинового ядра), 9.42 (1H, д, 6C-H пиридопиримидинового ядра), 9.43 (1H, д, 5C-H изохинолинового ядра), 12.34 (1H, с, N-H) (DMSO-D ₆)
N'-{(1Z)-[3-хлор-1-(2,3-дихлорфенил)изохинолин-4-ил] метиле}-4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-карбогидразид (VIII g)	C ₂₅ H ₁₄ Cl ₃ N ₅ O ₂	<u>13.48</u> 13.40	<u>20.44</u> 20.35	>300	72	7.46 (1H, д, $J=7.6$), 7.55–7.70 (4H, м), 7.78 (1H, д, $J=8$), 7.90–7.93 (2H, м), 7.95 (1H, т, $J=7.6$), 8.24 (1H, д, $J=7.6$), 9.42 (1H, с, =C-H), 9.44 (1H, д, 5 C-H изохинолинового ядра), 12.43 (1H, с, N-H), 12.85 (1H, с, N-H дигидрохиназолинового ядра) (DMSO-D ₆)
N'-{(1Z)-[3-хлор-1-(2,3-дихлорфенил)изохинолин-4-ил]метиле}-4-оксо-4H-пиридо[1,2-а]пиримидин-3-карбогидразид (VIII h)	C ₂₅ H ₁₄ Cl ₃ N ₅ O ₂	<u>13.33</u> 13.40	<u>20.32</u> 20.35	300	68	7.49–7.96 (8H, м), 8.28 (1H, т, $J=7.2$), 9.06 (1H, с, =C-H), 9.17 (1H, с, 2C-H пиридопиримидинового ядра), 9.32 (1H, д, 6C-H пиридопиримидинового ядра), 9.39 (1H, д, 5 C-H изохинолинового ядра), 12.39 (1H, с, N-H) (DMSO-D ₆)
3-хлор-1-(4-хлорфенил)изохинолин-4-карбальдегид гидразон (IX)	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₂ N ₃	<u>13.36</u> 13.29	<u>22.39</u> 22.43	300	88	7.32–7.33 (2H, м), 7.57–7.77 (6H, м), 8.29 (1H, с, =C-H), 8.01 (1H, NH ₂), 9.20 (1H, NH ₂) (DMSO-D ₆)
3-хлор-1-(4-хлорфенил)изохинолин-4-карбальдегид оксим (X)	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	<u>8.91</u> 8.83	<u>22.29</u> 22.36	239	86	7.58–7.60 (2H, д, протоны 1-арил), 7.63 (1H, т, $J=7.6$), 7.70–7.72 (2H, д, протоны 1-арил), 7.84 (1H, т, $J=7.6$), 8.07 (1H, д, $J=8$), 8.62 (1H, с, =C-H), 8.87 (1H, д, 5 C-H изохинолинового ядра), 11.84 (1H, с, O-H) (DMSO-D ₆)

вины) и 0.01 моль поташа. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч. Избыток растворителя упаривали. Полученный продукт подкисляли разбавленной уксусной кислотой, фильтровали, промывали водой, кристаллизовали из метанола или смеси метанол/этил-

ацетат, сушили. Выход 70—73 %.

Б. К суспензии 0.01 моль альдегида I а в 20 мл этанола добавляли 0.01 моль эстера циануксусной кислоты, 0.01 моль мочевины (или тиомочевины) и 0.01 моль поташа. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч. Избыток

растворителя упаривали. Полученный продукт подкисляли разбавленной уксусной кислотой, фильтровали, промывали водой, кристаллизовали из метанола или смеси метанол/этилацетат, сушили. Выход 70—73 %.

Ацилгидразоны VI и VIII. К 0.001 моль альдегида I а, b в 5—8 мл *n*-бутанола или изопропанола добавляли 0.001 моль гидразида кислоты V и VII соответственно и кипятили с обратным холодильником в течение 4—5 ч. Реакционную смесь охлаждали, фильтровали, кристаллизовали из изопропанола или смеси изопропанол/диметилформамид. Выход 68—82 %.

3-Хлор-1-(4-хлорфенил)изохинолин-4-карбальдегид гидразона IX. К раствору 5 ммоль альдегида I а в изопропаноле добавляли 5 ммоль гидразингидрата и кипятили в течение 2—4 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. Реакционную смесь охлаждали. Осадок отфильтровывали, сушили и кристаллизовали из изопропанола. Выход 88 %.

3-Хлор-1-(4-хлорфенил)изохинолин-4-карбальдегид оксима X. К раствору 5 ммоль альдегида I а в диметилформамиде добавляли 5 ммоль гидроксиламин гидрохлорида и нагревали на водяной бане в течение 2—4 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. Реакционную смесь охлаждали. Осадок отфильтровывали, сушили. Выход 86 %.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію 1-арил-3-хлороізохінолін-4-карбальдегіду з С- та N-нуклеофілами (гетарил-ацетонітрами, динітрилом малонової кислоти, етиловим естером ціаноцтової кислоти, гідразином, гідроксиламіном, гідрازیдами карбонових кислот) та показано, що реакції проходять по карбонільній групі. В умовах реакції циклоконденсації синтезовано 4-оксотет-

рагідропіримідини. За допомогою ЯМР ^1H спектроскопії вивчено ізомерний склад ацилгидразонів, синтезованих з 1-арил-3-хлороізохінолін-4-карбальдегідів та гідразидів карбонових кислот. Показано, що на ізомерний склад отриманих ацилгидразонів переважно впливає структура вихідного альдегіду.

SUMMARY. Interaction of 1-aryl-3-chloroisoquinoline-4-carbaldehydes with C- and N-nucleophiles (hetaryl-acetonitriles, malononitrile, ethyl cyanoacetate, hydrazine, hydroxylamine and hydrazides of carboxylic acids) was studied. This reactions lead to the products by the formyl group. Also, it is obtained 4-oxotetrahydropyrimidines by the cyclocondensation reaction. It has been studied isomeric ratio of acylhydrazones by means of NMR ^1H spectroscopy. It is proved, that this ratio is mainly influenced by the structure of starting aldehyde.

1. Хилія О.В., Воловченко Т.А., Туров А.В., Воловченко Ю.М. // Укр. хим. журн. -2003. -№ 7. -С. 55—60.
2. Хилія О.В., Воловченко Т.А., Туров А.В., Воловченко Ю.М. // Химия гетероцикл. соединений. -2004. -№ 8. -С. 1226—1232.
3. Хилія О.В., Воловченко Т.А., Воловченко Ю.М. // Там же. -2006. -№ 10. -С. 1520—1533.
4. Bartmann W., Konz E., Ruger W. // Synthesis. -1988. -Р. 680.
5. Bartmann W., Konz E., Ruger W. // Heterocycles. -1989. -29, № 4. -Р. 707—718.
6. Воловченко Т.А., Тарасов А.В., Воловченко Ю.М. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 8. -С. 108—110.
7. Воловченко Т.А., Тарасов А.В., Воловченко Ю.М. // Там же. -2007. -73, № 5. -С. 45—49.
8. Elgemeie G.H., Fathy N.M. // J. Chem. Eng. Data. -1988. -33. -Р. 218—219.
9. Воловченко Т.А., Туров О.О., Воловченко Ю.М. // Доп. НАН України. -2004. -№ 7. -С. 136—141.
10. Туров О.В., Воловченко Т.А., Туров О.О., Воловченко Ю.М. // Журн. орган. та фармац. хімії. -2006. -4, вип. 2. -С. 30—36.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 24.03.2008

УДК 547.831.88

В.Д. Дяченко

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В СИНТЕЗЕ 4-АРИЛ-3-ЦИАНО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИН-2-(1H)-ТИОНОВ

Конденсацией 1-морфолино-1-циклогексена с цианотиоацетамидом и ароматическими альдегидами получены 4-арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2(1H)-тионы, использованные в синтезе 2-алкилтио-4-арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов.

© В.Д. Дяченко, 2008

Среди производных 4-арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2-(1*H*)-тионов обнаружены вещества с фунгицидной [1] и бактерицидной [1—3] активностью. Методы синтеза этого класса органических соединений основаны на рециклизации 4-амино-6-арил-5-циано-2-циклогексанспиро-4-циклогексена [4—6], конденсации циклогексано-на с арилметиленцианотиоацетамидами [7, 8] и взаимодействии 2-арилметиленциклогексанонов с цианотиоацетамидом [9].

В развитие исследований халькогензамещенных азотсодержащих гетероциклов методом трехкомпонентной конденсации [10—12] нами изучено взаимодействие цианотиоацетамида I с ароматическими альдегидами II а–в и 1-морфолино-1-циклогексеном III. Установлено, что данная конденсация протекает в абсолютном этаноле при 20

°С в присутствии морфолина с образованием 4-арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2-(1*H*)-тионов IV а–в. Путь реакции включает, по-видимому, возникновение интермедиата IV как результат реакции Кневенагеля. Затем происходит алкилирование алкена IV енамином циклогексано-на III по Сторку [13, 14], что приводит к соответствующему аддукту V. Последний вследствие неустойчивости в условиях реакции подвергается внутримолекулярному переаминированию, приводящему к образованию гетероциклической системы VI, которая окисляется, вероятно, кислородом воздуха до 4-арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2-(1*H*)-тионов IV а–в.

Строение соединений IV а–в подтверждено спектральными характеристиками (см. экспериментальную часть) и алкилированием их алкил-

Т а б л и ц а 1

Выход, температуры плавления и данные элементного анализа синтезированных соединений VIII а–ц

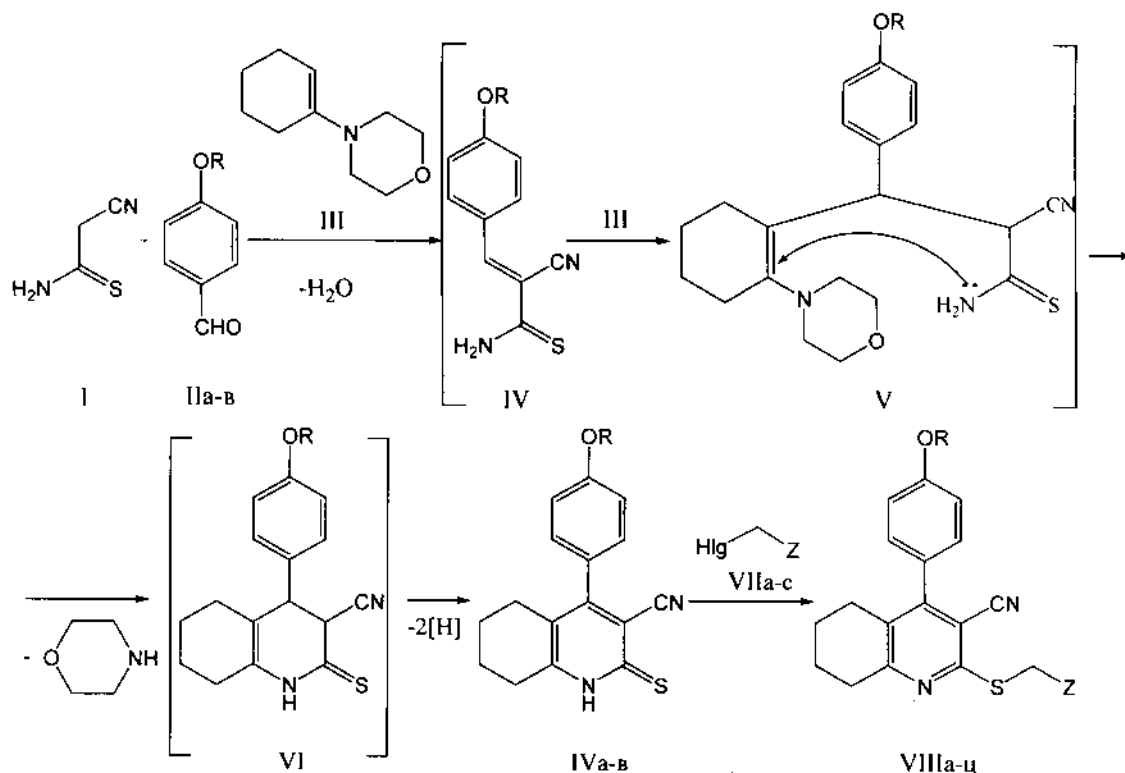
Соедине- ние	Выход, %	$T_{пл}$, °С (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	Н		С	Н	Н
VIII а	69	158–160 (AcOH)	73.70	5.31	5.22	$C_{32}H_{28}N_2O_3S$	73.82	5.42	5.38
б	77	149–151 (AcOH)	76.76	6.14	4.98	$C_{35}H_{34}N_2O_2S$	76.89	6.27	5.12
в	80	188–190 (AcOH)	77.41	6.19	4.78	$C_{37}H_{36}N_2O_2S$	77.59	6.34	4.89
г	65	176–178 (BuOH)	75.19	6.14	6.65	$C_{26}H_{26}N_2OS$	75.33	6.32	6.76
д	74	179–182 (BuOH)	71.09	4.94	5.19	$C_{31}H_{26}N_2O_4S$	71.25	5.02	5.36
е	90	180–182 (BuOH)	69.80	5.28	9.61	$C_{25}H_{23}N_3O_2S$	69.91	5.40	9.78
ж	75	154–156 (AcOH)	74.39	5.66	7.14	$C_{24}H_{22}N_2OS$	74.58	5.74	7.25
з	70	143–145 (<i>i</i> -PrOH)	66.50	5.91	6.97	$C_{22}H_{24}N_2O_3S$	66.64	6.10	7.07
и	67	146–147 (EtOH)	72.73	5.49	6.48	$C_{26}H_{24}N_2O_2S$	72.87	5.65	6.54
й	81	160–162 (AcOH)	70.33	5.47	9.31	$C_{26}H_{25}N_3O_2S$	70.40	5.68	9.47
к	78	143–144 (EtOH)	74.41	5.66	7.08	$C_{24}H_{22}N_2OS$	74.58	5.74	7.25
л	79	206–208 (EtOH)	64.88	4.39	6.72	$C_{22}H_{18}N_2O_2S_2$	65.00	4.46	6.89
м	80	191–193 (MeOH)	64.29	5.01	7.76	$C_{19}H_{18}N_2O_3S$	64.39	5.12	7.90
н	77	203–205 (PrOH)	65.83	5.72	7.19	$C_{21}H_{22}N_2O_3S$	65.95	5.80	7.32
о	81	156–157 (EtOH)	65.02	5.33	7.48	$C_{20}H_{20}N_2O_3S$	65.20	5.47	7.60
п	84	183–185 (<i>i</i> -PrOH)	65.84	5.69	7.09	$C_{21}H_{22}N_2O_3S$	65.95	5.80	7.32
р	72	219–221 (AcOH)	66.17	4.28	6.32	$C_{24}H_{19}ClN_2O_2S$	66.28	4.40	6.44
с	70	191–193 (AcOH)	74.02	5.23	7.44	$C_{23}H_{20}N_2OS$	74.16	5.41	7.52
т	69	158–160 (AcOH)	69.68	4.99	6.37	$C_{25}H_{22}N_2O_3S$	69.75	5.15	6.51
у	85	233–235 (BuOH)	75.49	4.93	5.70	$C_{30}H_{24}N_2O_2S$	75.61	5.08	5.88
ф	73	224–225 (BuOH)	63.64	4.89	12.12	$C_{18}H_{17}N_3O_2S$	63.70	5.05	12.38
х	82	214–216 (AcOH)	71.87	4.90	6.84	$C_{24}H_{20}N_2O_2S$	71.98	5.03	6.99
ц	76	210–212 (AcOH)	68.70	5.32	9.35	$C_{17}H_{16}N_2OS$	68.89	5.44	9.45

галогенидами VII, которое привело к образованию соответствующих тиоэфиров VIII а–ц (табл. 1,2; схема).

Характерным для ИК-спектров соединений VIII является наличие полос поглощения валентных колебаний сопряженной цианогруппы в области 2217–2226 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H тиоэфиров VIII помимо сигналов протонов ароматических заместителей в соответствующих областях δ (табл. 2) наблюдаются сигналы протонов тетраметиленового фрагмента частично гидрированного хинолинового ядра при δ 1.56–2.99 м.д., а также сигнал протонов группы SCH₂ в виде синглета

при δ 2.57–4.85 м.д., что характерно для такого класса соединений [15].

Температуры плавления синтезированных соединений определяли на блоке Кофлера. Масс-спектры регистрировали на приборах Kratos MS-890 (70 эВ) с применением прямого ввода вещества в ионный источник (соединения IV а, VIII з–к) и Chrommas GC/MS-Hewlett-Packard 9890/5972, колонка HP-5 MS (70 эВ) в растворе CH₂Cl₂ (соединение VIII ф). Спектры ЯМР ¹H растворов соединений в DMSO-*d*₆ получали на приборах Bruker WP-100SY (100 МГц) (соединения IV б,в, VIII ж,л–о), Bruker AM-300 (300.13 МГц) (соединения



II, IV а: R = Me; II, IV б: R = H; II, IV в: R = CH₂Ph;

VII а: Hlg = Cl, Z = COOCH₂Ph; VII б: Hlg = Br, Z = 4-BuC₆H₄CO; VII в: Hlg = Br, Z = 4-циклогексил-C₆H₄CO; VII г: Hlg = Br, Z = Et; VII д: Hlg = Br, Z = 3,4-(HO)₂C₆H₃CO; VII е: Hlg = Cl, Z = CONH₂; VII ж: Hlg = I, Z = H; VII з: Hlg = Cl, Z = COOCH(Me)₂; VII и: Hlg = Br, Z = 4-MeC₆H₄CO; VII й: Hlg = Cl, Z = 2-MeC₆H₄NHCO; VII к: Hlg = Cl, Z = Ph; VII л: Hlg = Br, Z = 2-теноил; VII м: Hlg = =Cl, Z = COOMe; VII н: Hlg = Cl, Z = COOEt; VII о: Hlg = Cl, Z = COOPr; VII п: Hlg = Br, Z = = PhCO; VII р: Hlg = Br, Z = 4-ClC₆H₄CO; VII с: Hlg = Br, Z = 4-PhC₆H₄CO;

VIII а: R = CH₂Ph, Z = COOCH₂Ph; VIII б: R = CH₂Ph, Z = 4-BuC₆H₄CO; VIII в: R = CH₂Ph, Z = 4-циклогексил-C₆H₄CO; VIII г: R = CH₂Ph, Z = Et; VIII д: R = CH₂Ph, Z = 3,4-(HO)₂C₆H₃CO; VIII е: R = CH₂Ph, Z = CONH₂; VIII ж: R = CH₂Ph, Z = H; VIII з: R = Me, Z = COOCH(Me)₂; VIII и: R = Me, Z = 4-MeC₆H₄CO; VIII й: R = Me, Z = 2-MeC₆H₄NHCO; VIII к: R = Me, Z = Ph; VIII л: R = H, Z = 2-теноил; VIII м: R = H, Z = COOMe; VIII н: R = H, Z = COOPr; VIII о: R = H, Z = = COOEt; VIII п: R = H, Z = COOCH(Me)₂; VIII р: R = H, Z = 4-ClC₆H₄CO; VIII с: R = H, Z = = Ph; VIII т: R = H, Z = COOCH₂Ph; VIII у: R = H, Z = 4-PhC₆H₄CO; VIII ф: R = H, Z = CONH₂; VIII х: R = H, Z = PhCO; VIII ц: R = Z = H.

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики синтезированных соединений VIII а–ц

Соединение	ИК-спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., КССВ (J , Гц)				
		SCH_2 , с	C^8H_2 , т	C^5H_2 , т	C^7H_2 , C^8H_2 , м	Другие сигналы
VIII а	2224 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1733 ($\text{C}=\text{O}$)	4.11	2.71, $J=6.47$	2.42, $J=5.54$	1.79, 1.63	7.49 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.02$); 7.38 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=6.94$); 7.31 (7H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.23 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.55$); 7.12 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.55$); 5.12 (4H, с, $2\text{CH}_2\text{O}$)
б	2221 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1699 ($\text{C}=\text{O}$)	4.72	2.62, $J=6.51$	2.39, $J=6.14$	1.73, 1.58	7.99 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.48$); 7.32–7.51 (7H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.24 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$); 7.11 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$); 5.14 (2H, с, CH_2O); 2.71 (2H, т, CH_2 , $J=7.72$); 1.55 (2H, м, CH_2); 1.38 (2H, м, CH_2); 0.94 (3H, т, Me, $J=7.18$)
в	2222 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1704 ($\text{C}=\text{O}$)	4.82	2.64, $J=6.48$	2.41, $J=6.02$	1.72, 1.61	7.99 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.84$); 7.31–7.48 (7H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.25 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.75$); 7.12 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.75$); 5.12 (2H, с, CH_2O); 1.92 (4H, м, циклогексил); 1.22–1.53 (7H, м, циклогексил)
г	2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	3.21, т, $J=7.19$	2.92, $J=6.36$	2.41, $J=5.92$	1.88, 1.62	7.51 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.76$); 7.31–7.42 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.22 (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.71$); 7.11 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.71$); 5.15 (2H, с, CH_2O); 1.74 (2H, м, CH_2); 1.05 (3H, т, Me, $J=7.14$)
д	3418 (OH), 2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1691 ($\text{C}=\text{O}$)	4.62	2.78, $J=6.19$	2.42, $J=5.89$	1.81, 1.66	9.52 (1H, ш.с, OH); 9.04 (1H, ш.с, OH); 7.31–7.52 (6H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.25 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.77$); 7.13 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.77$); 6.82 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.09$); 5.19 (2H, с, CH_2O)
е	2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1682 (CONH_2)	3.91	2.82, $J=6.33$	2.38, $J=5.91$	1.76, 1.58	7.32–7.58 (7H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ и NH_2); 7.25 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.71$); 7.11 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.71$); 5.12 (2H, с, CH_2O)
ж	2222 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	2.62 (3H)	2.93, $J=6.18$	2.35, $J=5.86$	1.79, 1.62	7.35–7.56 (5H, м, Ph); 7.28 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.68$); 7.12 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.68$); 5.17 (2H, с, CH_2O)
з	2226 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1733 ($\text{C}=\text{O}$)	4.01	2.86, $J=6.22$	2.43, $J=5.99$	1.82, 1.67	7.26 (2H, д, $J=8.02$); 7.06 (2H, д, $J=8.02$); 4.94 (1H, м, OCH); 3.84 (3H, с, MeO); 1.23 (6H, д, 2Me, $J=5.02$)
и	2217 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1714 ($\text{C}=\text{O}$)	4.75	2.61, $J=6.13$	2.36, $J=5.87$	1.72, 1.63	7.96 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.72$); 7.37 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.72$); 7.25 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.08$); 7.06 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.08$); 3.84 (3H, с, MeO); 2.43 (3H, с, Me)
й	2228 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1678 (CONH)	4.19	2.91, $J=6.28$	2.41, $J=5.95$	1.83, 1.69	9.48 (1H, ш.с, NH); 7.41 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.19$); 7.28 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.02$); 7.18 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.19$); 7.12 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.19$); 7.04 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 3.82 (3H, с, MeO); 2.21 (3H, с, Me)

Соединение	ИК-спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., КССВ (J , Гц)				
		SCH_2 , с	C^8H_2 , т	C^5H_2 , т	C^7H_2 , C^6H_2 , т	Другие сигналы
VIII к	2227 (C=N)	4.49	2.98, $J=6.17$	2.41, $J=5.88$	1.86, 1.67	7.95 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.01$); 7.31 (2H, т, $J=7.01$); 7.42 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.06 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.04$); 3.83 (3H, с, Me)
л	3402 (OH), 2222 (C=N), 1695 (C=O)	4.72	2.48, $J=6.11$	2.31, $J=5.97$	1.72, 1.56	9.83 (1H, ш.с, OH); 8.18 (1H, д, $\text{H}^5\text{тиенил}$, $J=3.72$); 8.08 (1H, д, $\text{H}^3\text{тиенил}$, $J=4.55$); 7.33 (1H, д.д, $\text{H}^4\text{тиенил}$, $J=5.87$); 7.15 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.49$); 6.87 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.49$)
м	3417 (OH), 2220 (C=N), 1731 (C=O)	4.07	2.82, $J=6.23$	2.37, $J=6.02$	1.77, 1.62	9.82 (1H, ш.с, OH); 7.16 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.54$); 6.89 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.54$); 3.67 (3H, с, Me)
н	3402 (OH), 2219 (C=N), 1728 (C=O)	4.09	2.84, $J=6.32$	2.39, $J=5.97$	1.79, 1.63	9.82 (1H, ш.с, OH); 7.17 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$); 6.87 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$); 4.04 (2H, т, OCH_2 , $J=6.72$); 1.41 (2H, м, CH_2); 0.87 (3H, т, Me, $J=7.34$)
о	3444 (OH), 2225 (C=N), 1733 (C=O)	4.05	2.81, $J=6.28$	2.38, $J=5.93$	1.81, 1.65	9.83 (1H, ш.с, OH); 7.15 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.49$); 6.87 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.49$); 4.11 (2H, к, CH_2O , $J=4.15$); 1.20 (3H, т, Me, $J=4.15$)
п	3400 (OH), 2222 (C=N), 1735 (C=O)	3.99	2.88, $J=6.35$	2.42, $J=5.99$	1.85, 1.69	9.61 (1H, ш.с, OH); 7.11 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.55$); 6.89 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.55$); 4.98 (1H, м, OCH); 1.23 (6H, д, 2Me, $J=5.01$)
р	3417 (OH), 2217 (C=N), 1698 (C=O)	4.71	2.61, $J=6.19$	2.41, $J=5.87$	1.78, 1.62	9.62 (1H, ш.с, OH); 8.09 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.58$); 7.57 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.58$); 7.09 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.51$); 6.89 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.51$)
с	3410 (OH), 2219 (C=N)	4.49	2.99, $J=6.08$	2.42, $J=5.79$	1.89, 1.72	9.59 (1H, ш.с, OH); 7.43 (2H, д, Ph, $J=7.01$); 7.19–7.33 (3H, м, Ph); 7.07 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.62$); 6.89 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.62$)
т	3432 (OH), 2228 (C=N), 1723 (C=O)	4.09	2.72, $J=6.12$	2.41, $J=5.82$	1.79, 1.66	9.61 (1H, ш.с, OH); 7.32 (5H, с, Ph); 7.09 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.49$); 6.89 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.49$); 5.18 (2H, с, OCH_2)
у	3422 (OH), 2225 (C=N), 1694 (C=O)	4.85	2.56, $J=6.21$	2.33, $J=5.94$	1.81, 1.62	9.83 (1H, ш.с, OH); 8.17 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.95$); 7.87 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.95$); 7.71 (2H, д, Ph, $J=7.04$); 7.39–7.62 (3H, м, Ph); 7.15 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.56$); 6.87 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.56$)
ф	3424 (OH), 2220 (C=N), 1684 (CONH_2)	3.92	2.88, $J=6.13$	2.37, $J=6.01$	1.79, 1.63	9.85 (1H, ш.с, OH); 9.59 (1H, ш.с, NH_2); 7.21 (1H, ш.с, NH_2); 7.12 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.48$); 6.88 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.48$)
х	3444 (OH), 2222 (C=N), 1695 (C=O)	4.75	2.58, $J=6.02$	2.34, $J=5.87$	1.74, 1.56	9.71 (1H, ш.с, OH); 8.05 (2H, д, Ph, $J=7.08$); 7.66 (1H, т, Ph, $J=6.94$); 7.51 (2H, т, Ph, $J=6.94$); 7.12 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$); 6.84 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$)
ц	3398 (OH), 2220 (C=N)	2.57 (3H)	2.91, $J=6.22$	2.38, $J=6.04$	1.81, 1.63	9.93 (1H, ш.с, OH); 7.12 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.55$); 6.87 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.55$)

VIII а-е,п-у), Varian Mercury-400 (400.397 МГц) (соединения VIII ф-ц) и Bruker DRX-500 (500.13 МГц) (соединения IV а, VIII з-к). Чистоту полученных соединений определяли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент — смесь ацетон—гексан (3:5), проявители — пары иода и УФ-облучение. Константы, данные элементного анализа и спектральные характеристики синтезированных соединений VIII а-ц приведены в табл. 1,2.

4-(4-Метоксифенил)-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-тион (IV а). К перемешиваемой смеси 1 г (10 ммоль) цианотиоацетамида I и 1.22 мл (10 ммоль) 4-метоксибензальдегида VI а в 15 мл абсолютного этанола при 20 °С прибавляли 1 каплю морфолина и перемешивали в течение 20 мин до начала образования осадка соединения IV. Затем к перемешиваемой реакционной смеси прибавляли 1.64 мл (10 ммоль) енамина III, что привело к образованию гомогенной фазы раствора, перемешивали 3 ч и оставляли на сутки. Далее в перемешиваемую смесь прикапывали 10%-ю соляную кислоту до pH≈5 и оставляли на 48 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом и гексаном. Выход 2.4 г (82 %), желтый порошок, т.пл. 264—268 °С (AcOH), лит. [9] — 262—273 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 298 $[M+2]^+$ (4), 297 $[M+1]^+$ (13), 296 $[M]^+$ (100), 295 $[M-1]^+$ (78), 281 (12), 265 (23), 149 (8), 77 (5), 60 (7), 44 (21), 36 (11).

4-(4-Гидроксифенил)-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-тион (IV б) получали аналогично соединению IV а при соответствующем использовании 4-гидроксibenзальдегида II б. Выход 1.9 г (66 %), желтый порошок, т.пл. 288—292 °С, разл., (AcOH). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3580 (ОН), 2224 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 13.68 (1H, ш.с., NH); 9.84 (1H, ш.с., OH); 7.21 и 7.02 (по 2H, оба д, $H_{\text{аром}}$, $J=8.53$); 2.79 (2H, т, C⁸H₂, $J=6.46$); 2.17 (2H, т, C⁵H₂, $J=6.32$); 1.77 (2H, м, C⁷H₂); 1.58 (2H, м, C⁶H₂).

Найдено, %: С 67.88; Н 4.92; N 9.84. C₁₆H₁₄NOS. Вычислено, %: С 68.06; Н 5.00; N 9.92.

4-(4-Бензилоксифенил)-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-тион (IV в) получали аналогично соединению IV а при соответствующем использовании 4-бензилоксибензальдегида II в. Выход 2.8 г (75 %), желтый порошок, т.пл. 293—295 °С (DMF). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 2220 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 13.79 (1H, ш.с., NH); 7.11–7.62 (9H, м, $H_{\text{аром}}$); 5.16 (2H, с, OCH₂); 2.78 (2H, т, C⁸H₂, $J=6.41$); 2.13 (2H, т, C⁵H₂, $J=5.83$); 1.42–1.84 (4H, м, 2CH₂).

Найдено, %: С 74.04; Н 5.29; N 7.43. C₂₃H₂₀N

N₂OS. Вычислено, %: С 74.16; Н 5.41; N 7.52.

4-Арил-2-Z-метилтио-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолины (VIII а-ц). К перемешиваемому раствору 10 ммоль соединения VIII последовательно прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10 %-го водного раствора КОН и 10 ммоль алкилирующего реагента VII, перемешивали 3 ч и разбавляли равным объемом воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и гексаном.

Масс-спектр соединений:

VIII з, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 397 $[M+1]^+$ (5), 396 $[M]^+$ (16), 395 $[M-1]^+$ (20), 309 (100), 295 (11), 165 (7), 152 (14), 77 (8), 43 (68);

VIII и, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 430 $[M+2]^+$ (3), 429 $[M+1]^+$ (4), 428 $[M]^+$ (10), 309 (56), 119 (100), 91 (28), 77 (4), 65 (6), 39 (3);

VIII й, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 443 $[M]^+$ (7), 337 (92), 309 (100), 295 (32), 251 (8), 139 (36), 119 (10), 106 (24), 91 (14), 77 (11), 65 (4);

VIII к, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 387 $[M+1]^+$ (9), 386 $[M]^+$ (30), 385 $[M-1]^+$ (33), 371 (11), 353 (19), 309 (8), 121 (9), 91 $[PhCH_2]^+$ (100), 77 $[Ph]^+$ (4), 65 (17), 39 (3);

VIII ф, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 341 $[M+2]^+$ (21), 340 $[M+1]^+$ (100), 323 $[M-NH_3]^+$ (10).

РЕЗЮМЕ. Конденсацією 1-морфоліно-1-циклогексену з ціанотиоацетамідом та ароматичними альдегідами одержані 4-арил-3-ціано-5,6,7,8-тетрагідрохіолін-2-(1H)-тіони, використані в синтезі 2-алкілтіо-4-арил-3-ціано-5,6,7,8-тетрагідрохіолінів.

SUMMARY. The condensation of 1-morpholino-1-cyclohexene with cyanothioacetamide and aromatic aldehydes leads to 4-aryl-3-cyano-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-2-(1H)-thiones. The latter were used in the synthesis of 2-alkylthio-4-aryl-3-cyano-5,6,7,8-tetrahydroquinolines.

- Geies A.A., Bakhite E.A., El-Kashef H.S. // Pharmazie. -1998. -53, № 10. -P. 686—690.
- Awad M.A.I., Abdel-Rahman A.E., Bakhite E.A. // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem. -1991. -57, № 3–4. -P. 293—301.
- Awad M.A.I., Abdel-Rahman A.E., Bakhite E.A. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. -1991. -56, № 8. -P. 1749—1760.
- Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Промоненков В.К. и др. // Журн. орган. химии. -1984. -20, вып. 7. -С. 1539—1553.
- Шаранин Ю.А., Литвинов В.П., Шестопалов А.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. -1985, № 8. -С. 1768—1774.
- Шаранин Ю.А., Промоненков В.К., Шестопалов А.М. // Журн. орган. химии. -1982. -18, вып. 8. -С.1782—1783.

7. Elgemeie G.E.H., Alnaimi I.S., Gawad M.A. // J. Chem. Res. Miniprint. -1995. -№ 2. -P. 0424—0433.
8. Elnagdi M.H., Abdelrazek F.M., Ibrahim N.S. et al. // Tetrahedron. -1989. -45, № 11. -P. 3597—3604.
9. Viewed H., Leistner S., Wagner G. // Pharmazie. -1988. -43, № 5. -S. 358—359.
10. Дяченко В.Д. // Химия гетероцикл. соединений. -2005. -№ 8. -С. 1180—1183.
11. Дяченко В.Д., Чернега А.Н. // Там же. -2005. -№ 7. -С. 1053—1059.
12. Дяченко В.Д. // Журн. общ. химии. -2006. -76, вып. 2. -С. 299—308.
13. Stork G., Yandesman H.K. // J. Amer. Chem. Soc. -1956. -78, № 19. -P. 5128—5129.
14. Stork G., Brizzolara A., Landesman H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1963. -85, № 2. -P. 207—222.
15. Дяченко В.Д. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 2. -С. 116—120.

Национальный педагогический университет
им. Тараса Шевченко, Луганск

Поступила 27.09.2007

УДК 547.814.5:541.651

М.А. Кудинова, Д.А. Мельник, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев

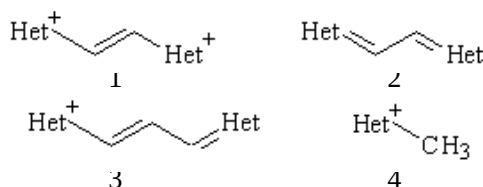
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ α,ω -ДИГЕТЕРИЛ-ЭТИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ ФЛАВИЛИЯ

Синтезированы этилен-дикатионы, содержащие в качестве концевых групп остатки флавилия и его метокси-производных, а также соответствующие нейтральные полиены и катионные полиметиновые красители. С помощью спектральных и квантово-химических методов исследована природа полос поглощения. Показано, что переход от нейтральных молекул к полиметин-катионам и полиен-дикатионам сопровождается закономерным смещением энергетической щели вниз и уменьшением взаимодействия орбиталей донорных концевых остатков. В результате электронные переходы в дикатионах полиенов вырождены и имеют высокую энергию, в отличие от глубококрасящих катионов полиметиновых красителей. Из-за низкого расположения граничных орбиталей дикатионы этиленов наиболее чувствительны к влиянию донорной метоксигруппы.

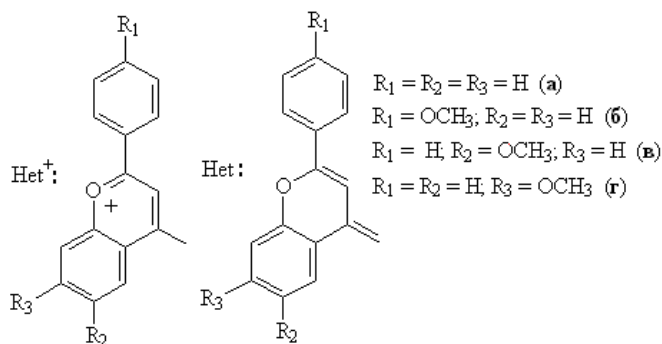
Пирилоцианины, их аннелированные производные – флавилоцианины – и гетероаналоги синтезированы давно [1—3]. Детально исследованы их спектральные свойства и установлена природа полос поглощения [1—4]. Показано, что глубокое поглощение ионных полиметиновых красителей по сравнению с нейтральными α,ω -дигетерилзамещенными полиенами или полиметин-радикалами связано с появлением в энергетической щели уровня заряда (примесного или солитонного уровня) [5—7], в то время как, например, нейтральные радикалы цианиновых красителей поглощают значительно выше — в области 400—500 нм [8]. Также известно, что энергия первого электронного перехода, ответственного за окраску, у дикатион-полиенов с теми же концевыми гетероциклическими группами существенно выше, чем у полиметиновых красителей, подобно соответствующим полиенам в нейтральной формах [8, 9]. Такой экспериментальный факт обычно приписывается влиянию значительного чередования длин углерод-углеродных связей в хромофоре. Однако подроб-

ный анализ природы полос поглощения, особенно полос в коротковолновой области, связанных с переходами в высшие возбужденные состояния, не проводился.

В настоящей работе представлены результаты спектрального и квантово-химического исследования серии α,ω -дигетерил-полиенов с минимальной длиной полиметинового хромофора и с гетероостатками сравнительно большой эффективной длины. В качестве объектов были выбраны этилены в ионной (1 а-г) и нейтральной (2 а-г) формах. Кроме того, для сравнения проведено исследование монокатионов полиметиновых красителей с теми же концевыми группами (3 а-г), а также соответствующих солей (4 а-г).



Здесь Het^+ и Het представлены в виде:



В качестве противоионов использовались анионы Br^- (1) и ClO_4^- (3, 4).

Флавилюцианины (3 а–г) и соответствующие соли (4 а–г) были синтезированы по описанной ранее методике [1, 3]. Соединения 2 а–г получали, как описано для 2 а [10], нагреванием соответствующих флавилиевых солей в пиридине. Дикатионы (1 а–г) получали окислением 1,2-ди(2-фенилбензо-пиранилиден-)этиленов (2 а–г) перхлоратом меди, как было описано в [10] при получении (1 а), либо ионогенным присоединением к ним брома, подобно тому, как это делалось с производными азотсодержащих гетероциклов [11] и с бис-(пиранилиденами-4) [12]. Второй метод имеет преимущества, поскольку соли образуются в виде бромидов, которые лучше растворимы, что облегчает очистку и идентификацию.

Т а б л и ц а 1

Спектральные данные синтезированных соединений 1–4

Тип	Характеристики спектра	Соединение			
		а	б	в	г
1	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)	352	345	346	395 (3.05)
		438	508	442	475 (2.75)
	$\Delta\lambda$, нм		+70	+4	+37
2	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)	291 (1.10)	309 (2.67)		303 (2.86)
		475 (2.62)	475 (5.06)	480 (4.95)	484 (4.26)
	$\Delta\lambda$, нм		0	+5	+9
3	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)	374 (3.40)	395 (2.57)	374 (1.57)	407 (2.33)
		704 (19.00)	445 (2.25)	718 (13.5)	431 (4.78)
			725 (15.10)		696 (19.95)
4	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)		+21	+14	–8
		386 (2.58)	429 (4.32)	369 (2.19)	417 (3.80)
				414 (1.66)	
	$\Delta\lambda$, нм		+43	+28	+31

П р и м е ч а н и е: $\Delta\lambda$, нм — смещение длинноволновой полосы по сравнению с незамещенным соединением.

Вид спектров поглощения соединений 1–4 и соответствующие характеристики представлены на рис. 1 и в табл. 1. Для корректной интерпретации полученных спектральных данных были выполнены квантово-химические расчеты оптимизированной молекулярной геометрии (приближения AM1) и энергий электронных переходов (приближение ZINDO/S из пакета Hyper Chem). Значение параметра OWF (overlap weight factor) варьировалось от 0.59 для солей 4 и дикатионов 1 до 0.47 для нейтральных полиенов 2 и 0.37 для полиметиновых красителей 3. В расчетах использовались 36 конфигураций с участием 9 заполненных МО и 4 вакантных МО. Вычисленные характеристики переходов представлены в табл. 2.

Согласно расчетам, центральная углерод-углеродная связь в хромофоре дикатионов 1 укорочена, в то время как длина двух формально одинарных связей значительно больше, подобно обычным полиенам [13]. Так, вычисленные длины связей в цепи дикатион-полиена 1 а следующие: $l_{C-C} = 1.455$; $l_{C=C} = 1.349$ Å. Приблизительно такое же различие в длинах связей получено и для нейтрального полиена 2 а: $l_{C-C} = 1.435$; $l_{C=C} = 1.359$ Å. Напротив, длины связей в полиметиновой цепи монокатиона 3 а, полученные при оптимизации геометрии, оказываются выравненными: $l_{C-C} = 1.394, 1.394, 1.393, 1.394$ Å. Введение метокси-группы практически не меняет степень альтернирования C–C-связей в открытом хромофоре.

Как известно [13], чередование длин соседних связей приводит к увеличению энергетической щели. Однако расчеты показывают, что этот эффект невелик: при переходе от идеализированной геометрии к оптимизированной длина волны первого перехода должна уменьшается на 24 нм в соединении 1 а, на 45 нм — в 2 а и только на 2 нм — в катион-полиметине 3 а.

Вторым фактором, влияющим на энергии электронных переходов, является различие в относительном положении граничных молекулярных уровней в нейтральных сопряженных молекулах и их ионах. Из рис. 2, где, приведено положение граничных и близких к ним уровней для соединений 1–3, видно, что регулярное увеличение положительного заряда ведет к смещению вниз

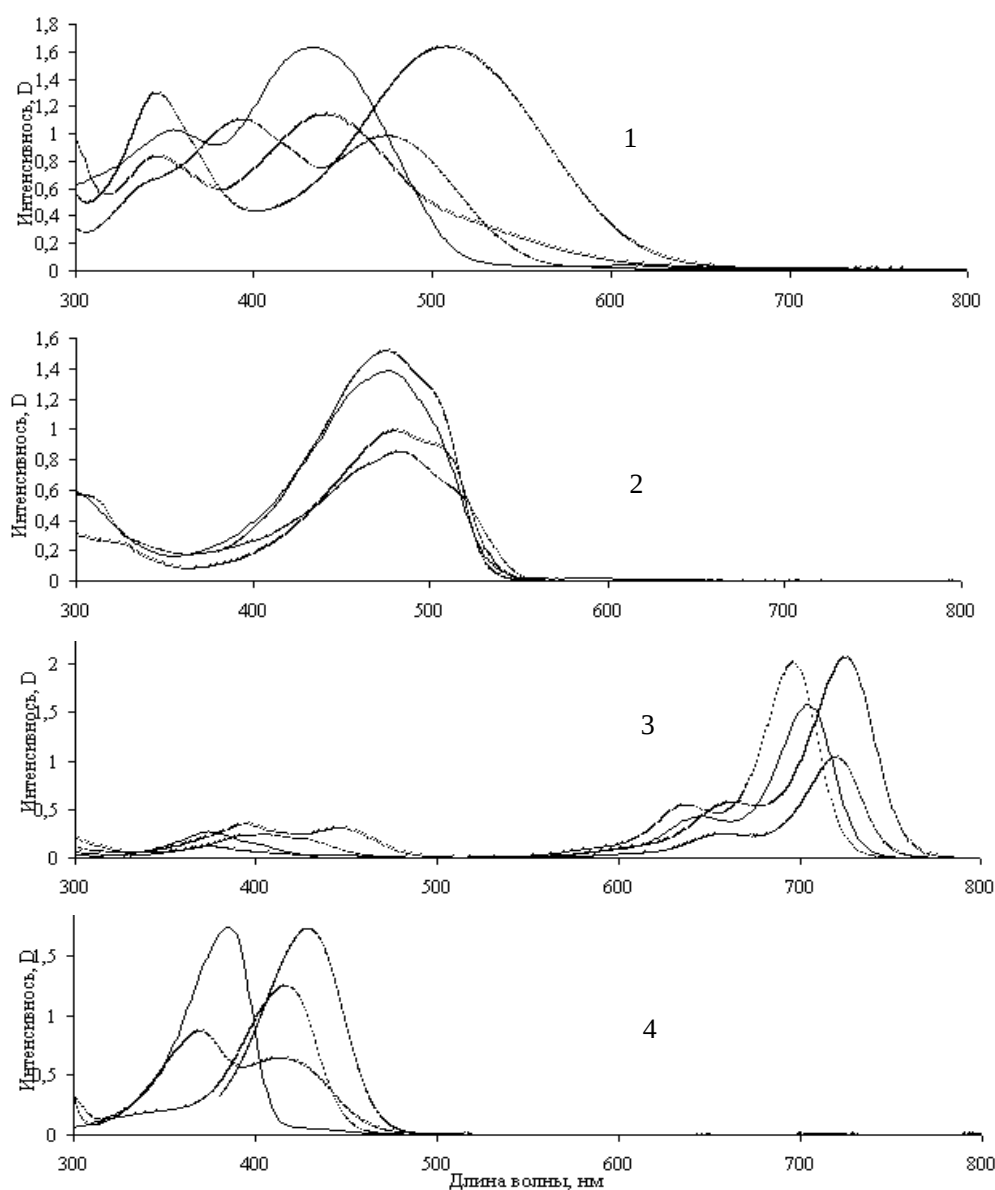


Рис. 1. Спектры поглощения соединений 1–4: — (а); - • - • - (б); - - - (в); - - - - (г);
1-Br⁻-4: 1-Br⁻ с $\approx 4 \cdot 10^{-5}$; 2 с $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ г·моль/л; 3 с $\approx 1 \cdot 10^{-5}$; 4 с $\approx 4 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$ г·моль/л.

не только заполненных, но и вакантных энергетических уровней.

Расчеты показали, что общая π -система соединений 1–3 образована в основном за счет разветвленных подсистем обеих концевых групп. Этиленовый мостик в нейтральном полиене 2 вносит одну заполненную и одну вакантную π -орбиталь. Взаимодействие орбиталей концевых групп между собой и с орбиталями открытой цепи формирует общий спектр энергетических уровней, причем, как видно из рис. 2, а, оба граничных уровня отделены от следующих уровней. В то же время энер-

гии орбиталей $|HMO+1\rangle$ и $|HMO+2\rangle$ близки, различаются только на 0.19 эВ, что должно приводить к близким значениям энергий переходов с участием этих МО. В катион-полиметине 3 а близкими по энергии оказываются $|V3MO-1\rangle$ и $|V3MO-2\rangle$; расщепление составляет всего 0.06 эВ.

В отличие от нейтральных полиенов 2 и полиметин-катионов 3 открытая цепь в дикатионах 1 не вносит электроны в общую π -систему, а формирует две нижние вакантные МО. В результате две верхние заполненные МО являются квазивырожденными: величина расщепления — 0.05 эВ.

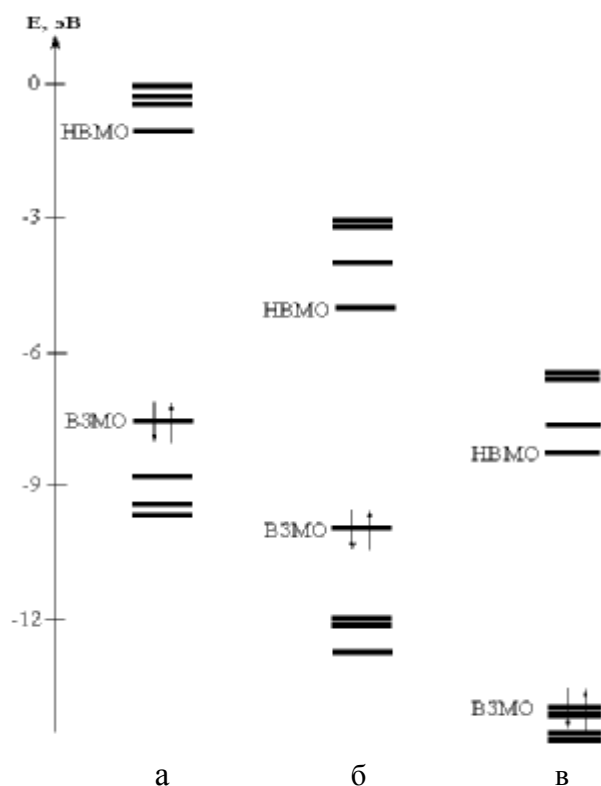


Рис. 2. Энергии и форма молекулярных орбиталей в нейтральном полиене 2а (а), катион-полиимине 3а (б) и дикатион-полиимине 1а (в).

Как видно из рис. 2, в и 3, а, вторую группу вырожденных МО в незамещенном дикатионе 1 а, с еще меньшей величиной расщепления, ≈ 0.01 эВ, образуют орбитали $|VMO-2\rangle$ и $|VMO-3\rangle$, локализованные полностью в фенильном заместителе концевых остатков. Наоборот, фенильный заместитель, как видно из рис. 3, а, не принимает участие в двух следующих орбиталях, так что $|VMO-4\rangle$ и $|VMO-5\rangle$ делокализованы в основном на бензольном кольце флавилиевых гетероциклов. Полностью делокализованной оказывается симметричная орбиталь $|VMO-6\rangle$, переход с которой на антисимметричную $|HMO\rangle$ поляризован вдоль хромофора и имеет, вследствие сильного перекрывания участвующих МО, сравнительно высокий дипольный момент и, соответственно, высокую силу осциллятора.

Столь разное расположение граничных и близких к ним уровней обуславливает разную природу электронных переходов в нейтральных полиенах 2, катион-полииминах 3 и дикатион-полииминах 1, что экспериментально проявляется в особенностях их спектров поглощения.

Из данных табл. 2 видно, что в незамещен-

ных соединениях 1 а, 2 а и 3 а первый переход почти целиком определяется конфигурацией с однократно заполненными граничными МО, то есть скачком электрона с $|VMO\rangle$ на $|HMO\rangle$.

В нейтральном полиене 2 а, как следует из табл. 2, в переходах $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_3$ принимают участие $|VMO\rangle$ и две последующие вакантные МО. Орбитали $|HMO+1\rangle$ и $|VMO\rangle$ одной симметрии, поэтому второй переход полностью симметричен ($1A_g \rightarrow 2A_g$), поляризован перпендикулярно полиметиновой цепи и имеет вследствие этого минимальную силу осциллятора, в отличие от высокоинтенсивного антисимметричного первого перехода ($1A_g \rightarrow 1B_u$), поляризованного вдоль хромофора. Следующий переход, $S_0 \rightarrow S_3$, с участием $|VMO\rangle$ и $|HMO+2\rangle$, имеющих разную симметрию, антисимметричен, $1A_g \rightarrow 2B_u$, а его сила осциллятора f_3 значительно превышает (почти на полтора порядка) значение параметра f_2 (см. табл. 2). Следовательно, сравнительно интенсивная коротковолновая полоса в спектре поглощения обусловлена именно этим электронным переходом, хотя и расчеты предсказывают несколько большее значение его длины волны.

Переход $S_0 \rightarrow S_2$ с практически ничтожным значением силы осциллятора ($f_2 = 0.010$ для соединения 2 а) и с энергией, близкой к таковой для перехода $S_0 \rightarrow S_3$, не проявляется в спектре поглощения в виде отдельной полосы, а перекрыт коротковолновой полосой с максимумом $\lambda_{\max,2} = 291$ нм, которой соответствует третий переход со сравнительно большой силой осциллятора: $f_2 = 0.361$, хотя рассчитанная длина волны несколько завышена. В этих двух переходах участвуют $|VMO\rangle$ и две квазिवырожденные вакантные орбитали — антисимметричная $|HMO+1\rangle$ и симметричная $|HMO+2\rangle$. Более низко расположенная заполненная орбиталь $|VMO-1\rangle$ принимает участие, как видно из табл. 2, только в следующем переходе $S_0 \rightarrow S_4$.

Из-за сравнительно высокого расположения граничных уровней в нейтральных полиенах 2 спектры слабочувствительны к влиянию донорного заместителя OSN_3 — изменяется несколько только форма полосы.

В катион-полиимине 3 а высшие переходы $S_0 \rightarrow S_{2,3,4}$ формируются за счет заполненных донорных уровней и одного и того же нижнего вакантного уровня, как это видно из табл. 2. Два квазилокальных перехода $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_3$ с близкой энергией характеризуются сравнительно большими силами осцилляторов, они проявляются в спектре поглощения в области около 400 нм.

Т а б л и ц а 2

Вычисленные характеристики переходов соединений 1–3

Соединение	Переход	λ , нм	f	Симметрия	Основная конфигурация, $T_{p,i \rightarrow j}$
1 а	$S_0 \rightarrow S_1$	438	1.720	$1A_g \rightarrow 1B_u$	$ S_1\rangle = 0.92 V3MO \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_2$	428	0.020	$1A_g \rightarrow 2A_g$	$ S_2\rangle = 0.88 V3MO-1 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_3$	370	0.326	$1A_g \rightarrow 2B_u$	$ S_3\rangle = 0.88 V3MO-4 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_4$	362	0.004	$1A_g \rightarrow 3A_g$	$ S_4\rangle = 0.87 V3MO-5 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_5$	251	0.074	$1A_g \rightarrow 3B_u$	$ S_5\rangle = 0.82 V3MO-2 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_6$	348	0.058	$1A_g \rightarrow 4A_g$	$ S_6\rangle = 0.82 V3MO-3 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_7$	321	0.876	$1A_g \rightarrow 4B_u$	$ S_5\rangle = 0.92 V3MO-6 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_8$	294	0.008	$1A_g \rightarrow 5A_g$	$ S_7\rangle = 0.88 V3MO \rightarrow HBMO\rangle$
1 б	$S_0 \rightarrow S_1$	509	1.877	$1A_g \rightarrow 1B_u$	$ S_1\rangle = 0.89 V3MO \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_2$	476	0.010	$1A_g \rightarrow 2A_g$	$ S_2\rangle = 0.85 V3MO-1 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_3$	384	0.300	$1A_g \rightarrow 2B_u$	$ S_3\rangle = 0.90 V3MO-2 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_4$	376	0.007	$1A_g \rightarrow 3A_g$	$ S_4\rangle = 0.90 V3MO-3 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_5$	349	0.009	$1A_g \rightarrow 4A_g$	$ S_5\rangle = 0.79 V3MO-5 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_6$	347	0.002	$1A_g \rightarrow 4B_u$	$ S_6\rangle = 0.76 V3MO-4 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_7$	343	0.929	$1A_g \rightarrow 24B_u$	$ S_5\rangle = 0.77 V3MO-6 \rightarrow HBMO\rangle$
1 в	$S_0 \rightarrow S_1$	479	1.247	$1A_g \rightarrow 1B_u$	$ S_2\rangle = 0.75 V3MO \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_2$	476	0.028	$1A_g \rightarrow 2A_g$	$ S_1\rangle = 0.75 V3MO-1 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_3$	442	0.729	$1A_g \rightarrow 2B_u$	$ S_3\rangle = 0.95 V3MO-2 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_4$	412	0.001	$1A_g \rightarrow 3A_g$	$ S_4\rangle = 0.89 V3MO-3 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_5$	377	0.039	$1A_g \rightarrow 3B_u$	$ S_5\rangle = 0.86 V3MO-4 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_6$	376	0.042	$1A_g \rightarrow 4A_g$	$ S_6\rangle = 0.86 V3MO-5 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_7$	342	0.750	$1A_g \rightarrow 4B_u$	$ S_5\rangle = 0.87 V3MO-6 \rightarrow HBMO\rangle$
1 г	$S_0 \rightarrow S_1$	489	0.036	$1A_g \rightarrow 2A_g$	$ S_1\rangle = 0.85 V3MO-1 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_2$	485	1.556	$1A_g \rightarrow 1B_u$	$ S_2\rangle = 0.87 V3MO \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_3$	381	1.167	$1A_g \rightarrow 2B_u$	$ S_3\rangle = 0.88 V3MO-4 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_4$	365	0.007	$1A_g \rightarrow 3A_g$	$ S_4\rangle = 0.62 V3MO-2 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_5$	373	0.347	$1A_g \rightarrow 3B_u$	$ S_5\rangle = 0.45 V3MO-5 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_6$	370	0.017	$1A_g \rightarrow 4A_g$	$ S_6\rangle = 0.45 V3MO-6 \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_7$	350	0.041	$1A_g \rightarrow 4B_u$	$ S_5\rangle = 0.70 V3MO-3 \rightarrow HBMO\rangle$
2 а	$S_0 \rightarrow S_1$	472	1.641	$1A_g \rightarrow 1B_u$	$ S_1\rangle = 0.97 V3MO \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_2$	347	0.010	$1A_g \rightarrow 2A_g$	$ S_2\rangle = 0.95 V3MO \rightarrow HBMO+1\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_3$	341	0.341	$1A_g \rightarrow 2B_u$	$ S_3\rangle = 0.95 V3MO \rightarrow HBMO+2\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_4$	307	0.013	$1A_g \rightarrow 3A_g$	$ S_4\rangle = 0.92 V3MO-1 \rightarrow HBMO\rangle$
3 а	$S_0 \rightarrow S_1$	700	1.037	$1A_1 \rightarrow 1B_1$	$ S_1\rangle = 0.97 V3MO \rightarrow HBMO\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_2$	479	0.719	$1A_1 \rightarrow 2A_1$	$ S_2\rangle = 0.93 V3MO-1 \rightarrow HBMO+1\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_3$	462	0.254	$1A_1 \rightarrow 2B_1$	$ S_3\rangle = 0.93 V3MO-2 \rightarrow HBMO+2\rangle$
	$S_0 \rightarrow S_4$	390	0.016	$1A_1 \rightarrow 3A_1$	$ S_4\rangle = 0.92 V3MO-1 \rightarrow HBMO\rangle$

Из рис. 1 видно, что приблизительно в той же области, около 400 нм, наблюдается полоса поглощения соответствующей соли 4. Аналогичное сближение положения коротковолновой полосы пог-

лощения полиметинового красителя и длинноволновой полосы соответствующей соли отмечается для пирилоцианинов и их гетероаналогов [14].

Следующий переход, $S_0 \rightarrow S_4$, затрагивает

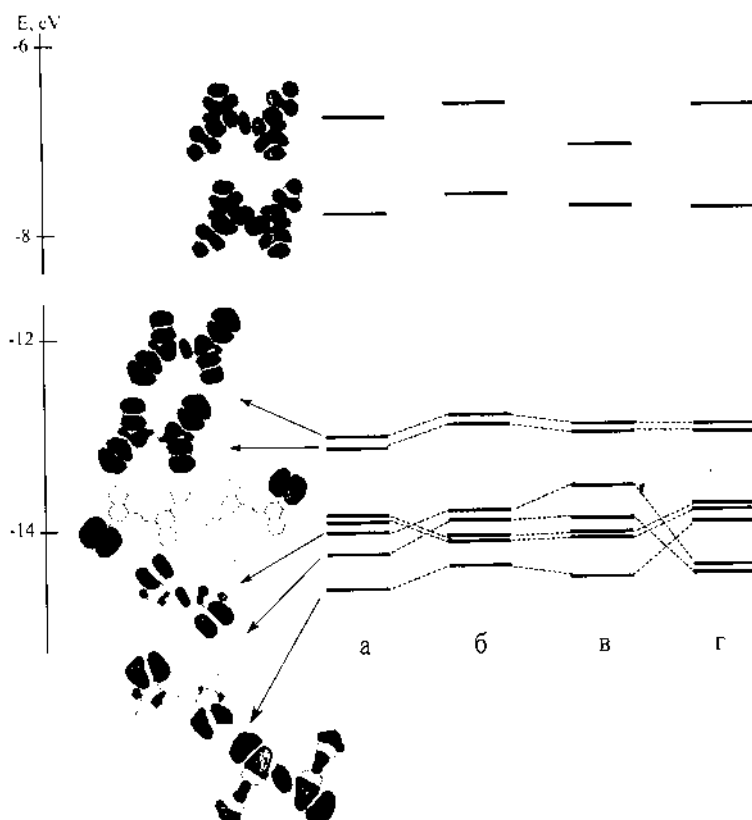


Рис. 3. Энергии и форма молекулярных орбиталей в дикатион-полиенах : 1а (а); 1б (б); 1в (в); 1г (г).

$|HВМО>$ и $|ВЗМО-3>$. Из-за одинаковой симметрии этих орбиталей сила осциллятора низкая, $f_4 = 0.016$, поэтому переход не проявляется в спектре поглощения. В переходе $S_0 \rightarrow S_5$ принимает участие следующая вакантная орбиталь $|HВМО+1>$ (см. табл. 2).

Введение метокси-группы в фенильный заместитель или положение 6 флавилиевого гетероцикла красителя 3 вызывает батохромное смещение полосы поглощения, соответственно, на 21 и 14 нм. Тот же заместитель в положении 7 оказывает обратный гипсохромный эффект, $\Delta\lambda = -8$ нм.

И, наконец, рассмотрим природу полос поглощения в дикатион-полиенах 1. Из-за квазивырождения заполненных уровней, квазивырожденными должны быть и соответствующие электронные переходы. Первые два перехода, $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ (с расщеплением 16 нм в соединении 1 а) обусловлены скачками электрона с симметричной $|ВЗМО>$ и с несимметричной $|ВЗМО-1>$ на нижнюю вакантную МО. Поскольку симметричный второй переход $1A_g \rightarrow 2A_g$ запрещен ($f_2 = 0.020$), интенсивность длинноволновой полосы обусловлена только

антисимметричным первым переходом $1A_g \rightarrow 1B_u$. В следующих двух переходах, согласно расчетам (табл. 2), участвуют орбитали $|ВЗМО-4>$ и $|ВЗМО-5>$, делокализованные в флавилиевых гетероциклах. Можно предположить, что наблюдаемая вторая полоса с максимумом 352 нм обусловлена антисимметричным переходом $S_0 \rightarrow S_3$ с силой осциллятора $f_3 = 0.326$, хотя расчеты несколько завышают его длину волны.

Вырожденные орбитали $|ВЗМО-2>$ и $|ВЗМО-3>$ участвуют в следующей паре квазивырожденных переходов. Из-за сравнительно небольшого перекрытия этих орбиталей с $|HВМО>$ даже антисимметричный переход $S_0 \rightarrow S_5$ ($1A_g \rightarrow 2B_u$) имеет небольшую силу осциллятора — $f_5 = 0.074$, вследствие чего эта пара переходов, $S_0 \rightarrow S_5$ и $S_0 \rightarrow S_6$, не должна проявляться в спектре.

Значительно большую силу осциллятора имеет, как видно из табл. 2, антисимметричный переход $S_0 \rightarrow S_7$ с участием полностью делокализованной $|ВЗМО-6>$: $f_7 = 0.876$. Таким образом, у дикатион-полиенов расчеты предсказывают значительно большую плотность нижних возбужденных состояний в отличие от их нейтральных аналогов или катион-полиметинов, причем переходы обусловлены, прежде всего, скачками электрона с заполненных уровней на нижний вакантный уровень. И только в восьмом переходе принимает участие следующая вакантная орбиталь.

Из-за низкого расположения граничных уровней дикатион-полиены 1 более чувствительны к влиянию донорного заместителя, по сравнению с нейтральными полиенами 2 и даже с катион-полиметинами 3. Как видно из рис. 1, а, переход к метоксизамещенным производным 1 б–г ведет не только к смещению максимумов, но и к изменению расстояний между ними и даже к изменению формы самих полос поглощения. С другой стороны, рис. 3 показывает, что введение группы $ОСН_3$ в разные положения флавилиевых остатков или в фенильный заместитель изменяет и относительное расположение локальных и делокализованных уровней.

Среди всех изомеров энергия делокализованных МО больше всего повышается у метоксифенилзамещенного соединения 1 б, в то время как энергии локальных МО понижаются, так что да-

же происходит инверсия уровней (ср. рис. 3, а,б). Следовательно, в переходах $S_0 \rightarrow S_3$ и $S_0 \rightarrow S_4$ в дикатион-полиене 1 б также участвуют делокализованные МО, как и в незамещенном соединении 1 а. Введение метокси-группы приводит к максимальному смещению длинноволновой полосы на 86 нм, в то время как вторая полоса претерпевает небольшое гипсохромное смещение на 7 нм. Расчеты же дают небольшое увеличение длин волн перехода $S_0 \rightarrow S_3$, ответственного за вторую полосу, на 14 нм.

Введение донорного заместителя OCH_3 в положение 6 в соединении 1 в, как видно из спектра на рис. 1, а, сильно искажает форму первой полосы поглощения, так что ее максимум практически не смещается относительно соответствующего максимума незамещенного соединения 1 а, однако на длинноволновом спаде наблюдается широкое плечо. Если сравнить спектр поглощения дикатион-полиена 1 в со спектром изомера 1 г, у которого в этой области проявляется четкая полоса с максимумом 475 нм, то можно предположить, что и соединение 1 в имеет переход с близкой энергией. Расчеты подтверждают этот вывод (см. табл. 2). Однако природа высших переходов у этих двух изомеров значительно различается. В дикатион-полиене 1 в из-за сильного расщепления орбиталей $|V3MO-2\rangle$ и $|V3MO-3\rangle$ значительно уменьшается энергия перехода $S_0 \rightarrow S_3$ и возрастает его сила осциллятора: $f_3 = 0.729$. Поэтому можно утверждать, что широкой полосе с максимумом 442 нм и с плечом на длинноволновом спаде отвечают два высокоинтенсивные перехода $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_3$ с вычисленным расстоянием между ними 27 нм, а также симметричный переход $S_0 \rightarrow S_2$ с небольшой силой осциллятора ($f_3 = 0.028$). Вторую полосу поглощения с $\lambda_{\text{макс}}$ 346 нм формируют более высокие переходы.

В отличие от дикатион-полиена 1 в, для его изомера 1 г расчеты предсказывают, что длинноволновой полосе должен соответствовать только один высокоинтенсивный переход $S_0 \rightarrow S_1$, а с переходом $S_0 \rightarrow S_3$ связана полоса с максимумом 395 нм. Рассчитанная разность длин волн этих переходов (104 нм) довольно близка к расстоянию между максимумами полос — 80 нм. Из табл. 3 следует, что расчеты предсказывают инверсию первых симметричного ($|V3MO-1 \rightarrow$

$|V3MO-2\rangle$) и антисимметричного ($|V3MO \rightarrow |V3MO-3\rangle$) переходов, возможно, с этим связано появление плеча на длинноволновом спаде первой полосы.

Таким образом, спектральный эффект от введения донорного заместителя OCH_3 в дикатион-полиены 1 с низко расположенными донорными уровнями значительно больше, чем у нейтральных аналогов 2, уровни которых сравнительно удалены от уровня НЭП атома кислорода.

Строение синтезированных соединений подтверждено элементным анализом (данные представлены в табл. 3), спектрами ПМР (спектрометр Varian VXR-300, 300 МГц). Спектры ПМР соединений 1 в, г (дибромиды), 2 а–г) измерены в $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$ (1:3) (внутренний стандарт ГМДС). Чистоту соединений 2 б–г контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV 254 (элюент — бензол). Электронные спектры поглощения полученных соединений определены на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 в растворе ацетонитрила.

4,4'-(1,2-Этандицилиден)бис(2-фенил-4'-метокси-бензо-4Н-пиран (2 б) и его 6-метокси- (2 в) и 7-метокси- (2 г) аналоги получали по общей методике. Суспензию 0.75 г (0,002 моль) флавилиевой соли (4 б–г) и 2–3 мл пиридина нагревали при 110 °С 30–40 мин. После охлаждения осадок отфильтровывали и кристаллизовали из толуола.

Спектр ЯМР ^1H в $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$ (1:3) (δ , мд) 2 б: 3.88 (с, 6H, $2\text{CH}_3\text{O}$); 6.79 (м, 2H, H–Ar); 7.00 (м, 4H, H–Ar); 7.15 (м, 4H, H–Ar); 7.26 (м, 4H, H–Ar); 7.77 (м, 6H, H–Ar). 2 в: 3.55 (с, 6H, $2\text{CH}_3\text{O}$); 7.19 (д, 2H, $J=1.5$, H–Ar); 7.33 (д, 2H, $J=7.8$, H–Ar); 7.47–7.53 (м, 2H, H–Ar); 7.79 (д, 2H, $J=9.0$, H–Ar); 7.99 (д, 4H, $J=8.1$, H–Ar); 8.28 (с, 2H, H–Ar). 2 г: 3.798 (с, 6H, $2\text{CH}_3\text{O}$); 6.61–6.81 (м,

Т а б л и ц а 3

Свойства синтезированных соединений 1 б–г, 2 б–г

Соединение	$T_{\text{пл}}$ (разл), °С	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Выход, %
		С	Н (Cl)		С	Н (Cl)	
1 б	>279*		(9.92)	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_{12}$	(10.16)		57
в	282**		(10.22)	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_{12}$	(10.16)		82
г	>270		(9.91)	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_{12}$	(10.16)		85
2 б	286	81.96	5.14	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4$	81.9	5.26	54
в	267	81.84	5.15	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4$	81.9	5.26	32
г	272	81.89	5.24	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4$	81.9	5.26	57

* Со взрывом; ** для Br^- .

6H, H-Ar); 7.40–7.77 (м, 14H, H-Ar); 7.15 (м, 4H, H-Ar); 7.26 (м, 4H, H-Ar); 7.77 (м, 6H, H[Ar]).

Диперхлорат 4,4'-[(1,2-винилен) бис(4'-метоксифлавилия)] (1 б) и его аналоги – диперхлораты (1 в и 1 з). К раствору 0.2 ммоль этилена 2 б в 100 мл ацетонитрила прибавляли постепенно 2 ммоль раствора шестиводного перхлората меди (II). После кратковременного появления голубой окраски из раствора выпадал желто-оранжевый осадок. Через 12 ч осадок отфильтровывали, промывали водой, ацетонитрилом, бензолом, эфиром.

Дибромиды соединений (1 б–з). К раствору 100 мг (0.2 ммоль) соответствующего этилена 2 б–г в 15 мл безводного дихлорэтана прибавляли 5 мл 10.8 М раствора брома в безводном четыреххлористом углероде. После исчезновения кратковременной синей окраски выпадал осадок. Обработывали, как описано выше для диперхлоратов.

Спектр ЯМР ^1H в $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$ (1:3) (δ , мд). 1 в: 3.68 (с, 6H, $2\text{CH}_3\text{O}$); 7.35 (т, 4H, $J=7.5$, H-Ar); 7.54 (м, 6H, H-Ar); 7.78 (д, 2H, $J=9.0$, H-Ar); 8.16 (д, 4H, $J=7.5$, H-Ar); 8.8 (д, 4H, $J=13.2$, H-Ar). 1 г: 3.79 (с, 6H, $2\text{CH}_3\text{O}$); 7.19–7.23 (м, 4H, H-Ar); 7.33–7.36 (т, 6H, $J=8.45$, H-Ar); 7.44–7.47 (т, 2H, $J=7.5$, H-Ar); 8.1 (д, 4H, $J=7.5$, H-Ar); 8.33 (д, 2H, $J=9.0$, H-Ar); 8.51 (с, 2H, H-Ar); 8.65 (с, 2H, H-Ar).

РЕЗЮМЕ. Синтезовано етилен-дикатіони, які містять в ролі кінцевих груп залишки флавілію та його метоксипохідних, а також відповідні нейтральні полієни і катіонні поліметинові барвники. За допомогою спектральних і квантово-хімічних методів досліджено природу смуг поглинання. Показано, що перехід від нейтральних молекул до поліметин-катіонів і полієн-дикатіонів супроводжується закономірним зсувом енергетичної щільності вниз і зменшенням взаємодії донорних кінцевих залишків. У результаті електронні переходи в дикатіонах полієнів вироджені і мають високу енергію, на відміну від глибоко забарвлених катіонів поліметинових барвників. Через низьке розташування фронтальних орбіталей дикатіони етиленів найбільш чутливі до впливу донорної метоксигрупи.

SUMMARY. The ethylene-dications containing the flavilium residue and its methoxy-derivatives as terminal groups, as well as the corresponding neutral polyenes and cationic polymethine dyes were synthesized. By spectral and quantum-chemical methods, the nature of the absorption band were investigated. It was shown that going from the neutral molecules to polymethine-cations and polyene-dications causes the regular shift down of the energy gap and decreasing of the interaction of the orbitals of the donor terminal groups. As a result, the electron transitions in the polyene-dications are degenerated and have high energy, in contrast to the deep colored polymethine dye cations. The polyene dications are highest sensitive to the influence of the donor methoxy-group dye to the low disposition of the frontier levels.

1. Wizinger R., Tobel H.V. // *Helv. Chim. Acta.* -1957. -B. 40. -S. 1305–1310.
2. Толмачев А.И., Кудинова М.А. // *Химия гетероцикл. соединений.* -1969. -№ 3. -С. 804–808.
3. Гаврилюк И.М., Ищенко А.А., Кудинова М.А., Толмачев А.И. // Там же. -1983. № 1. -С. 304–308.
4. Kachkovsky A.D., Kudanova M.A., Derevyanko N.A., Tolmachev A.I. // *Dyes and Pigments.* -1991. -16. -P. 137–148.
5. Bredas J.L., Street G.B. // *Acc. Chem. Res.* -1985. -18. -P. 309–315.
6. Kachkovski A.D., Yushchenko D.A., Kachkovski G.A., Pilipchuk N.V. // *Dyes and Pigments.* -2005. -66. -P. 223–229.
7. Качковский А.Д. // *Теорет. и эксперим. химия.* -2005. -41. -С. 133–154.
8. Huenig S., Linhard F. // *Liebigs Ann. Chem.* -1976. -S. 317–335.
9. Huenig S., Steinmetzer H.C. // *Ibid.* -1976. -S. 1060–1089.
10. Van Allan J.A., Reynolds G.A. // *Tetrahedron Lett.* -1969. -P. 2047–2048.
11. Куприянов А.И., Корнилов М.Ю. // *Журн. общ. химии.* -1961. -31. -С. 1699–1705.
12. Arndt F., Schilz E., Nachtwey P. // *Ber.* -1924. -B. 57. -S. 1903–1911.
13. Orlandi G., Zerbetto F., Zgierski M.Z. // *Chem. Rev.* -1991. -91. -P. 867–891.
14. Шуть Д.М., Кудинова М.А., Курдюков В.В. и др. // *Укр. хим. журн.* -2008. -74, № 4. -С. 113–118.

Институт органической химии НАН Украины, Киев
Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа

Поступила 10.07.2008

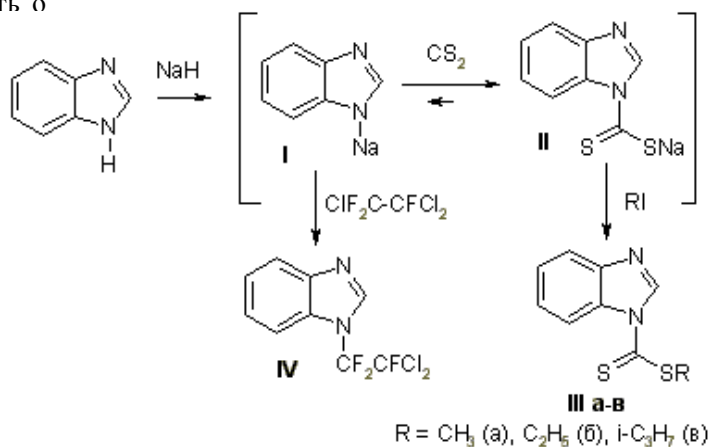
РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ 1-ДИТИОКАРБОКСИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Исследованы реакции алкилирования 1-дитиокарбоксибензимидазола различными алкилгалогенидами. Показана обратимость взаимодействия бензимидазолил-натрия с сероуглеродом. Проведено алкилирование 1-метилдитиокарбокси-производных бензимидазола и 2-метилбензимидазола. Синтезирован первый краситель с метилдитиокарбокси-группой у атома азота.

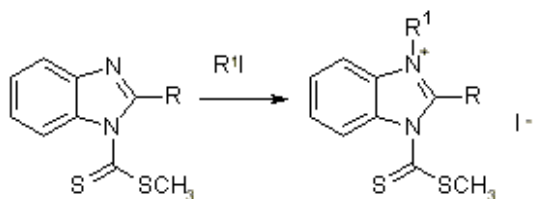
Продукты взаимодействия сероуглерода с вторичными аминами известны давно. Некоторые из них применяются в медицине, например, тетраэтилтиурамдисульфид (тетурам) — известное средство от алкоголизма. Реакции азотистых гетероциклов с сероуглеродом до недавнего времени не изучались, что, по-видимому, объясняется низкой нуклеофильностью субстрата. Ранее было показано, что натриевые производные имидазола [1], 2-метилбензимидазола [2], бензотриазола, карбазола и индазола [3] реагируют с сероуглеродом только в безводных условиях с образованием 1-дитиокарбоксилатов, алкилированием которых метилйодидом получены соответствующие 1-метилдитиокарбокси производные этих гетероциклов. Взаимодействие с другими алкилирующими агентами не изучалось. Полученные метилдитиокарбаматы вводили в реакции десульфогалогенирования [3] или передачи всей дитиокарбаматной группы от гетероцикла на другие объекты [1].

В настоящей работе мы изучали взаимодействие натриевой соли незамещенного бензимидазола (I) с сероуглеродом с последующим алкилированием образовавшейся дитиокарбоксилатной соли (II) различными алкилиодидами. По скорости перехода оранжево-красной окраски, характерной для дитиокарбаматной соли, в желтую окраску алкилдитиокарбамата можно было судить о времени прохождения реакции. Было найдено, что скорость алкилирования сильно зависит от активности алкилиодида. Так, взаимодействие с иодметаном проходит за 1–2 мин и сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Этилиодид реагирует в течение 7–8 мин, а время взаимодействия изопропилиодида составило около 45 мин. Во всех случаях с хорошим выходом были получены алкилдитиокарбаматы III а–в. Мы решили проверить возможность алкилирования еще более слабым электрофилом — 1,2,2-трихлортрифторэтаном (фреоном-113). Как и ожидалось, реакция протекала крайне медлен-

но. Через 7 дней, хотя окраска реакционной смеси еще оставалась оранжево-красной, то есть алкилирование до конца не прошло, реакционную смесь обработали и неожиданно обнаружили, что продукт алкилирования не содержит серы. Согласно физическим константам и спектральным данным выделенный продукт оказался 1-(2,2-дихлортрифторэтил)бензимидазолом (IV), описанным недавно в работе [4]. Такое протекание реакции предположительно может быть объяснено обратимостью процесса взаимодействия бензимидазолил-натрия с сероуглеродом. Хотя обычно серосодержащие нуклеофилы, как правило, более активны, чем соответствующие азотистые нуклеофилы, бензимидазолдитиокарбоксилат натрия (II), поскольку заряд делокализован между двумя атомами серы, является более слабым нуклеофилом, чем бензимидазолил-натрий (I). В безводной среде в присутствии избытка сероуглерода равновесие практически нацело смещено в сторону образования соли II, которая легко реагирует с активными электрофилами. В случае слабых электрофилов, таких как фреон-113, дитиокарбоксилат II вообще не реагирует, а находящийся в незначительной концентрации более сильный нуклеофил — бензимидазолил-натрий (I), медленно взаимодействует с образованием соединения IV.



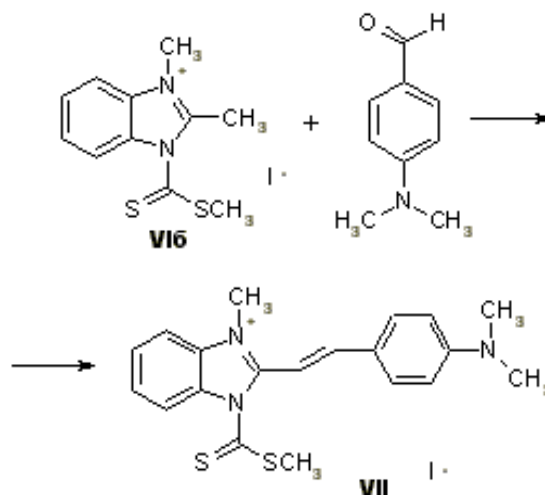
Нами были изучены реакции полученных дитиокарбоксилатов III а–в с метил- и этилиодидами. Известно, что алкилдитиокарбаматы вторичных аминов алкилируются по атому серы, тогда как замещенные по положению 1 бензимидазолы — по атому азота в положении 3. Следовательно, дитиокарбоксилаты III а–в, исходя из строения их молекул, могут алкилироваться как по атому серы, так и по атому азота. Для исследования нами были выбраны 1-метилдитиокарбокситбензимидазол (III а) и описанный ранее [2] 1-метилдитиокарбоксит-2-метилбензимидазол (V). Реакции проводили путем длительного кипячения соединений III а и V с алкилиодидами в ацетонитриле. Окончание реакции определяли методом ТСХ. Во всех случаях получены продукты алкилирования только по атому азота (VI а–г), строение которых однозначно доказывается спектрами ЯМР. Так, при метилировании соединения III а получена четвертичная соль, в спектрах ЯМР которой метильные группы сильно различаются по значениям химических сдвигов (3.3 и 4.0 м.д. соответственно), что указывает на N-алкилирование. В случае S-алкилирования должна была получиться соль с одинаковыми или очень близкими значениями химических сдвигов для метильных групп. Скорость алкилирования сильно зависит как от активности электрофила, так и от наличия заместителя во втором положении бензимидазольного ядра. Так, время алкилирования III а метилиодидом составило 6 ч, тогда как соединение V было полностью прометиловано за 1.5 ч. Время взаимодействия с этилиодидом составило 18 и 5 ч соответственно.



III а: R = H. V: R=CH₃. VI а–г: R=H, R¹=CH₃ (а); R=CH₃, R¹=CH₃ (б); R=H, R¹=C₂H₅ (в); R=CH₃, R¹=C₂H₅ (г).

Соли VI а,в, не содержащие во втором положении гетероцикла метильной группы, являются гидролитически неустойчивыми, и при растворении в воде или содержащих воду растворителях разлагаются с образованием 1-метилбензимидазола гидроиодида, сероокси углерода и метилмеркаптана. В отличие от них соли VI б,г более стабильны за счет донорного влияния метильной группы, что приводит к стабилизации положительного

заряда. Взаимодействием соли VI б с диметиламинобензальдегидом был получен устойчивый краситель с дитиокарбаматной группой у атома азота (VII), имеющий максимум поглощения 461 нм:



Таким образом, нами впервые получены 1-дитиокарбоксилатные производные незамещенного бензимидазола, показаны зависимости времени алкилирования от электрофильности алкилирующих агентов, изучены возможности получения четвертичных солей и красителей исходя из соответствующих дитиокарбаматов.

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹⁹F регистрировались на приборе Varian VXR-300 (рабочая частота 300 МГц, внутренние стандарты — ТМС и фтортрихлорметан), используя в качестве растворителя дейтерохлороформ для соединений III а–в, и DMSO-*d*₆ для остальных веществ. Коммерчески доступный гидрид натрия использовали в виде 50 %-й суспензии в минеральном масле (Aldrich). Диметилформамид перегоняли над гидридом кальция после предварительной фракционной перегонки. Ацетонитрил очищали перегонкой над P₂O₅. Результаты исследования соединений III а–в и VI а–г приведены в таблице.

1-Алкилдитиокарбоксит-бензимидазолы (III а–д). Суспендировали в атмосфере аргона 0.52 г (0.011 моль) 50 %-го гидрида натрия в 10 мл безводного ДМФА и при охлаждении до 0–10 °С прикапывали раствор 1.18 г (0.01 моль) бензимидазола в 10 мл безводного ДМФА. Перемешивали при комнатной температуре 20 мин и снова охлаждали до 5 °С. Прибавляли 1.5 г (0.2 моль) безводного сероуглерода и перемешивали еще 20 мин при этой температуре. К образовавшемуся красному раствору прибавляли в один прием 0.2 моль соответ-

Данные элементного анализа и спектров ПМР соединений III а–в и IV а–г

Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Спектры ПМР
			S	I		S	I	
III а	72	61–62	30.64	—	$C_9H_8N_2S$	30.79	—	2.91 с (3H, CH_3), 7.35–7.45 м (2H, $H_{аром}$), 7.79–7.83 м (1H, $H_{аром}$), 8.51–8.55 м (1H, $H_{аром}$), 8.89 с (1H, $H_{аром}$)
б	65	31–32	28.63	—	$C_{10}H_{10}N_2S$	28.84	—	1.46 т (3H, CH_3), 3.42 кв (2H, CH_2), 7.38–7.47 м (2H, $H_{аром}$), 7.77–7.84 м (1H, $H_{аром}$), 8.52–8.56 м (1H, $H_{аром}$), 8.86 с (1H, $H_{аром}$)
в	74	47–48	27.25	—	$C_{11}H_{12}N_2S$	27.13	—	1.59 д (6H, CH_3), 4.15 кв (1H, CH), 7.33–7.41 м (2H, $H_{аром}$), 7.76–7.82 м (1H, $H_{аром}$), 8.52–8.56 м (1H, $H_{аром}$), 8.84 с (1H, $H_{аром}$)
IVа	82	167–168	—	36.07	$C_{10}H_{11}IN_2S$	—	36.13	3.31 с (3H, CH_3), 4.02 с (3H, CH_3), 7.85–7.91 м (2H, $H_{аром}$), 8.09–8.13 м (1H, $H_{аром}$), 8.41–8.45 м (1H, $H_{аром}$), 10.59 с (1H, $H_{аром}$)
б	94	153–155	—	34.55	$C_{11}H_{13}IN_2S$	—	34.71	2.96 с (3H, CH_3), 3.38 с (3H, CH_3), 4.06 с (3H, CH_3), 7.75–7.81 м (2H, $H_{аром}$), 7.95–8.00 м (1H, $H_{аром}$), 8.11–8.15 м (1H, $H_{аром}$)
в	62	132–134	—	34.37	$C_{11}H_{13}IN_2S$	—	34.71	1.53 т (3H, CH_3), 2.99 с (3H, CH_3), 4.61 кв (2H, CH_2), 7.78–7.87 м (2H, $H_{аром}$), 7.96–7.99 м (1H, $H_{аром}$), 8.15–8.25 м (1H, $H_{аром}$), 10.66 с (1H, $H_{аром}$)
г	83	125–127	—	33.81	$C_{12}H_{15}IN_2S$	—	33.46	1.48 т (3H, CH_3), 2.99 с (3H, CH_3), 3.05 с (3H, CH_3), 4.58 кв (2H, CH_2), 7.78–7.87 м (2H, $H_{аром}$), 7.96–7.99 м (1H, $H_{аром}$), 8.15–8.25 м (1H, $H_{аром}$)

ствующего иодистого алкила. Перемешивали при комнатной температуре до перехода окраски раствора из красной в желтую. Выливали в 200 мл воды. Экстрагировали выпавший продукт диэтиловым эфиром (3×50 мл). Эфирные вытяжки промывали водой (3×100 мл), сушили сульфатом магния. Эфир упаривали досуха, остаток кристаллизировали из гексана.

1-Метилдитиокарбоксы-3-алкилбензимидазолий иодиды и 1-метилдитиокарбоксы-2-метил-3-алкилбензимидазолий иодиды (IV а–г). Кипятили 0.005 моль соответствующего метилдитиокарбоната и 0.01 моль метил- или этилиодида в 10 мл перегнанного ацетонитрила, контролируя полностью прохождения реакции методом ТСХ. После исчезновения исходного продукта отгоняли 6–7 мл ацетонитрила и к остатку прибавляли 20 мл без-

водного диэтилового эфира. Образовавшиеся при затирании кристаллы отфильтровывали, промывали 20 мл диэтилового эфира и сушили.

2-[2-(4-Диметиламинофенил)-винил]-1-метил-3-метилдитиокарбоксы-бензимидазолий иодид (VII). Смесь 0.7 г (0.002 моль) 1-метилдитиокарбоксы-2,3-диметилбензимидазолий иодида (IV б), 0.2 г (0.0026 моль) диметиламинобензальдегида и 3 мл уксусного ангидрида кипятили в течение 1 ч. Растворитель упаривали в вакууме, остаток растворяли при нагревании в 10 мл изопропанола и обрабатывали 0.2 г активированного угля. После фильтрации к горячему раствору прибавляли 3 мл гексана. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 0.35 г (42 %). Т.пл. = 185–187 °C (разл), $\lambda_{\max}$ = 461 нм.

Найдено, %: S 12.86, I 26.46. $C_{18}H_{21}IN_3S_2$.

Вычислено, %: S 13.60, I 26.92.

Спектр ПМР, DMSO- d_6 (δ , м.д.): 3.06 с (6H, CH₃), 3.08 с (3H, SCH₃), 4.17 с (3H, CH₃), 6.85 д (1H, CH=CH, $J=10$ Гц), 6.95–7.03 м (1H, H_{аром}), 7.12 д (1H, CH=CH, $J=10$ Гц), 7.72–7.83 м (5H, H_{аром}), 7.85–7.95 м (1H, H_{аром}), 8.04–8.08 м (1H, H_{аром}).

РЕЗЮМЕ. Досліджено реакції алкілювання 1-дитіокарбоксибензімідазолу різними алкілгалогенідами. Показано зворотність взаємодії бензімідазоліл-натрію з сірковуглецем. Проведено алкілювання 1-метилдітіокарбокси-похідних бензімідазолу та 2-метилбензімідазолу. Синтезовано перший барвник з дитіокарбоксилатною групою біля атома нітрогену.

Институт органической химии НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет технологий и дизайна

SUMMARY. The alkylation reactions of 1-dithiocarboxybenzimidazoles with different alkylhalogenides were investigated. The equilibrium of interaction between benzimidazolyl-sodium and carbon disulfide was shown. The alkylation of 1-methyldithiocarboxy derivatives of benzimidazole was studied. The first dye with methyldithiocarboxy group near nitrogen atom was obtained.

1. *Yoko U., Gamamoto H.* // Org. Lett. -1998. -P. 312—315.
2. *Grandest H.* // Nature. -1995. -№ 7. -P. 45—49.
3. *Yagupolskii L.M., Petko K.I., Fedyuk D.V. et al.* // J. Fluorine Chem. -2000. -**106**, № 2. -P. 181—187.
4. *Petko K.I., Yagupolskii L.M.* // Synth. Commun. -2006. -**36**, № 14. -P. 1967—1972.

Поступила 10.04.2008