

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 73
апрель
2007

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- СОЛОВЕЙ-ВАНДЕРСТЕН О.І., БОНІШКО О.С., ВРУБЛЕВСЬКА Т.Я. Спектрофотометрія йонів платинових металів з деякими трифенілметановими барвниками 73
- СЕВРЮКОВ Д.В., САБОВ М.Ю., БАРЧІЙ І.С., ПЕРЕШ Є.Ю. Особливості фізико-хімічної взаємодії в системі $Tl-Ti-S$ 79
- ГУССВ А.Н., ШУЛЬГІН В.Ф., ЧЕРНЕГА А.Н. Молекулярна структура димерного аддукту ацетату міді (II) з піридином 83
- ХРИПАК С.М., РУСИН І.Ф., СЛИВКА М.В., ЛЕНДЕЛ В.Г. Взаємодія телуровмісних тієно[3,2-*e*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]-піримідин-11-ій галогенідів з *O*-нуклеофілами 85
- ІСАЄВА Л.Є., ЛЕВ І.Є. Взаємодія нітридів молібдену сталей з азотною кислотою 88
- ПАХОВЧИШИН С.В., КОРЯКІНА Є.В., МАТКОВСЬКИЙ О.К., НІКПЕЛОВА О.М., ПАНЬКО А.В., ГРИЦЕНКО В.Ф. Вплив кислотної активації на структурно-сорбційні характеристики глауконіту та гідрослюди 92
- МАХНІЙ В.П., ТКАЧЕНКО І.В. Розрахунок концентрацій рівноважних дефектів у бездомішкових кристалах селеніду цинку методом квазіхімічних реакцій 95
- НАДЖАФОВА О.Ю., ДРОЗДОВА М.В., ЧУРІЛОВА І.В. Сорбційні властивості композитних плівок на основі оксиду силіцію, синтезованих в присутності поверхнево-активних речовин 100

Органічна хімія

- ШОКОЛ Т.В., СЕМЕНЮЧЕНКО В.В., ХИЛЯ В.П. 8-Діалкіламінометил-7-гідрокси-3-(4-феніл-1,2,4-триазол-3-іл)хромони 105
- БАРАШЕНКОВ Г.Г., ФЕДОРЯК Д.М. Нові підходи до синтезу хіноксаліно[2,3-*a*]феназінів 108
- СМОЛЯР М.М., ЮТИЛОВ Ю.М. Рециклізація 4-(*R*-аміно)-3-нітропіридинів у похідні піразолу в умовах гідразінолізу 111
- БРИЦУН В.М., ЄСИПЕНКО А.М., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Синтез 3-*R*-8-(*N*-метиламінотіокарбоніл)-7-арил-1,4-дигідропіразоло[5,1-*c*][1,2,4]тріазин-4-онів 114

Хімія високомолекулярних сполук

- ПРОТАСЕНЯ Л.А., АЛЕКСЄЄВА Т.Т., ЛПАТОВ Ю.С., ГРИЩУК С.І., ЯРОВА Н.В. Вплив молекулярної маси олігомерної компоненти на структуру напів-ВПС 117
- БРАТИЧАК М.М., ШИЩАК О.В., НОСОВА Н.Г., БРАТИЧАК МИХ.МИХ., ЧЕРВІНСЬКИЙ Т.І. Структурування епоксидно-олігомерних сумішей у присутності (3-амінопропіл)триетоксисилану 121

Інформація. Хроніка

- 70-річчя члена-кореспондента НАН України Ю.І. Тарасевича 127

Содержание

Неорганическая и физическая химия

СОЛОВЕЙ-ВАНДЕРСТЕН О.И., БОНИШКО О.С., ВРУБЛЕВСКАЯ Т.Я. Спектрофотометрия ионов платиновых металлов с некоторыми трифенилметановыми красителями	73
СЕВРЮКОВ Д.В., САБОВ М.Ю., БАРЧИЙ И.Е., ПЕРЕШ Е.Ю. Особенности физико-химического взаимодействия в системе $Tl-Ti-S$	79
ГУСЕВ А.Н., ШУЛЬГИН В.Ф., ЧЕРНЕГА А.Н. Молекулярная структура димерного аддукта ацетата меди (II) с пиридином	83
ХРИПАК С.М., РУСИН И.Ф., СЛИВКА М.В., ЛЕНДЕЛ В.Г. Взаимодействие теллуросодержащих тиено[3,2- <i>e</i>][1,3]тиазоло[3,2- <i>a</i>]-пиримидин-11-ий галогенидов с <i>O</i> -нуклеофилами	85
ИСАЕВА Л.Е., ЛЕВ И.Е. Взаимодействие нитридов молибдена сталей с азотной кислотой	88
ПАХОВЧИШИН С.В., КОРЯКИНА Е.В., МАТКОВСКИЙ А.К., НИКИПЕЛОВА Е.М., ПАНЬКО А.В., ГРИЦЕНКО В.Ф. Влияние кислотной активации на структурно-сорбционные характеристики глауконита и гидрослюды	92
МАХНИЙ В.П., ТКАЧЕНКО И.В. Расчет концентраций равновесных дефектов в беспримесных кристаллах селенида цинка методом квазихимических реакций	95
НАДЖАФОВА О.Ю., ДРОЗДОВА М.В., ЧУРИЛОВА И.В. Сорбционные свойства композитных пленок на основе оксида кремния, синтезированных в присутствии поверхностно-активных веществ	100

Органическая химия

ШОКОЛ Т.В., СЕМЕНЮЧЕНКО В.В., ХИЛЯ В.П. Синтез 8-диалкиламинометил-7-гидрокси-3-(4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил)хромонов	105
БАРАШЕНКОВ Г.Г., ФЕДОРЯК Д.М. Новые подходы к синтезу хиноксалино[2,3- <i>a</i>]феназинов	108
СМОЛЯР Н.Н., ЮТИЛОВ Ю.М. Рециклизация 4-(<i>R</i> -амино)-3-нитропиридинов в производные пиразола в условиях гидразиолиза	111
БРИЦУН В.Н., ЕСИПЕНКО А.М., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Синтез 3- <i>R</i> -8-(<i>N</i> -метиламинотиокарбонил)-7-арил-1,4-дигидропиразоло-[5,1- <i>c</i>][1,2,4]триазин-4-онов	114

Химия высокомолекулярных соединений

ПРОТАСЕНЯ Л.А., АЛЕКСЕЕВА Т.Т., ЛИПАТОВ Ю.С., ГРИЩУК С.И., ЯРОВАЯ Н.В. Влияние молекулярной массы олигомерной компоненты на структуру полу-ВПС	117
БРАТЫЧАК М.Н., ШИЩАК О.В., НОСОВА Н.Г., БРАТЫЧАК МИХ.МИХ., ЧЕРВИНСКИЙ Т.И. Структурирование эпокси-олигомерных смесей в присутствии (3-аминопропил)триэтоксисилана	121

Информация. Хроника

70-летие члена-корреспондента НАН Украины Ю.И. Тарасевича	127
---	-----

Contents № 4

Inorganic and Physical Chemistry

SOLOVEI-VANDERSTEN O.I., BONISHKO O.S., VRUBLEVSKAYA T.Ya. Spectrophotometry of platinum metal ions with some triphenylmethane dyes	73
SEVRYUKOV D.I., SABOV M.Yu., BARCHII I.Ye., PERESH Ye.Yu. Peculiarities of physicochemical interaction in Ti—Ti—S system	79
GUSEV A.N., SHULGIN V.F., CHERNEGA A.N. Molecular structure of a dimeric adduct of copper (II) acetate with pyridine	83
KHRIPAK S.M., RUSYN I.F., SLIVKA M.V., LENDEL V.G. Interaction of tellurium-containing thieno-[3,2- <i>e</i>][1,3]thiazolo[3,2- <i>a</i>]pyrimidin-11-ium halogenides with <i>O</i> -nucleophiles	85
ISAEVA L.Ye., LEV I.Ye. Interaction between molybdenum nitrides of steels and nitric acid	88
PAKHOVCHYSHYN S.V., KORYAKINA Ye.V., MATKOVSKY A.K., NIKPELOVA Ye.M., PANKO A.V., GRITSENKO V.F. Effect of acid activation on the structural and sorptive properties of glauconite and hydromica	92
MAKHNIJ V.P., TKACHENKO I.V. Calculation of equilibrium defects concentrations in the intrinsic crystals of zinc selenide by the method of quasichemical reactions	95
NADZHAFOVA O.Yu., DROZDOVA M.V., CHURILOVA I.V. Sorption characteristics of the composite films based on silica and obtained in the presence of surfactants	100

Organic Chemistry

SHOKOL T.V., SEMENIUCHENKO V.V., KHILYA V.P. 8-Dialkylaminomethyl-7-hydroxy-3-(4-phenyl-1,2,4-triazol-3-yl)chromones	105
BARASHENKOV G.G., FEDORYAK D.M. New approaches to synthesis of quinoxalino[2,3- <i>a</i>]phenazines	108
SMOLYAR N.N., YUTILOV Yu.M. Recyclization of the 4-(<i>R</i> -amino)-3-nitropyridines to the pyrazole derivatives under conditions of the hydrazinolysis	111
BRITSUN V.N., ESIPENKO A.N., LOZYNSKII M.O. The synthesis of 3- <i>R</i> -8-methylamino(thioxo)methyl-7-aryl-1,4-dihydropyrazolo[5,1- <i>c</i>][1,2,4]triazine-4-ones	114

Chemistry of High-Molecular Compounds

PROTASENYA L.A., ALEKSEEVA T.T., LIPATOV Yu.S., GRISHCHUK S.I., YAROVAYA N.V. Effect of the molecular mass of oligomer component on the structure of semi-interpenetrating polymer networks	117
BRATYCHAK M.N., SHISHCHAK O.V., NOSOVA N.G., BRATYCHAK M.M., CHERVINSKII T.I. Structurization of opoxy-oligomer mixture in the presence of (3-aminopropyl)triethoxysilane	121

Information. News items

70th birthday of Yu.I. Tarasevich, Corresponding Member of the Ukrainian National Academy of Sciences	127
---	-----

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.

УДК 543.42+546.92+547.632.3

О.И. Соловей-Вандерстен, О.С. Бонишко, Т.Я. Врублевская

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ ИОНОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С НЕКОТОРЫМИ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Сделан обзор по взаимодействию трифенилметановых красителей (ТФМК) с ионами платиновых металлов соответственно литературным данным и нашим исследованиям. Установлено существование 11 новых комплексных соединений ионов Ru (II,III,IV), Ir (IV), Os (IV) и Pt (IV) с хромазуолом S, эриохромцианином R и ксиленоловым оранжевым, приведены их спектрофотометрические характеристики. Разработаны новые эффективные с улучшенными характеристиками методики их определения, которые опубликованы в литературе.

Одним из универсальных методов определения элементов платиновой группы остается спектрофотометрия. Среди реагентов, используемых при спектрофотометрическом определении благородных металлов, которые доступны и применимы в аналитической лаборатории, — трифенилметановые красители, а именно: хромазуол S (XAS), эриохромцианин R (ЭР), ксиленоловый оранжевый (КО), пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ), бриллиантовый зеленый, кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый [1—40].

Цель настоящей работы состояла в объединении и представлении всех данных, полученных нами по комплексообразованию платиновых металлов с трифенилметановыми красителями с улучшенными аналитическими характеристиками, и сравнение их с опубликованными в литературе. Нашей задачей было получение комплексных соединений платиновых металлов с более высокими константами устойчивости, изучение условий доминирования отдельных химических форм комплексов, их спектрофотометрических характеристик. Использование изученных свойств дает новые возможности при разработке спектрофотометрических методик исследования платиновых металлов в сложных объектах.

Степень изученности комплексообразования платиновых элементов: Pd (II) [1—9, 16—23, 25, 34 — 36], Rh (III) [13, 14, 23—25, 38], Pt (IV) [14, 31—33, 39], Ru (II),(III), (IV) [10—13, 15, 26—30, 37, 39], Os (IV) [39, 40] и Ir (III),(IV) [31—33,

39] с хромазуолом S, эриохромцианином R и ксиленоловым оранжевым иллюстрирует табл. 1. Как видно из приведенных в таблице данных, взаимодействие ионов платиновых элементов с ПКФ, XAS, ЭР и КО изучено практически полностью. Следует отметить, что простейший трифенилметановый краситель — пирокатехиновый фиолетовый — не взаимодействует с платиноидами с образованием окрашенных комплексных соединений.

Комплексообразование платиновых металлов с хромазуолом S. В водных растворах XAS претерпевает многоступенчатую диссоциацию из-за изменения pH раствора, поэтому данный реагент, прежде всего, нашел применение в комплексонометрическом титровании. Впоследствии хромазуол S стал также применяться в аналитической химии для фотометрического определения более чем 30 элементов [41, 42].

Спектрофотометрическое изучение комплексо-

Т а б л и ц а 1

Степень изученности комплексообразования платиновых элементов с некоторыми трифенилметановыми красителями

Краситель	Pd (II)	Rh (III)	Ir (III)	Ir (IV)	Ru (II)	Ru (III)	Ru (IV)	Pt (IV)	Os (IV)
ПКФ	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XAS	+	+	—	√	—	+	√	+	√
ЭР	+	+	—	√	—	+, —	—	√	—
КО	+	+	—	√	√	+, √	√	√	√

П р и м е ч а н и е: + — комплексообразование описано в литературе; — — комплексообразование отсутствует (согласно нашим исследованиям); √ — комплекс, установленный и описанный нами [26—33, 39, 40].

Т а б л и ц а 2

Спектрофотометрические характеристики комплексных соединений платиновых металлов с эриохром-цианином R [16—24, 31]

Система	pH	$\lambda_{\max}$, нм	ϵ_{λ}^{-1} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	M:L(:R)	Линейность, мкг/мл	Литература
Pd (II) + ЭR	6.3–6.5	575	46000	1:2	—	[16]
Pd (II) + ЭR	4.0–5.6	605	68000	1:2	—	[17]
Pd (II) + ЭR + ХБА	4.0–5.6	620	99000	1:2:3	0.1–1.2	
Pd (II) + ЭR	4.5	550	135000	1:1	0.21–5.12	[18]
Pd (II) + ЭR + БЦА	5.5–6.0	600–620	96000	1:2:3	—	[19]
Pd (II) + ЭR + БЦП	3.5–5.5	630	65000	—	0.2–2.7	[20, 23]
Pd (II) + ЭR + БЦА	5.0	625	68000	—	0.1–2.8	[21]
Pd (II) + ЭR + ТЛ	3–4	480–510	14000	1:2:4	20–160	[22]
Rh (III) + ЭR + БЦП	3.2–3.6	600	12000	1:2:4	0.2–3.2	[23, 24]
Ru (III) + ЭR	3.0–5.0	570	—	1:2	0.4–6.5	[15]
Pt (IV) + ЭR	6.2–6.7	533	12000	1:2	0.8–7.8	[31, 39]
Ir (IV) + ЭR	6.0–6.6	533	23000	2:1	0.9–11.5	[31, 39]

П р и м е ч а н и е: ХБА — хлорид тетрадецилдиметилбензиламмония, ТЛ — тиолактам.

образования платиновых элементов с хромазуролом S проводилось многими исследователями [1—14, 26, 27, 33, 39]. Так, в литературе описано взаимодействие XAS с Pd (II), Pt (IV), Ir (IV), Rh (III), Ru (III),(IV).

Большинство работ посвящено изучению комплексов Pd (II) с XAS: исследованы как двух-, так и трехкомпонентные системы (с бромидом цетилпиридина (БЦП), бромидом цетилтриметиламмония (БЦА), бромидом алкилтриметиламмония (БАА), S-зефирамином (S3A)) [5, 6, 8, 9]. Как видно из данных табл. 2, результаты, полученные разными исследователями, существенно отличаются.

Это можно объяснить прежде всего различием форм существования ионов Pd (II) в растворах, а состояние ионов металла в растворе зависит от таких факторов, как способ приготовления растворов, концентрации ионов металла и H⁺-ионов в растворе. Кроме того, процесс комплексообразования зависит от активной ионной формы металла в растворе (самой формы и ее концентрации) в условиях проведения эксперимента. Различия также связаны с качеством (чистотой) реагента-комплексообразователя [43, 44], на что указывает установленное разными авторами различное соотношение компонентов M:L для комплекса, образующегося в одинаковых условиях.

Значения $\lambda_{\max}$ при исследовании растворов разных ионных форм одного и того же металла (табл. 2) могут несколько изменяться в зависимости от избытка реагента [45]. Очевидно, что для сис-

темы Pd (II) + XAS получают разные значения $\lambda_{\max}$ для одного комплекса: 580 [1], 585 [2], 596 [4], и 610 нм [3, 7]. Оптимальные значения pH образования комплексов Pd (II) с XAS для всех описанных методик лежат в интервале 3.5—8.0 и хорошо согласуются между собой. Величины коэффициентов экстинкции для комплекса Pd (II) с XAS устанавливались только некоторыми исследователями. Авторами работ [4, 7] использовался очищенный XAS: значения ϵ_{λ} , соответственно, равны $1.4 \cdot 10^4$ и $1.86 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. При использовании неочищенного красителя результаты ϵ_{λ} существенно отличаются — $4.34 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Анализируя литературные данные, можно сделать следующие выводы: двухкомпонентный комплекс Pd (II) с XAS с максимумом поглощения при $\lambda_{\max}$ 580—610 нм и соотношением M:L=1:1 образуется при pH 4—5, а ϵ_{λ} принимает значения в интервале $(1.40—1.86) \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Исследованию комплексов Ru (III) с XAS посвящены работы [10—13], двухкомпонентную систему изучали авторы [10, 13]. Полученные исследователями данные противоречивы (табл. 2), работы выполнялись в разное время с интервалом в 10 лет, кроме того, существенным фактором является то, что авторы [10] использовали для исследования очищенный реагент. Принимая во внимание различные условия исследования комплексообразования — при нагревании [10] и без него [13], следует отметить, что ионы Ru (III), вероятно, образуют несколько комплексов с XAS с раз-

ными спектрофотометрическими характеристиками (табл. 2). Так, при комнатной температуре ионы Ru (III) образуют с XAS комплексное соединение с $\lambda_{\max}$ 540 нм (рН 4.0) [13], тогда как при нагревании наблюдается образование комплекса Ru (III) с XAS с максимумом светопоглощения при $\lambda_{\max}$ 615 нм (рН 3.0) [10].

Нами впервые исследовано взаимодействие ионов Ru (IV) с хромазулолом S (табл. 2) [26, 27, 39]. Данный комплекс с максимумом светопоглощения при длине волны 600 нм ($\epsilon_{600} = 1.4 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹) образуется в щелочной среде (рН 11.5—11.8). Максимальная окраска комплексного соединения Ru (IV) с XAS развивается при стоянии растворов на протяжении 90 мин; условная константа устойчивости комплекса с соотношением Ru (IV) : XAS = 1:1 определена двумя методами — изомольных серий и кривой насыщенности при рН 11.70 и равна $\beta = 6.04(\pm 0.14) \cdot 10^5$. Все описанные ниже исследования по изучению соотношения реагентов в комплексах основаны на этих двух независимых методах.

Комплексообразование ионов Rh (III) с XAS исследовали для двухкомпонентной [13] и трехкомпонентной [14] Rh (III)—XAS—БЦП систем. Двухкомпонентный комплекс Rh (III) с XAS образуется в слабокислой среде (рН 4.0) при комнатной температуре: комплексное соединение максимально поглощает свет при $\lambda_{\max}$ 570 нм ($\epsilon_{570} = 8.0 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹), а ионы металла взаимодействуют с реагентом в соотношении M : R = 1:2 (табл. 2).

Взаимодействие ионов платины исследовали для трехкомпонентных систем Pt (IV)—XAS—ПАВ (где ПАВ — БЦП, БЭА) [14].

Согласно данным наших исследований [33, 39], ионы Ir (IV) образуют с XAS комплексное соединение при оптимальном значении рН 5.7—6.0 [33]. Максимум светопоглощения этого комплекса наблюдается при длине волны $\lambda_{\max}$ 545 нм ($\epsilon_{545} = 5.0 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹), соотношение реагентов комплекса установлено равным Ir (IV) : XAS = 2:1, а условная константа устойчивости, рассчитанная авторами [33], имеет значение $\beta = 1.36(\pm 0.04) \cdot 10^{11}$.

Нами также исследован комплекс Os (IV)—хромазулол S. Экспериментально установлено образование двух комплексных соединений в щелочной среде: оптимальное значение рН для одного комплекса осмия (IV) с XAS наблюдается при рН 10.0—10.4, а для другого — при рН 12.0—12.5. Каждый комплекс максимально поглощает свет при $\lambda_{\max}$ 420 нм ($\epsilon_{570} = (1.5 \pm 0.42) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹) и 370 нм ($\epsilon_{570} = (4.0 \pm 0.17) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹) соот-

ветственно. Ионы металла взаимодействуют с реагентом в двух случаях в соотношении M : R = 1:1, а их константы устойчивости имеют значения $\beta_1 = 1.56(\pm 0.34) \cdot 10^6$, $\beta_2 = 4.2(\pm 0.23) \cdot 10^6$ соответственно.

Комплексообразование платиновых металлов с эриохромцианином R. Эриохромцианин R является одним из простейших производных трифенилметана. Реагент используют для определения Pd (II) [16—23], Rh (III) [23, 24], Ir (IV) [31, 39], Pt (IV) [31, 39] и Ru (III) [15] (табл. 3).

Взаимодействие ионов Ru (III) с ЭР изучалось индийскими исследователями [15]. Данный комплекс образуется в области рН 3.0—5.0 при нагревании растворов на протяжении 40—50 мин, максимум светопоглощения окрашенного соединения ML₂ наблюдается при 570 нм (табл. 3). Результаты наших исследований [39] показали отсутствие образования комплексов ионов рутения (II), (III), (IV) с эриохромцианином R в области рН от 1.0—12.0 как при комнатной температуре, так и при нагревании.

Комплексообразование иридия (IV) и платины (IV) с эриохромцианином R также исследовано и описано нами [31, 39]. Установлены оптимальные условия взаимодействия ионов Ir (IV) и Pt (IV) с ЭР (табл. 3): комплексы образуются в нейтральной среде при комнатной температуре и характеризуются максимумом светопоглощения при одинаковой длине волны — 533 нм; определено соотношение компонентов комплексов — Ir₂ЭР и PtЭР₂. Условные константы устойчивости (β) комплексов Ir (IV) и Pt (IV) рассчитаны по данным изомольных серий и кривых насыщенности и составляют $5.10(\pm 0.12) \cdot 10^{10}$, $2.47(\pm 0.09) \cdot 10^{11}$ соответственно.

Реакция комплексообразования ионов родия (III) с ЭР исследована в присутствии БЦП [23, 24] (табл. 3). Взаимодействие ионов Pd (II) с ЭР изучалось многими исследователями в двух- [16—18] и трехкомпонентных системах [19—23] (табл. 3). Авторы [17] указывают на образование комплекса Pd (II) с ЭР в области рН 4.0—5.6 с максимумом светопоглощения при 605 нм и соотношением компонентов M : L = 1:2. Согласно данным авторов [18], комплекс Pd (II) с ЭР, который максимально поглощает свет при длине волны $\lambda_{\max}$ 550 нм, образуется при рН 4.5 (M : L = 1:1). В работе [16] исследовано комплексообразование Pd (II) с ЭР в нейтральной среде (рН 6.3—6.5) и установлено, что светопоглощение комплекса ML₂ максимально при длине волны $\lambda_{\max}$ 575 нм.

Таким образом, данные (табл. 3), полученные разными исследователями для системы Pd (II)—

Т а б л и ц а 3

Спектрофотометрические характеристики комплексных соединений платиновых металлов с хромазурином S [1—14, 26, 27, 33, 39]

Система	pH	$\lambda_{\max}$, нм	$t_{\text{нагр}}$, мин	$\epsilon_{\lambda}^{\text{л.моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}}$	M:L (:R)	Линейность, мг/мл	Литература
Pd (II) + XAS	3.5–8.0	580	—	—	1:1	0.3–7.3	[1]
Pd (II) + XAS	3.5–8.0	585	—	—	1:1	—	[2]
Pd (II) + XAS	5.8–6.7	610	—	43400	1:1	—	[3]
	5.8–6.7	610	—	43400	1:2	0.12–2.80	
Pd (II) + XAS	4.3–5.3	596	—	18600	1:1	0.0–7.0	[4]
	нейтр.	500	—	—	1:1	—	
Pd (II) + XAS	4.4–6.8	610	—	14000	1:1	—	[7]
Pd (II) + XAS + БЦА	3.8–5.0	630	—	8800	1:2:2	0.01–0.04	[6]
Pd (II) + XAS + БЦА	4.6–5.6	620	—	52500	1:1:2	0.05–2.98	[5]
Pd (II) + XAS + БЦП	4.6–5.6	620	—	61600	1:1:2	0.05–2.98	
Pd (II) + XAS + БАА	5.0	636	—	130000	1:1:2	0.0–1.0	[8]
Pd (III) + XAS + СЦА	5.0	620	—	65000	—	0–0.0016	[9]
Ru (III) + XAS	3.0	615	90	12000	—	—	[10]
Ru (III) + XAS	4.0	540	—	—	1:2	0.45–7.0	[13]
Ru (III) + XAS + БЦА	4.6–5.6	610	—	4400	1:2:4	0.05–6.47	[12]
Ru (IV) + XAS	11.5–11.8	600	90*	14000	1:1	0.02–0.25	[26, 27, 39]
Rh (III) + XAS	4.0	570	—	8000	1:2	0.7–7.0	[13]
Rh (III) + XAS + БЦП	3.8	650	30	1600	1:2:2	0.006–0.15	[14]
Pt (IV) + XAS + БЦП	4.5	650	40	100	—	0.5–5.8	[14]
Pt (IV) + XAS + БЭА**	3.5	650	100	9600	—	0.5–5.8	
Ir (IV) + XAS	5.7–6.0	545	—	5000	2:1	0.77–8.07	[33, 39]

* Время развития окраски при стоянии; ** БЭА — бромид 1-(этоксикарбонил)-пентадецилтриметиламмония.

ЭР, различны, что позволяет сделать выводы о существовании нескольких комплексных соединений ионов Pd (II) с ЭР в зависимости от условий проведения реакции и формы существования ионов Pd (II) в растворе.

Согласно данным наших исследований [39], ионы Os (IV) не образуют с эриохромцианином R окрашенных комплексных соединений при значениях pH от 1 до 12 как при комнатной температуре, так и при нагревании.

Комплексообразование платиновых металлов с ксиленоловым оранжевым. При исследовании комплексов с ксиленоловым оранжевым важная роль отводится чистоте реагента [46, 47]. Литературные данные по комплексообразованию платиноидов с КО и результаты наших исследований обобщены в табл. 4.

Нами изучено комплексообразование Ru (II) с КО (табл. 4) [30, 39]: оптимальными для комплекса $\text{Ru}_2\text{КО}$ являются значения pH 2.7–4.0, максимум светопоглощения наблюдается при 583 нм ($\epsilon_{583}=2.88 \cdot 10^4 \text{ л.моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), а его условная конста-

нта устойчивости имеет значение $\beta=7.76(\pm 0.09) \cdot 10^{10}$. Отметим, что данное соединение образуется при нагревании растворов на водяной бане, а максимальная интенсивность его окраски достигается после 90 мин нагревания.

Ионы рутения (III) взаимодействуют с КО как при комнатной температуре, так и при нагревании. Согласно данным авторов [37], красный комплекс Ru (III) с КО, который характеризуется широкой полосой поглощения при λ 500–600 нм, образуется в слабокислой среде при нагревании растворов на водяной бане (70 мин). Условная константа устойчивости данного комплекса (β), рассчитанная авторами [37] и нами [39], имеет значение $3.98(\pm 0.11) \cdot 10^9$ и $8.32(\pm 0.15) \cdot 10^9$ соответственно. Значения эффективных молярных коэффициентов светопоглощения, установленные авторами [37] и нами [39] для комплекса Ru (III) с КО, различны, что можно объяснить разными условиями фотометрирования (разное значение λ при определении ϵ_{λ}), а также качеством используемого реагента.

Т а б л и ц а 4

Спектрофотометрические характеристики комплексов платиновых металлов с ксиленоловым оранжевым

Система	$\lambda_{\max}$, нм	pH _{опт}	$\epsilon_{\lambda} \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	lg β	М : L	t _{нагр} , мин	Литература
Ru (II)—КО	583	2.7–4.0	28800	10.89	2:1	90	[30, 39]
Ru (III)—КО	Плечо 500–600	4.2–4.7	12000 7700	9.60 9.95	1:2	70	[37, 39]
Ru (IV)—КО		4.2–4.7	7600	9.92	1:2	70	[39]
Ru (III)—КО	575	6.0–6.6	3300	6.74	1:1	Без	
Ru (IV)—КО	575	6.0–6.6	3200	6.72	1:1	нагревания	[28, 29, 39]
Ir (IV)—КО	570	6.0–6.1	?	?	2:1	”	
Ir (IV)—КО	570	6.0–6.1	1100	5.33	1:1	”	[32, 39]
Ir (IV)—КО	570	6.0–6.1	8600	8.91	1:2	”	
Pt (IV)—КО	570	6.0–6.2	1500	5.70	1:1	”	[32, 39]
Pd (II)—КО	518	1.1–1.7 н. HClO ₄	26000	10.30	1:2	2–3	[34]
Pd (II)—КО	520	1.2–2.6	18000	?	1:2	Без	[35]
Pd (II)—КО	595	5.8–6.2	73000	?	2:1	нагревания	[36]
	520	5.8–6.2	28500	?	1:1	”	
Rh (III)—КО	520	2.7–3.3	?	3.45	1:1	60	[38]
	598				2:1		
Os (IV)—КО	500	5.0–6.0	5800	7.83	1:2	15	[40]

Согласно нашим исследованиям [39], ионы Ru (III) взаимодействуют с КО также при комнатной температуре при pH 6.0–6.6: максимум светопоглощения этого комплекса наблюдается при длине волны 575 нм ($\epsilon_{575} = 3.3 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹), а условная константа устойчивости имеет значение $5.49(\pm 0.09) \cdot 10^6$.

Нами впервые изучено комплексообразование ионов Ru (IV) с КО. Установлено, что ионы Ru (IV) образуют с КО два комплексных соединения в условиях, аналогичных взаимодействию Ru (III) с этим реагентом (табл. 4).

Взаимодействие ионов Ru (IV) с КО при комнатной температуре описано нами в работах [28, 29, 39]. Комплекс характеризуется максимумом светопоглощения при длине волны 575 нм и pH 6.0–6.6 (табл. 4). Нагревание растворов Ru (IV) с КО при pH 4.2–4.7 также сопровождается комплексообразованием [39] (табл. 4). Причем характеристики комплексов (λ , β , ϵ , М : R) ионов Ru (III) и Ru (IV) с КО, которые образуются в одинаковых условиях, имеют близкие значения (табл. 4), что свидетельствует об аналогичном механизме комплексообразования и позволяет определять суммарную концентрацию Ru (III), (IV) в растворе.

Отомо Макото [38] исследовал комплексообразование ионов Rh (III) с КО (табл. 4). Уста-

новлено [38], что ионы Rh (III) взаимодействуют с КО с образованием двух комплексных соединений. При комнатной температуре образуется малоустойчивое координационное соединение синего цвета ($\lambda_{\max}$ 598 нм, Rh (III) : КО = 2:1); более устойчивый комплекс с $\lambda_{\max}$ 520 нм образуется в области pH 2.7–3.3 при нагревании растворов около 60 мин. Условная константа устойчивости красного комплекса ($\lambda_{\max}$ 520 нм), установленная при pH 2.50, имеет значение $2.80 (\pm 0.12) \cdot 10^3$.

Комплексообразование Ir (IV) с КО описано нами в работах [32, 39] (табл. 4). Показано, что в зависимости от избытка реагента ионы Ir (IV) ступенчато взаимодействуют с КО с образованием комплексов различного состава М : R = 2:1, 1:1 и 1:2, причем все три комплекса Ir (IV) с КО максимально поглощают свет при одной длине волны — 570 нм.

Согласно нашим исследованиям, ионы Pt (IV) взаимодействуют с КО в нейтральной среде с образованием малоустойчивого комплексного соединения состава MR с максимумом светопоглощения при $\lambda_{\max}$ 570 нм [32, 39] (табл. 4). Интенсивность окраски данного комплекса сохраняется постоянным свое значение на протяжении 1 ч после приготовления растворов.

Нами также исследовано комплексообразование

вание ионов Os (IV) с КО (табл. 4) [39, 40]. В результате их взаимодействия в слабнокислой среде (рН 5—6) при нагревании образуется окрашенное соединение с максимумом светопоглощения при длине волны λ_{max} 500 нм. Эффективный молярный коэффициент светопоглощения данного комплекса состава М : R = 1:2 имеет значение $1.6 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Детально исследовано комплексообразование ионов Pd (II) с КО [34—36]. Авторы [34] указывают на взаимодействие Pd (II) с КО в 1.1—1.7 М растворах азотной, сульфатной или хлоридной кислоты, причем в среде хлоридной кислоты интенсивность светопоглощения комплекса максимальна. Комплексообразование возможно как без нагревания растворов, так и при нагревании на водяной бане в протяжении 2—3 мин, что ускоряет проявление окраски комплекса. Рассчитанная условная константа устойчивости данного комплекса имеет значение $2.0 \cdot 10^{10}$ (табл. 4).

Данные работы [35] хорошо согласуются с результатами автора [34]. В работе [35] взаимодействие ионов Pd (II) с КО исследовалось при комнатной температуре в средах HNO_3 и H_2SO_4 , тогда как максимальная интенсивность окраски комплекса Pd (II) с КО наблюдалась в растворах HClO_4 [34]. Этим, вероятно, и объясняется значительно меньшее значение ε_{λ} комплекса, рассчитанное автором. В обеих работах отмечается, что данный комплекс не образуется в среде хлоридной кислоты; это, очевидно, обусловлено большей устойчивостью хлоридного комплекса Pd (II).

В работе [36] взаимодействие ионов Pd (II) с КО исследовалось в слабнокислой среде (рН 5.8—6.2). Установлено, что ионы Pd (II) в одинаковых условиях образуют два координационных соединения с λ_{max} 595 нм (Pd (II) : КО = 2:1) и 520 нм (Pd (II) : КО = 1:1) (табл. 4).

Образование нескольких комплексных соединений ионов Ru (III), (IV), Rh (III), Os (IV) и Pd (II) с одним реагентом можно объяснить разнообразием форм их существования в растворах.

Таким образом, нами проведено полное исследование комплексообразования платиновых элементов с некоторыми трифенилметановыми красителями — пирокатехиновым фиолетовым, хромазуолом S, эриохромцианином R и ксиленоловым оранжевым методом спектрофотометрии. Впервые установлено существование новых комплексных соединений рутения, осмия, иридия и платины с хромазуолом S, эриохромцианином R и ксиленоловым оранжевым [26—33, 39, 40] (табл. 1). Подтверждено существование описанного в лите-

ратуре комплекса Ru (III) с ксиленоловым оранжевым (рН 4.2—4.7) [37, 39]; результаты наших исследований [39] позволяют опровергнуть данные работы [15] о комплексообразовании ионов Ru (III) с эриохромцианином R. Поскольку данные о взаимодействии ионов Os (IV) с XAS в литературе отсутствуют, проведение таких исследований остается актуальным и ведется нами в настоящее время.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто взаємодію трифенілметанових барвників (ТФМ Б) з йонами платинових металів згідно з літературними даними і нашими дослідженнями. Встановлено існування 11 нових комплексних сполук йонів Ru (II,III,IV), Ir (IV), Os (IV) та Pt (IV) з хромазуолом S, еріохромціаніном R і ксиленоловим оранжевим, наведено їх спектрофотометричні характеристики. Розроблено нові ефективні, з кращими характеристиками методи їх визначення, що опубліковані в літературі.

SUMMARY. The ability of triphenylmethane dyes (TPM D) to form of complex connections with inorganic ions has been known for a long time. We considered it expedient to make the review on the interaction of these reagents with ions of platinum metals according to our researches and the data published in literature. The existence of an 11 new complex compounds of Ru(II),(III),(IV), Ir(IV), Os(IV) and Pt(IV) ions with chromeazurol S (XAS), eriochrome cyanine R (ER) and xlenol orange (XO) has been established, their spectrophotometric characteristics have been adduced. The new effective with improved characteristics methods have been worked out.

1. Sangal S.P., Dey A.K. // Mikrochim. Ichnoanal. Acta. -1963. -5, № 6. -P. 993—995.
2. Sangal S.P., Dey A.K. // J. Indian Chem. Soc. -1963. -40, № 6. -P. 464—466.
3. Horiuchi Y., Nishida H. // Bunseki Kagaku. -1967. -16, № 10. -P. 1018—1026.
4. Ishida R. // Bull. Chem. Soc. Jap. -1969. -42, № 4. -P. 1011—1016.
5. Kant R., Srivastava R. // Croat. Chem. Acta. -1981. -54, № 4. -P. 465—472.
6. Тихонов В.Н., Александрова Н.П. // Журн. аналит. химии. -1981. -36, № 2. -С. 242—247.
7. Тихонов В.Н. // Там же. -1982. -37, № 11. -С. 1960—1965.
8. Sum S., Li L. // Fenxi Ceshi Tongbao. -1985. -4, № 3. -P. 14—17.
9. Huang D., Guo J. // Huaxue Shiji. -1989. -11, № 6. -P. 373, 374.
10. Roebisch G., Hofmann W. // Z. Chem. -1979. -19, № 11. -P. 420—421.
11. Chen X., Wang X., Hu Z. // Anal. Lett. -1996. -29, № 6. -P. 1003—1012.
12. Kant R., Prakash O., Kumar S., Mushran S.P. //

- Proc. Natl. Acad. Sci. (India). Sect. A. -1981. -51, № 2. -P. 221—227.
13. Saxena K.K., Dey A.K. // Indian J. Chem. -1969. -7, № 1. -P. 75, 76.
 14. Sabartova J., Herrmannova M., Malat M., Cermakova L. // Czech. Chem. Zvesti. -1980. -34, № 1. -P. 111—117.
 15. Sikarwar M., Gupta K.D., Saxena K.K. // J. Ind. Council Chem. -2002. -19, № 1. -P. 19—23.
 16. Тихонов В.Н. // Журн. аналит. химии. -1983. -35, № 5. -С. 778—782.
 17. Shigematsu T., Matsui M., Uesugi K. // Bull. Inst. Chem. Res. (Kyoto). -1972. -50, № 6. -P. 634—644.
 18. Shrivastava S.C., Munshi K.N., Dey A.K. // J. Indian Chem. Soc. -1970. -47, № 10. -P. 1013, 1014.
 19. Тихонов В.Н., Петухова Е.А., Ваишуркина Е.А. // Химия и хим. технол. -1978. -21, № 1. -С. 43—45.
 20. Duchkova H., Malat M., Cermakova L. // Czech. Anal. Lett. -1976. -9, № 5. -P. 487—495.
 21. Hu J., Xu L., Qian Y., Cai W. // Huaxue Fence. -1996. -32, № 1. -P. 41—58.
 22. Sikorska-Tomicka H. // Chem. Anal. (Warsaw). -1985. -30, № 4. -P. 657—663.
 23. Duchkova H., Cermakova L., Malat M. // Chem. Listy. -1977. -71, № 5. -P. 535—537.
 24. Duchkova H., Cermakova L., Malat M. // Anal. Lett. -1975. -8, № 2. -P. 115—122.
 25. Budesinsky B. // Czech. Chelates Anal. Chem. -1967. -1. -P. 15—47.
 26. Врублевська Т., Голас Я., Соловей О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2001. -40. -С. 152—154.
 27. Врублевська Т.Я., Соловей О.И. // Завод. лаборатория. -2002. -68, № 6. -С. 14, 15.
 28. Врублевська Т.Я., Соловей О.И., Воляник О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2003. -43. -С. 126—129.
 29. Solovey O., Golas J., Vrublevska T. // Вопр. химии и хим. технол. -2003. -№ 2. -С. 9—12.
 30. Solovey-Vandersteen O., Vrublevska T., Lang H. // Acta. Chim. Slov. -2004. -51. -P. 95—106.
 31. Соловей О.И., Врублевская Т.Я. // Мат-лы междунар. форума "Аналитика и аналитики", Воронеж. -2003. -4, № 11. -С. 1—9.
 32. Соловей О.И., Врублевська Т.Я. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. -2004. -№ 1. -С. 120—122.
 33. Соловей-Вандерстен О.И., Врублевська Т.Я., Бонішко О.С. // Вісн. Націон. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технол. речовин та їх застосування. -2004. -№ 497. -С. 16—19.
 34. Otomo M. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1963. -36, № 8. -P. 889—892.
 35. Смирнов С.М. // Тр. 8-го совещ. по химии, анализу и технол. благор. металлов "Анализ и технология благородных металлов". -Новосибирск. -1969. -С. 164—167.
 36. Тихонов В.Н. // Координац. химия. -1986. -12, № 8. -С. 1122—1126.
 37. Srivastava S.C., Dey A.K. // Chim. Anal. (Paris). -1969. -51, № 3. -P. 131—135.
 38. Otomo M. // Bunseki Kagaku. -1968. -17, № 2. -P. 125—129.
 39. Вандерстен Модюї, Ларів О.І. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Дніпропетровськ: Український держ. хім.-технол. ун-т, 2004.
 40. Врублевська Т., Бонішко О., Бутинець О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2004. -44. -С. 115—119.
 41. Бишоп Э. Индикаторы. -М.: Мир, 1976. -Т. 1.
 42. Аналитическая химия металлов платиновой группы // Под. ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшава, В.М. Иванова. -М.: Едиториал УРСС, 2003.
 43. Мартынов А.П., Новак В.П., Резник Б.Е. // Журн. аналит. химии. -1977. -3, № 3. -С. 519—525.
 44. Пишпенко А.Т., Сафронова В.Г., Фалендыш Е.Р. // Укр. хим. журн. -1982. -48, № 3. -С. 299—303.
 45. Иванов В.М., Коллазо И., Кастро М.Т. // Журн. аналит. химии. -1988. -43, № 4. -С. 606—612.
 46. Nakayama H., Tachiyashiki S., Ishii M. // Anal. Sci. -1989. -5, № 5. -P. 619—621.
 47. Murakami M., Yoshino T., Harasawa S. // Talanta. -1967. -14, № 11. -P. 1293—1307.

Львовский национальный университет им. Ивана Франка

Поступила 14.09.2005

УДК 546.541.12.017

Д.В. Севрюков, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш

ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ Ti—Ti—S

Методом сингулярної триангуляції на основі літературних даних і вивчення фазового складу синтезованих взірців визначено фазові рівноваги у талієвому куті системи Ti—Ti—S . Встановлено квазібінарність шести перерізів $\text{Ti}_4\text{TiS}_4\text{—Ti}_2\text{S}$ (Ti_2TiS_4 , Ti , Ti , S), $\text{Ti}_2\text{TiS}_4\text{—S}$ та чотирьох вторинних потрійних систем.

У системі Ti—Ti—S виявлено ряд тернарних фаз з перспективними у практичному відношенні властивостями. Зокрема, Ti_4TiS_4 має високу тер-

моелектричну ефективність [1], TiTi_5S_8 , з каркасною структурою, може використовуватися як базова матриця для суперйонного матеріалу [2], а

© Д.В. Севрюков, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, 2007

для Ti_2TiS_4 , із шпінельною структурою, можна прогнозувати характерні для шпінелей фізичні властивості [3]. Водночас детальному дослідженню та можливому практичному застосуванню цих матеріалів перешкоджають труднощі, пов'язані з одержанням однорідних взірців.

Відомо, що науковою основою розробки оптимальних умов синтезу тернарних фаз є наявність інформації про фазові рівноваги у відповідних системах. Аналіз літературних даних та результати тріангуляції, проведеної на їх основі, показали складний характер фізико-хімічної взаємодії та виявили певні труднощі експериментального дослідження системи Ti—Ti—S [4]. Обумовлено це двома взаємозалежними причинами. При плануванні експерименту з систематичного вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у системі необхідні надійні дані щодо фазових рівноваг в окремих бінарних і у потрійних системах, на основі яких, крім вибору експериментальних точок, розробляються і умови синтезу. Тобто без надійних даних щодо фазових рівноваг у системі важко розробити надійні умови синтезу, без яких, у свою чергу, складно отримати відтворювані результати щодо фазових рівноваг у системі. Стосовно системи Ti—Ti—S ці труднощі, в першу чергу, обумовлені особливостями фазоутворення у системі Ti—S .

За літературними даними [5] сульфід титану можна поділити на: металокластерні фази; фази структурного переходу NiAs—CdI_2 ; фазу TiS_3 .

Щодо кількості та складу сульфідів титану літературні дані досить суперечливі і часто стосуються фаз, одержаних за специфічними умовами синтезу [5]. Достовірними можна вважати лише відомості про те, що металокластерні фази мають співвідношення кількості атомів титану до кількості атомів сульфуру ($N(\text{Ti})/N(\text{S})$) від 6 до 2; всі фази, що знаходяться між TiS та TiS_2 , структурно споріднені і відрізняються лише кількістю зайнятих атомами титану октаедричних порожнин (половина для TiS_2 та всі для TiS) у гексагональній найщільнішій упаковці атомів сульфуру; TiS_3 незворотно розкладається при температурах вищих за 873 K [5].

Суперечливими є і літературні дані щодо кількості та стійкості сульфідів талію. Детально вони узагальнені у монографії [6]. Згідно з цими даними лише Ti_2S плавиться конгруентно, всі інші термічно нестійкі вище температури 573 K [7]. Встановлено [8], що Ti_2S кристалізується в ромбоєдричній шаруватій структурі з параметрами ґратки: $a=12.20$; $c=18.17$ Å, просторова група (ПГ) $R\bar{3}$.

Фазові рівноваги в системі Ti—Ti в літературі не описані. Відсутні також відомості про існування бінарних інтерметалічних фаз за участю цих металів.

Із відомих тернарних фаз системи Ti—Ti—S (TiTi_5S_8 , Ti_2TiS_4 , Ti_2TiS_3 , $\text{Ti}_2\text{Ti}_2\text{S}_5$ та Ti_4TiS_4) для трьох встановлено кристалічну структуру (TiTi_5S_8 —ПГ: $C2/m$, $a=17.859(6)$, $b=3.433(1)$, $c=8.804(2)$ Å, $\beta=104.3(0)$ [2]; Ti_2TiS_4 —ПГ: $Pbca$, $a=22.176(7)$, $b=9.484(4)$, $c=6.398(1)$ Å [3] та Ti_4TiS_4 —ПГ: $P2/c$, $a=8.328(4)$, $b=8.191(2)$, $c=15.248(6)$ Å, $\beta=104.5$ [9]) та для двох (Ti_2TiS_3 і $\text{Ti}_2\text{Ti}_2\text{S}_5$) термічну нестійкість [10]. Крім того, наведені тернарні фази одержувались різними способами авторами даної роботи.

З огляду на сказане виходить, що лише на основі літературних даних із застосуванням методу сингулярної тріангуляції встановити фазові поля системи Ti—Ti—S неможливо. Більше того, за літературними даними навіть важко оцінити кількість квазібінарних чи частково квазібінарних, а також квазітернарних систем. На рис. 1 схематично наведено можливі квазібінарні перерізи досліджуваної системи, а оскільки кількість сульфідів титану в діапазоні складів $\text{Ti}_6\text{S—Ti}_2\text{S}$ та TiS—TiS_2 точно не встановлена, до цих ділянок системи Ti—S від відповідних бінарних та потрійних сполук зображено заштриховані фазові області. У даному випадку враховувались лише термічно стабільні фази та з відомою кристалічною структурою.

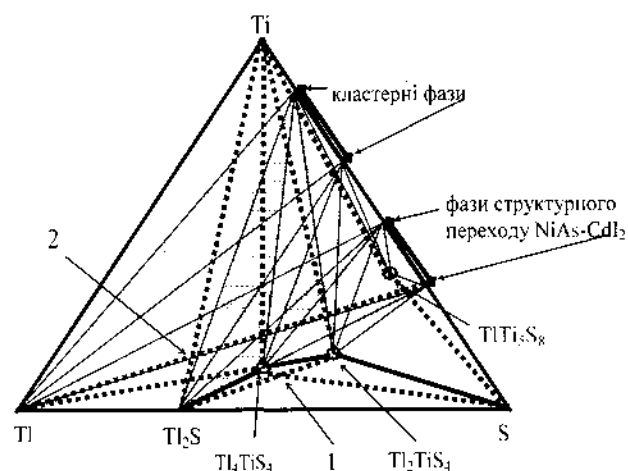


Рис. 1. Можливі квазібінарні перерізи системи Ti—Ti—S .

Як бачимо з рис. 1, незважаючи на обмеженість літературних даних, згідно з правилами сингулярної тріангуляції [11], встановлено квазібі-

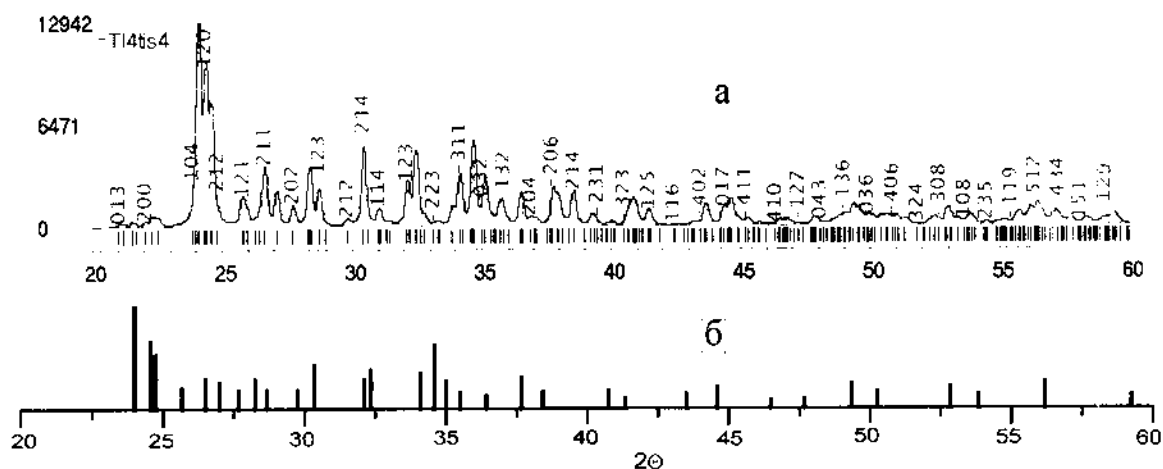


Рис. 2. Штрих-діаграма Tl_4TiS_4 (а) за літературними даними та Tl_4TiS_5 (б) за експериментальними даними.

нарість трьох перерізів, що не перетинаються з іншими: $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Tl}_4\text{TiS}_4$, $\text{Tl}_4\text{TiS}_4-\text{Tl}_2\text{TiS}_4$ та $\text{Tl}_2\text{TiS}_4-\text{S}$ (суцільні лінії на рис. 1). Крім цього, видно, що для встановлення квазібінарності ще одного перерізу — $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{TiS}_4$ або $\text{Tl}_4\text{TiS}_4-\text{S}$ — необхідно здійснити синтез та фазовий аналіз зрізів складу Tl_4TiS_5 , що лежить на перетині цих перерізів (рис. 1, т. 1). Водночас для встановлення характеру фізико-хімічної взаємодії з боку бінарної системи $\text{Ti}-\text{S}$ необхідне уточнення фазових рівноваг у самій бінарній системі.

З огляду на сказане, метою даної роботи було встановлення фазових рівноваг у талієвому куті системи $\text{Ti}-\text{TiS}_2$. Для цього на перерізі систем $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Ti}$ та $\text{Ti}-\text{TiS}_2$ була вибрана експериментальна точка складу Tl_4TiS_2 . Перерізи вибиралися таким чином, щоб вони перетинали всю потрібну систему і якнайбільше можливих квазібінарних перерізів.

Синтез проводили з елементарних високочистих компонентів (талій марки ТІ-000 (0.99997), сірка ос.ч. 16-3, титан йодидний (0.99998)). Елементарні вихідні компоненти додатково очищали. Розраховану кількість вихідних компонентів зважували, завантажували у кварцеві ампули, вакуумували до 0.13 Па і запаювали. Синтез здійснювали в електричній печі опору за модифікованою методикою синтезу Tl_4TiS_4 [12]. Відмінність умов синтезу полягала у збільшенні максимальної температури синтезу до 1173 ± 5 К.

Одержані зрізи досліджували методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) на приладі ДРОН-4, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Співставлення результату РФА зрізів складу (1) Tl_4TiS_5 (рис. 2, а) з розрахованою на основі літературних даних (за допомогою прикладної програми Powder Cell 2.2) дифрактограмою Tl_4TiS_4 (рис. 2, б) показало, що для досліджуваного зрізу характерна система ліній Tl_4TiS_4 . Незначний фон базової лінії, скоріш за все, викликаний наявністю сірки. Отже, квазібінарним є переріз $\text{S}-\text{Tl}_4\text{TiS}_4$, а не $\text{Tl}_2\text{TiS}_4-\text{Tl}_2\text{S}$.

Щодо зрізів складу (2) Tl_4TiS_2 , що лежить на перерізі $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Ti}$, TiS_2-Ti , то візуальне спостереження показало на вміст двох різних частин: "неметалічної" і "металічної" (з типовим блиском). Детальний аналіз дифрактограм сплавів показав схожість рефлексів Tl_4TiS_2 до Tl_4TiS_4 , а не

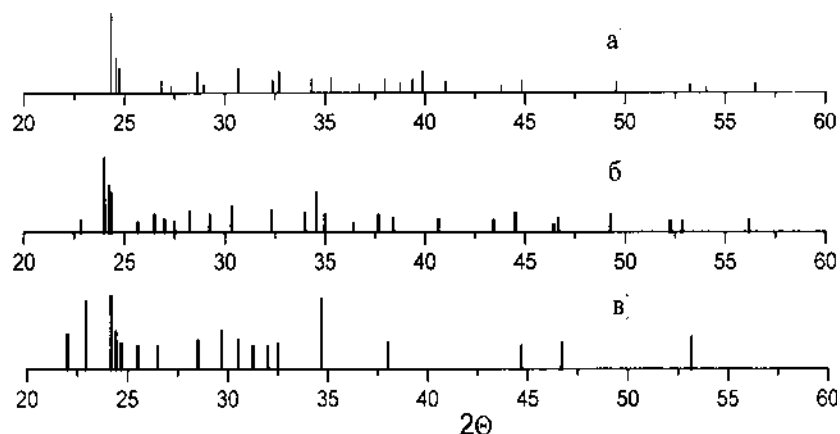


Рис. 3. Штрих-діаграма сплаву складу Tl_4TiS_2 , одержаного з елементарних компонентів (а), з Tl_2S і Ti (б) та з TiS_2 і Ti (в).

А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, А.Н. Чернега

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ДИМЕРНОГО АДДУКТА АЦЕТАТА МЕДИ (II) С ПИРИДИНОМ

Выполнен рентгеноструктурный анализ аддукта ацетата меди (II) с пиридином состава $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$. Кристаллографические данные: $a=19.543(2)$, $b=13.054(3)$, $c=8.601(4)$ Å. Пр.гр. $Pbca$, $Z=8$ (2897 отражений, $R=0.040$, $R_w=0.045$). Координационное соединение содержит centrosимметричные димеры, построенные по типу "китайского фонарика", в котором карбоксилат-анионы выполняют бидентатно-мостиковую функцию и связывают катионы меди, расположенные на расстоянии 2.637 Å. Аксиальные позиции заняты атомами азота молекул пиридина (длина связи Cu–N 2.192 Å).

Димерные карбоксилаты меди (II) являются классическими объектами современной координационной химии и довольно подробно исследованы методами магнетохимии [1, 2], спектроскопии ЭПР [3–5] и рентгеноструктурного анализа [6]. В литературе описана молекулярная и кристаллическая структура более 120 димерных карбоксилатов меди (II), однако структура аддукта $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с пиридином до настоящего времени не изучена. Ранее [7] было установлено, что, в зависимости от условий синтеза, возможно образование как мономерных, так и димерных аддуктов ацетата меди с пиридином и пиколином. Результаты исследования равновесия



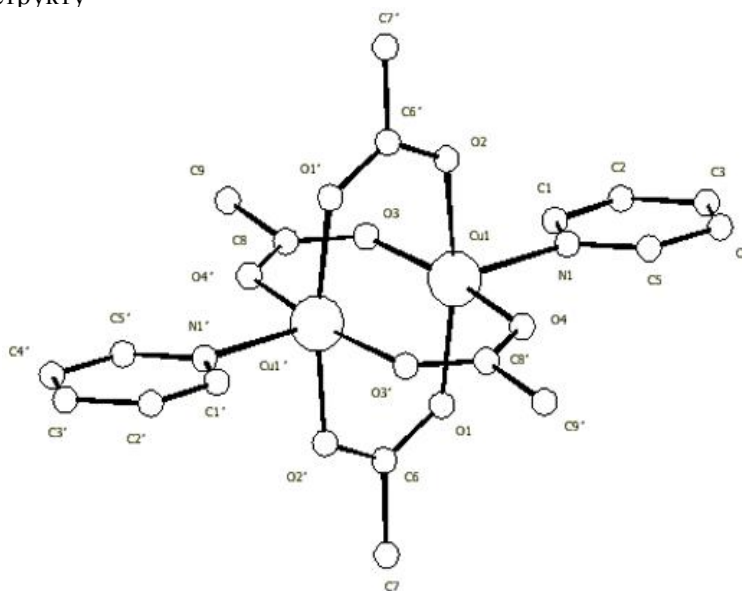
свидетельствуют о том, что оно сильно смещено в сторону образования димера ($K=1.2 \cdot 10^{-2}$) [8].

Нами выполнен прямой рентгеноструктурный анализ кристаллической и молекулярной структуры аддукта $[\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{Py}]_2$ (I). Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения I с линейными размерами $0.31 \times 0.34 \times 0.38$ мм, выращенного перекристаллизацией из метанола с добавлением небольшого количества пиридина, проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda=1.54178$ Å, отношение скоростей сканирования $2\theta/\omega = 1.2$, $\theta_{\text{макс}}=65^\circ$, сегмент сферы $0 \leq h \leq 23$, $0 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 8$). Всего было собрано 2897 отражений, из которых 2081 являются симметрично независимыми ($R_{\text{int}} = 0.03$). Кристаллы орторомбической сингонии, $a = 19.543(2)$, $b = 13.054(3)$, $c = 8.601(4)$ Å, $V = 2194(1)$ Å³, $M_r = 260.73$; $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1.58$ г/см³; $\mu = 2.75$ см⁻¹, $F(000) = 1059.6$; пространственная группа $Pbca$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наи-

меньших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [9]. В уточнении использовано 1428 отражений с $I > 3\sigma(I)$ (136 уточняемых параметров). При уточнении использована весовая схема Чебышева с тремя параметрами: 2.81; 0.788; 2.28 [10]. Окончательные значения факторов расхожимости: $R=0.040$ и $R_w=0.045$, $\text{GOF}=1.116$. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет 0.42 и -0.55 e/Å³. Учет поглощения в кристалле выполнен с помощью метода азимутального сканирования [11]. Полный набор рентгеноструктурных данных задепонирован в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 298791).

Общий вид молекулы комплекса представлен на рисунке, наиболее важные длины связей и валентные углы приведены в таблице.

Кристаллическая структура соединения I по-



Молекулярная структура аддукта ацетата меди (II) с пиридином. Атомы водорода для простоты не приведены.

Основные длины связей (*d*) и валентные углы (ω)

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
Cu(1)–Cu(1)	2.6371(9)	Cu(1)–Cu(1)–O(1)	82.60(8)
Cu(1)–O(1)	1.963(2)	Cu(1)–Cu(1)–O(2)	85.18(7)
Cu(1)–O(2)	1.973(2)	O(1)–Cu(1)–O(2)	167.77(9)
Cu(1)–O(3)	1.973(2)	Cu(1)–Cu(1)–O(3)	83.46(7)
Cu(1)–O(4)	1.975(2)	O(1)–Cu(1)–O(3)	90.30(11)
Cu(1)–N(1)	2.192(2)	O(2)–Cu(1)–O(3)	88.65(11)
O(1)–C(6)	1.250(4)	Cu(1)–Cu(1)–O(4)	84.67(7)
O(2)–C(6)	1.253(4)	O(1)–Cu(1)–O(4)	89.17(11)
O(3)–C(8)	1.251(4)	O(2)–Cu(1)–O(4)	89.3 (1)
O(4)–C(8)	1.252(4)	O(3)–Cu(1)–O(4)	168.09(9)
N(1)–C(1)	1.350(4)	Cu(1)–Cu(1)–N(1)	178.29(7)
N(1)–C(5)	1.334(4)	O(1)–Cu(1)–N(1)	96.3 (1)
C(1)–C(2)	1.365(5)	O(2)–Cu(1)–N(1)	95.96(9)
C(2)–C(3)	1.405(7)	O(3)–Cu(1)–N(1)	95.28(9)
C(3)–C(4)	1.384(8)	O(4)–Cu(1)–N(1)	96.6 (1)
C(4)–C(5)	1.375(6)	Cu(1)–O(1)–C(6)	125.5 (2)
C(6)–C(7)	1.506(4)	Cu(1)–O(2)–C(6)	121.85(19)
C(8)–C(9)	1.506(4)	Cu(1)–O(3)–C(8)	123.7 (2)
		Cu(1)–O(4)–C(8)	122.14(19)
		Cu(1)–N(1)–C(1)	119.9 (2)
		Cu(1)–N(1)–C(5)	122.2 (2)

строена из дискретных centrosимметричных димеров, имеющих геометрию "китайского фонарика". Катионы меди связаны четырьмя мостиковыми ацетат-анионами, симметрично координированными по типу *c*-2-*c* [12]. Расстояние медь...медь равно 2.637 Å и лежит в диапазоне 2.603—2.886 Å, типичном для димерных аддуктов ацетата меди с хромофором CuO₄N [6]. Геометрия координационного полиэдра соответствует тетрагональной пирамиде, основание которой образовано четырьмя карбоксильными атомами кислорода, а вершина занята атомом азота молекулы пиридина. Катионы меди (II) отклоняются от базальной плоскости на 0.207 Å в сторону атома азота. Расстояние Cu(1)–N(1) равно 2.192 Å и несколько больше расстояний Cu(1)–O (1.963—1.975 Å), что позволяет отнести координацию меди к типу [4+1] [13]. Длины связей и валентные углы в пределах ацетат-анионов и молекулы пиридина близки к обычным значениям [14, 15].

Таврический национальный университет
им. В.И. Вернадского, Симферополь
Институт органической химии НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Виконано прямий рентгеноструктурний аналіз адукту ацетату купруму (II) з піридином складу [Cu₂(μ-CH₃COO)₄(C₅H₅N)₂]. Кристаллографічні дані: *a*=19.543(2), *b*=13.054(3), *c*=8.601(4) Å. Пр.гр. *Pbca*, *Z*=8 (2897 відбитків, *R*=0.040, *R_w*=0.045). Координаційна сполука містить centrosиметричні димери, побудовані за типом "китайського ліхтарика", у якому карбоксилат-аніони виконують бідентатно-місткову функцію і зв'язують катіони купруму, розташовані на відстані 2.637 Å. Аксиальні позиції зайняті атомами нітрогену молекул піридину (довжина зв'язку Cu–N 2.192 Å).

SUMMARY. The X-ray analysis of the copper (II) acetate and pyridine adduct [Cu₂(μ-CH₃COO)₄(C₅H₅N)₂] had been carried out. Cell parameters *a*=19.543(2), *b*=13.054(3), *c*=8.601(4) Å. Space group *Pbca*, *Z*=8 (2897 reflexes, *R*=0.040, *R_w*=0.045). Coordination compound consist of the symmetric dimers that are built as a "lantern". Carboxylic anions are bicoordinated and connects copper cations that are displaced at 2.637 Å. Nitrogen atoms of pyridine molecules taken up an axial positions (Cu–N 2.192 Å).

1. Карлин Р. Магнетохимия. -М.: Мир, 1989.
2. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. -СПб.: Наука, 1994.
3. Ракитин Ю.В., Минин В.В., Ларин Г.М. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
4. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. -М.: Наука, 1988.
5. Smith T.D., Pilbrow J.R. // Coord. Chem. Rev. -1974. -13, № 2/3. -P. 173—278.
6. Sundberg M.R., Uggle R., Melnik M. // Polyhedron. -1996. -15, № 7. -P. 1157—1163.
7. Szpakowska M., Uriska I. // Thermochim. Acta. -1987. -117, № 15. -P. 59—72.
8. Abuhijleh A.L., Ahmed I.Y. // Polyhedron. -1991. -10, № 8. -P. 793—797.
9. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS. Issue 10. -Chem. Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford, 1996.
10. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Acta crystallogr. (A). -1979. -35. -P. 673—698.
11. North A.C.T., Phillips D.C., Scott F., Mathews F.S. // Ibid. -1968. -24. -P. 351—355.
12. Порай-Кошиц М.А. Журн. структур. химии. -1980. -21. -№ 3. -С. 146—180.
13. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. -М.: Мир, 1988. -Т. 3. -С. 249.
14. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. -1987. -№ 12. -P. S1—S19.
15. Orpen A.G., Brammer L., Allen F.H. et al. // Ibid. -1989. -№ 12. -P. S1—S83.

Поступила 14.12.2005

ВЗАЄМОДІЯ ТЕЛУРОВМІСНИХ ТІЄНО[3,2-*e*][1,3]ТІАЗОЛО[3,2-*a*]-ПІРИМІДИН-11-ІЙ ГАЛОГЕНІДІВ З *O*-НУКЛЕОФІЛАМИ

Вдосконалено методику одержання телуровмісних тієно[3,2-*e*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]-піримідин-11-ій галогенідів. Встановлено, що взаємодія цих солей з такими *O*-нуклеофільними реагентами, як ацетат, карбонат, гідрооксид та метилат натрію, селективно приводить до єдиного продукту лужного гідролізу — (тієно[2,3-*d*]піримідин-1-іл)-3-тіо-1-пропан-телуратної (IV) кислоти.

Раніше [1] досліджено електрофільну гетероциклізацію ненасичених похідних 4-*N*-фенілзаміщених тіотієно[2,3-*d*]піримідинів (I) під дією тетрагалогенідів телуру та селену й було відмічено, що тетрагалогеніди телуру є слабкими електрофільними реагентами і у випадку тетрахлориду телуру реакція в описаних умовах експерименту взагалі не проходить. Нами було змінено умови циклізації, зокрема збільшено концентрацію вихідних речовин; збільшено час нагрівання реакційної суміші; тетрагалогеніди телуру брались у реакцію в надлишку. В результаті було отримано з високими виходами продукти циклізації (II а,б) як при тетраброміді телуру, так і тетрахлориді телуру:

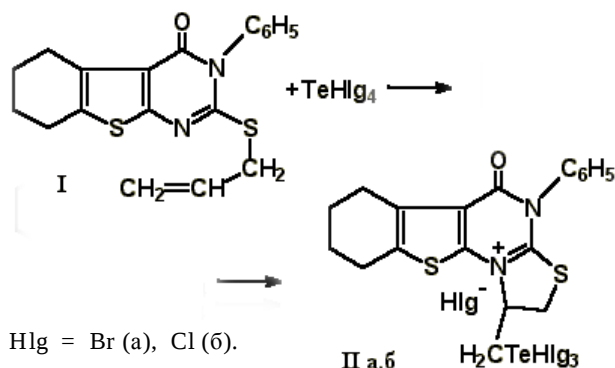


Схема 1.

Реакцію проводили шляхом нагрівання до 70—80 °С в льодяній оцтовій кислоті при постійному перемішуванні реакційної суміші протягом 2 год; концентрація алілового етеру I становила 4 % (в роботі [1] ~1.4 %), надлишок тетрагалогенідів телуру — 20 %. Слід відзначити, що температура топлення виділеної нами сполуки II б виявилась вищою за описану, а спектральні ха-

рактеристики були ідентичні даним, приведеним у роботі [1]. Так, в ІЧ-спектрах сполук II а,б відмічено сильну смугу поглинання карбонільної групи при 1700 см⁻¹ (що узгоджується як з даними роботи [1], так і з даними [2] для аналогічних солеподібних систем), смуги поглинання при 1640 см⁻¹ (C=+N<) та при 890 см⁻¹ (C—Te), які підтверджують виникнення позитивного заряду на атомі нітрогену з утворенням поліциклічної ангулярної конденсованої системи II. В спектрах ЯМР ¹H сполук II а,б спостерігається картина спінових взаємодій у системі A₂BX₂, а саме: мультиплет метинового протону тіазолінієвого циклу при 5.92 м.ч. (для II а) та при 5.97 м.ч. (II б), мультиплети циклічних метиленових протонів в області 3.77—4.17 м.ч. та екзоциклічної метиленової групи при 4.19—4.48 м.ч., що також підтверджує замикання тіазолінієвого циклу.

Для підтвердження будови солей II а,б нами було досліджено їх хімічні властивості, зокрема взаємодію конденсованої системи II з *O*-нуклеофільними реагентами (схема 2).

Було відмічено, що при дії таких нуклеофільних реагентів, як водні розчини CH₃COONa, Na₂CO₃, водний та спиртовий розчини NaOH, CH₃ONa, відбувається утворення одного і того ж продукту лужного гідролізу (схема 2), якому на підставі даних елементного аналізу, якісних проб

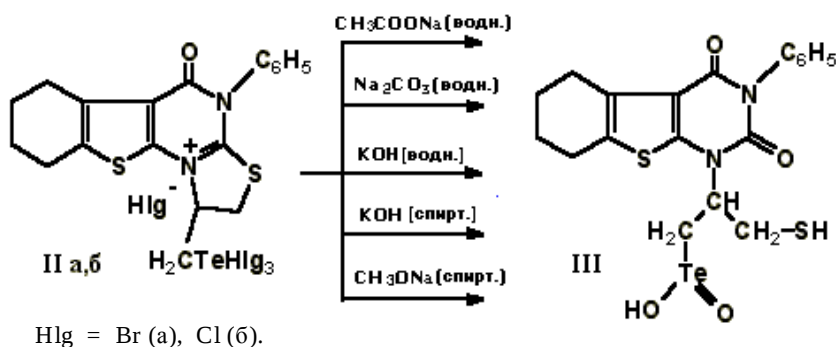


Схема 2.

на вміст телуру, $T_{\text{топл}}$, R_f спектрів ПМР та ІЧ була приписана структура III.

Так, в ІЧ-спектрі сполуки III спостерігається сильна смуга поглинання карбонільної групи при 1680 см^{-1} та широка смуга поглинання гідроксильної групи при 3450 см^{-1} , що підтверджує утворення телуратної (IV) кислоти III. В спектрі ПМР сполуки III, крім сигналів протонів циклогексанового і фенільного кілець, проявляється мультиплет при 5.31 м.ч. (відповідає протону метиновій групі), а протони метиленових груп спостерігаються у вигляді мультиплетів в області 3.42—4.21 м.ч.; кислотний протон групи TeO_2H проявляється в області сигналів ароматичних протонів.

У відповідності до літературних даних [2] та враховуючи той факт, що найбільший позитивний заряд міститься на вузловому атомі карбону в другому положенні тієнопіримідинової системи, можна запропонувати наступну схему взаємодії телуровмісних тіазолотієнопіримідинів II з *O*-нуклеофільними реагентами:

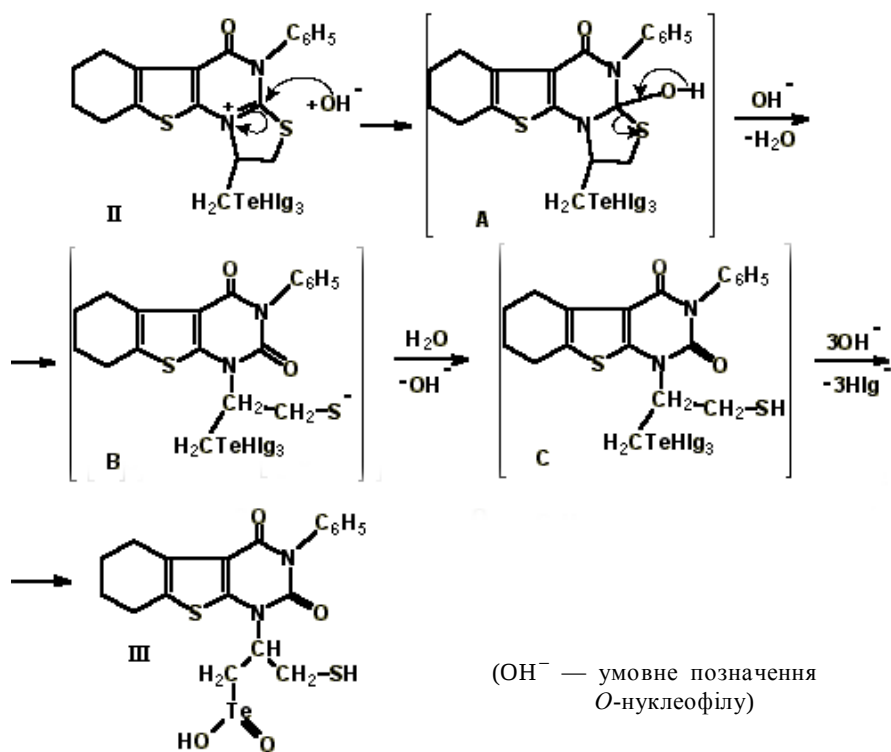


Схема 3.

На першому етапі відбувається нуклеофільна атака гідроксид-йоном вузлового атома карбону тієнопіримідинової системи, в результаті чого утворюється метаоснова (A). При подальшій дії нуклеофілу проходить депротонування гідроксигру-

пи з утворенням зв'язку C=O та розривом тіазолінового циклу до сульфід-аніону (B) — останній стабілізується за рахунок утворення меркаптогрупи і на завершальній стадії відбувається гідроліз з утворенням кінцевої телуратної (IV) кислоти III.

Таким чином, нами встановлено, що взаємодія телуровмісних тіазоліотієнопіримідинів II з *O*-нуклеофільними реагентами приводить до селективного утворення єдиного продукту III, незалежно від природи *O*-нуклеофілу. Високий вихід продукту гідролізу III дає можливість використання даного типу реакцій для препаративного одержання телуровмісних функціональних похідних тієнопіримідинів.

Сpektри ПМР зняті на приладі Varian VXR-300 (300 МГц) в ДМСО- D_6 з внутрішнім стандартом ТМС.

*1-Тригалогенотелурометил-5-оксо-4-феніл-1,2,4,5,6,7,8,9-октагідро-бензо[4,5]тієно[3,2-*e*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]піримідин-11-ий галогеніди (II а,б).*

0.004 Моль (1.42 г) 2-алітїо-3-феніл-4-оксо-5,6,7,8-тетрагідро-бензо[*b*]тієно[2,3-*d*]піримідину (I) розчиняли при нагріванні в 35 мл льодяної оцтової кислоти. При невеликому нагріванні і перемішуванні до розчину сполуки I прикапували розчин 0.0048 моль (0.77 г) діоксиду телуру в 0.03 моль бромоводневої (хлороводневої) кислоти. Реакційну суміш перемішували на протязі 2 год при 80 °С. Отриманий осад відфільтровували, промивали діетиловим етером, сушили при кімнатній температурі.

*1-Трибромотелурометил-5-оксо-4-феніл-1,2,4,5,6,7,8,9-октагідробензо[4,5]тієно[3,2-*e*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]піримідин-11-ий бромід (II а).* $T_{\text{топл}}$ 258 °С, вихід 2.66 г (83 %). R_f 0.81 (етанол : оцтова кислота = 2:1). Спектр ПМР в ДМСО- D_6 (δ , м.д., J, Гц): 1.81, 2.88 2 м (8H, $(\text{CH}_2)_4$); 4.18 м (2H, CH_2Te); 4.29, 4.42 2м (2H, SCH_2); 5.97 м (1H, CH); 7.52–7.78 м (5H, C_6H_5).

Знайдено, %: N 3.32. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Br}_4\text{N}_2\text{OS}_2\text{Te}$. Вираховано, %: N 3.50.

*1-Трихлоротелурометил-5-оксо-4-феніл-1,2,4,5,6,7,8,9-октагідробензо[4,5]тієно[3,2-*e*][1,3]тіазоло-*

ло[3,2-а]піримідин-11-ий хлорид (II б). $T_{\text{розкл}}$ 240 °С, вихід 2.10 г (84 %). R_f 0.71 (етанол : оцтова кислота = 2:1). Спектр ПМР в ДМСО- D_6 (δ , м.д., J, Гц): 1.81, 2.88 2 м (8H, (CH₂)₄); 3.79 м (2H, CH₂Te); 4.17, 4.52 2м (2H, SCH₂); 5.92 м (1H, CH); 7.57—7.76 м (5H, C₆H₅).

Знайдено, %: N 4.30. C₁₉H₁₈Cl₄N₂OS₂Te. Вираховано, %: N 4.49.

2-(4-Оксо-3-феніл-1,2,3,4,5,6,7,8-октагідробензо[4,5]тієно[2,3-*d*]піримідин-1-іл)-3-меркапто-1-пропантелуратна (IV) кислота (III).

А. 0.001 Моль 1-тригалогенотелурометил-5-оксо-4-феніл-1,2,4,5,6,7,8,9-октагідробензо[4,5]тієно[3,2-*e*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]піримідин-11-ий галогеніду (II) розчиняли в 15 мл ДМСО. Ацетат натрію (0.005 моль) розчиняли в 1.5 мл води. При постійному перемішуванні порціями додавали розчин карбонату натрію до розчину тригалогенотелурометилтіазолотієнопіримідиній галогеніду (II). Реакційну суміш перемішували на протязі 30 хв при кімнатній температурі. Отриманий осад відфільтровували, промивали теплою водою.

Б. 0.001 Моль 1-тригалогенотелурометил-5-оксо-4-феніл-1,2,4,5,6,7,8,9-октагідробензо[4,5]тієно[3,2-*e*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]піримідин-11-ий галогеніду (II) розчиняли в 15 мл ДМСО. Карбонат натрію (0.005 моль) розчиняли в 9 мл води. Порціями при постійному перемішуванні додавали розчин карбонату натрію до розчину сполуки II. Реакційну суміш перемішували на протязі 30 хв при кімнатній температурі. Для нейтралізації надлишку карбонату натрію додавали 5 мл 10 %-го розчину оцтової кислоти. Отриманий осад відфільтровували, промивали теплою водою.

В. 0.001 Моль 1-тригалогенотелурометил-5-оксо-4-феніл-1,2,4,5,6,7,8,9-октагідробензо[4,5]тієно[3,2-*e*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]піримідин-11-ий галогеніду (II) розчиняли в 15 мл ДМСО. Гідроксид калію (0.004 моль) розчиняли в 5 мл води. При перемішуванні додавали порціями розчин гідроксиду калію до розчину тригалогенотелурометилтіазолотієнопіримідиній галогеніду (II). Реакційну суміш перемішували на протязі 30 хв при кімнатній температурі. Отриманий осад відфільтровували, промивали теплою водою.

Г. 0.001 Моль 1-тригалогенотелурометил-5-оксо-4-феніл-1,2,4,5,6,7,8,9-октагідробензо[4,5]тієно-

[3,2-*e*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]піримідин-11-ий галогеніду (II) розчиняли в 15 мл ДМСО. Гідроксид калію (0.004 моль) розчиняли в 6 мл етанолу. При постійному перемішуванні порціями додавали розчин гідроксиду калію до розчину тригалогенотелурометилтіазолотієнопіримідиній галогеніду (II). Реакційну суміш перемішували на протязі 30 хв при кімнатній температурі. Отриманий осад відфільтровували, промивали теплою водою.

Д. 0.001 Моль 1-тригалогенотелурометил-5-оксо-4-феніл-1,2,4,5,6,7,8,9-октагідробензо[4,5]тієно[3,2-*e*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]піримідин-11-ий галогеніду (II) розчиняли в 15 мл ДМСО. При перемішуванні порціями додавали 5 мл 5 %-го розчину метилату натрію в метанолі до розчину тригалогенотелурометилтіазолотієнопіримідиній галогеніду (II). Реакційну суміш перемішували на протязі 30 хв при кімнатній температурі. Отриманий осад відфільтровували, промивали метанолом.

Вихід за методами: А — 0.40 г (76 %); Б — 0.42 г (79 %); В — 0.41 г (77 %); Г — 0.38 г (72 %); Д — 0.43 г (81 %); $T_{\text{розкл}}$ 219 °С. R_f 0.77 (етанол : діетиловий етер : гексан = 2:1:2).

Знайдено, %: N 5.06. C₁₉H₂₀N₂O₄S₂Te. Вираховано, %: N 5.27.

РЕЗЮМЕ. Усовершенствована методика получения теллуросодержащих тиено[3,2-*e*][1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин-11-ий галогенидов. Установлено, что взаимодействие этих солей с такими *O*-нуклеофильными реагентами, как ацетат, карбонат и метилат натрия, селективно приводит к образованию одного и того же продукта щелочного гидролиза — (тиено[2,3-*d*]пиридин-1-ил)-3-тио-1-пропантеллуристой кислоты.

SUMMARY. The technique of receiving of tellurium-containing thieno[3,2-*e*][1,3]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-11-ium halogenides has been established. It was determined, that interaction of these salts with such *O*-nucleophile reagents as sodium acetate, carbonate and methylate, selectively leads to formation of single products of alkaline hydrolyze — (thieno[2,3-*d*]pyrimidin-1-yl)-3-thio-1-propantelluric (IV) acid.

1. Хрипак С.М., Якубец В.И., Лендел В.Г. и др. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 1. -С. 128—132.
2. Хрипак С.М., Якубец В.И., Мигалина Ю.В. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -1989. -№ 3. -С. 413—418.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРИДОВ МОЛИБДЕНА СТАЛЕЙ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Определено, что основная масса нитридов молибдена, которые образуются в сталях, представляют собой Mo_2N . С помощью кинетических методов исследований установлено, что в реакциях с растворами HNO_3 степень превращения таких нитридов приблизительно в 25 раз больше, чем нитридов молибдена, синтезированных из простых веществ, а удельная скорость реакции на единице поверхности нитридов больше в 1.8—2.5 раза. Энергия активации реакции нитридов составляет, соответственно, 41 и 69 кДж·моль⁻¹.

В химическом машиностроении при изготовлении установок, работающих в высокоагрессивных средах, часто применяют легированные стали с молибденом и азотом [1]. Специфические условия зарождения и формирования нитридов молибдена в таких сталях оказывают значительное влияние на их физико-химические свойства. По сравнению с синтетическими нитридами, нитриды в сталях получают целый ряд искажений кристаллической структуры и химического состава [2, 3].

Цель настоящего исследования — определение сравнительной устойчивости нитридов молибдена, выделенных из сталей и полученных азотированием молибдена в среде NH_3 , к действию азотной кислоты.

Высокая дисперсность нитридных частиц не позволила определить их свойства непосредственно в сталях. Исследовали нитриды, выделенные из сталей электрохимическим методом, при потенциостатическом режиме электролиза ($E = -0.35$ В), в 15 %-м растворе NaCl и 2.5 %-м растворе $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ позволившем растворить металлическую основу стали и изолировать нитриды молибдена [4]. Анализировали нитриды, выделенные из сталей, содержащих 5.72 % Мо, после 6 ч азотирования при 600 °С. В составе нитридов, кроме молибдена, содержалось 7.4 % N и 0.57 % Fe ($\text{Mo}_{1.79}\text{Fe}_{0.02}\text{N}$). Синтетические нитриды получили после азотирования порошкообразного Мо в среде NH_3 в течение 20 ч при 1100 °С. В составе синтетических нитридов содержалось 6.7 % N.

Нитриды аттестованы методом рентгенофа-

зового анализа на установке ДРОН-3 [5]. На рис. 1 представлена рентгенограмма нитридов, выделенных из сталей, и штрихдиаграмма синтетических нитридов [6]. В табл. 1 приведена расшифровка рентгенограммы. Как следует из этих данных, основная масса выделенных нитридов представляет собой Mo_2N (на рентгенограмме присутствуют все его 10 дифракционных максимумов). Несколько максимумов ($d = 2.82, 2.49, 1.86$ и 1.22 Å) принадлежат моонитриду молибдена.

Особенности взаимодействия нитридов с HNO_3 установили в процессе кинетических исследований в 3.0 М и 5.0 М растворах HNO_3 при 343 и 363 К. Для этого в мерные колбы емкостью 100 мл помещали по 0.05 г нитридов, приливали по 50 мл HNO_3 , нагретой до температуры эксперимента, перемешивали и помещали в термостат. Продолжительность каждого опыта — 10, 20, 30, 60, 120 и 180 мин. После достижения заданного времени содержимое колбы охлаждали, доводили раствор водой до 100 мл и в аликвотных частях фотоколориметрическим методом [7] определяли количество молибдена, вступившего в реакцию с HNO_3 (перешедшего в раствор).

Форму состояния молибдена в растворе (MoO_4^{2-}) определили по оранжево-красной окраске $[\text{MoO}(\text{CNS})_5]^{2-}$, образующейся при восстановлении Mo^{+6} до Mo^{+5} действием Sn^{2+} в присутствии CNS^- [8]. Это позволило представить стехиометрию реакции в следующем виде:

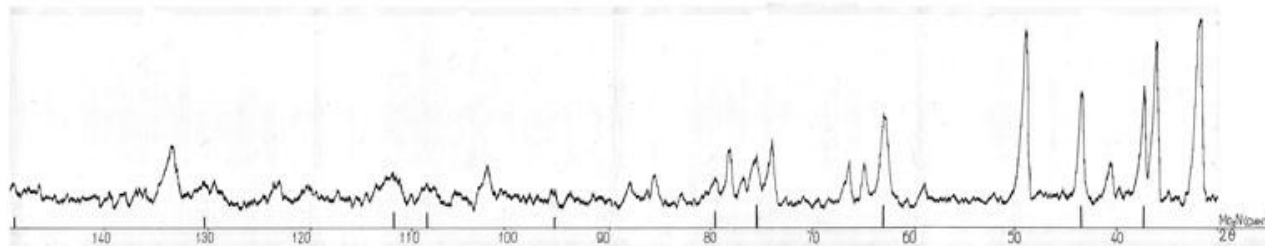
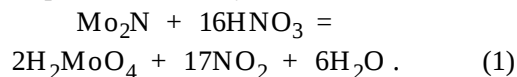


Рис. 1. Рентгенограмма нитридов, выделенных из сталей.

Т а б л и ц а 1

Экспериментально найденные значения углов рентгеновского излучения (θ), рассчитанные межплоскостные расстояния (d) и относительная интенсивность дифракционных максимумов (I/I_1) выделенных и синтетических нитридов молибдена

Выделенные нитриды			Синтетические нитриды [5, 6]			
			Mo ₂ N		MoN	
2θ	$d, \text{\AA}$	I/I_1	$d, \text{\AA}$	I/I_1	$d, \text{\AA}$	I/I_1
31.9	2.81	100			2.82	65
36.3	2.47	70			2.49	90
37.4	2.45	46	2.406	100		
40.6	2.22	14				
43.5	2.08	41	2.084	100	1.98	40
49.0	1.86	90			1.86	90
58.0	1.57	7			1.78	40
63.2	1.47	37				
65.2	1.47	12	1.474	100		
66.7	1.40	15				
74.2	1.29	27			1.40	95
75.8	1.25	19	1.266	100	1.28	90
77.0	1.24	10			1.24	65
78.3	1.22	20			1.22	100
79.7	1.20	7	1.203	75		
83.0	1.16	5				
85.6	1.13	12				
88.1	1.11	9				
102.1	0.991	16	1.042	50		
111.5	0.993	13	0.956	75		
123.1	0.877	10	0.932	75		
123.7	0.874	9	0.851	50		
133.4	0.839	22	0.802	50		

Об образовании NO₂ судили по красно-бурому цвету выделяющегося газа.

Первичную оценку скорости реакции взаимодействия нитридов молибдена с HNO₃ получили в виде зависимости степени превращения α от времени τ , мин:

$$\alpha = C'_{\text{Mo}}/C^0_{\text{Mo}}, \quad (2)$$

где C'_{Mo} — количество молибдена, вступившего в реакцию, %; C^0_{Mo} — количество молибдена в нитриде, %.

Это дало возможность при выбранной степени превращения путем графического дифференцирования определить время (τ'_i , мин), за которое вступают в реакции части атомной массы нитрида молибдена. Поскольку эти величины имеют

смысл скоростей реакций, они были применены в расчетах вместо констант скоростей гетерогенных реакций. На рис. 2 приведены графики первичной оценки скорости реакций в зависимости от концентрации HNO₃ и температуры.

Меньшая химическая активность синтетических нитридов (приблизительно в 25 раз меньшая величина α) связана с целым рядом причин — более высокой температурой их образования (~1100 °C) по сравнению с температурой образования нитридов в сталях (580—600 °C), более упорядоченной кристаллической решеткой, отсутствием примесей и, конечно, с тем, что образовались они не в твердом растворе железа, а в газообразном NH₃. Все это привело к тому, что размеры частиц синтетических нитридов оказались значительно больше частиц нитридов в стали. Оп-

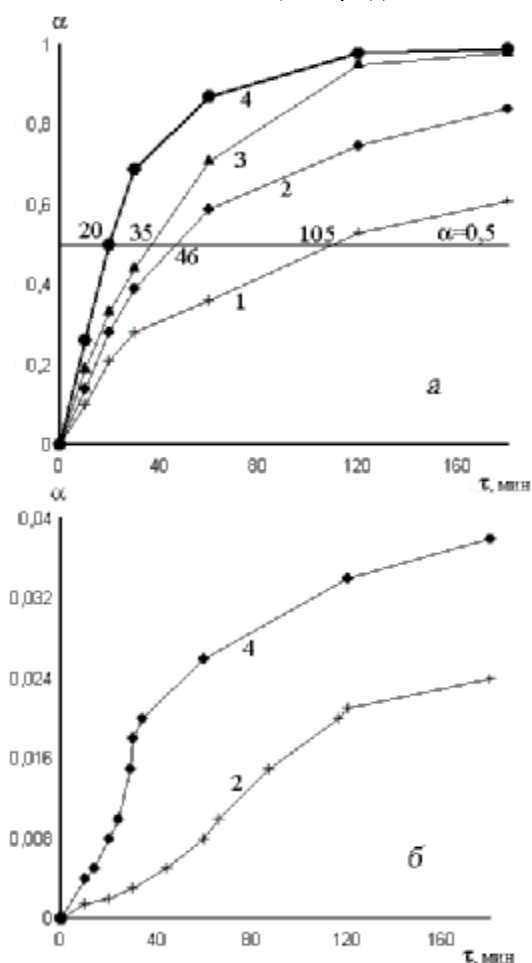


Рис. 2. Зависимость степени превращения α от продолжительности реакции τ нитридов молибдена, изолированных из сталей (а), и синтетических нитридов (б) с HNO₃: 1 — C_{HNO₃} = 3.0 М, 343 К; 2 — C_{HNO₃} = 5.0 М, 343 К; 3 — C_{HNO₃} = 3.0 М, 363 К; 4 — C_{HNO₃} = 5.0 М, 363 К.

ределенная методом полимолекулярной адсорбции азота (метод БЭТ) величина удельной поверхности нитридов ($S_{уд}$) оказалась у нитридов, изолированных из сталей, равной 17.1, а у синтетических нитридов — $0.57 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Сигмовидная форма кривых на рис. 2, б свидетельствует о том, что на кинетику реакций синтетических нитридов процесс образования реакционной поверхности раздела оказывает большее влияние (меньше начальная скорость взаимодействия), чем на кинетику взаимодействия нитридов, выделенных из сталей. Такая форма кривых вообще характерна для многих гетерогенных процессов.

Для исключения влияния гранулометрического состава при определении скорости реакций была применена более показательная характеристика — удельная скорость реакции на единице поверхности раздела $V_{уд}$, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Ее рассчитали с помощью приведенной безразмерной величины τ^* , равной отношению времени прохождения части реакции τ' ко времени, необходимому для достижения определенной степени превращения τ^0 :

$$\tau^* = \tau' / \tau^0. \quad (3)$$

В соответствии с теорией [9] зависимость τ^* от α описывается следующим выражением:

$$\tau^* = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}. \quad (4)$$

Степень превращения могла соответствовать как полному завершению реакции, при котором $\alpha=1$, так и вступлению в реакцию, например, 50 % Мо нитрида; в этом случае $\alpha=0.5$. Необходимо только было выбрать такие значения α , при которых достигались τ'_i всех реакций, происходящих при различных C и T . По сути дела, выбранное значение α , играя роль нормировочного множителя или масштабного коэффициента, позволило выразить время в безразмерных единицах для различных вариантов прохождения реакций. Пример выбора такой степени превращения показан на рис. 2, а. Горизонтальная линия, пересекая кривые $\alpha(\tau)$, дает координаты соответствующих τ'_i при $\alpha=0.5$ для каждого варианта условий реакций (1 — 105, 2 — 46, 3 — 35 и 4 — 20 мин).

Величины τ^* и $S_{уд}$ позволили [9] определить удельную скорость реакции на единице поверхности нитри-

дов молибдена:

$$V_{уд} = 3(\tau^* / \tau') \cdot 1 / (S_{уд} \cdot M_{\text{Мо}_2\text{N}}), \quad (5)$$

где $M_{\text{Мо}_2\text{N}}$ — молекулярная масса нитрида или атомная масса молибдена в нитриде (табл. 2).

Как следует из полученных результатов, с ростом концентрации кислоты увеличивается $V_{уд}$ в 2.5 раза при 343 К и в 1.7 раза — при 363 К. Повышение температуры, в свою очередь, и в 3.0 и в 5.0 М растворах увеличивает скорость реакции.

Значение $\ln V_{уд}$ является линейной функцией $1/T$. Из наклона соответствующих прямых в координатах этих значений для реакции нитридов молибдена сталей с 5.0 М HNO_3 при 343 и 363 К получили значение энергии активации $E_a = 35 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Величина E_a свидетельствует о том, что реакции проходили в кинетической области. Из-за ограниченного количества данных о $V_{уд}$ что связано с трудоемкостью определения $S_{уд}$ часть расчетов E_a была выполнена по следующему уравнению:

$$E_a = \frac{2.303 \cdot R \cdot \lg(\tau'_2 / \tau'_1)}{1/T_2 - 1/T_1}. \quad (6)$$

Преимущество такого расчета в том, что E_a можно было получить для целого ряда значений α и, следовательно, иметь усредненные величины (табл. 2).

Кажущийся порядок реакции n нитридов молибдена с HNO_3 нашли по данным графика на рис. 2, а. Величины $\tau'_{3.0}$ и $\tau'_{5.0}$, соответствующие одинаковым значениям α и T , но различным концентрациям кислот, — это время, необходимое для достижения одного и того же значения α при различных концентрациях HNO_3 . Равенству $\alpha_{3.0} = \alpha_{5.0}$ соответствует обратно пропорциональная зависимость $\tau'_{3.0}(C_{3.0})$ и $\tau'_{5.0}(C_{5.0})$. Поэтому описание равенства скоростей реакций приобрело следующий вид:

$$dC_{3.0} / d\tau'_{5.0} = dC_{5.0} / d\tau'_{3.0}$$

Т а б л и ц а 2

Величины удельной скорости $V_{уд}$ и энергии активации реакций нитридов молибдена с азотной кислотой

Объект	$V_{уд} \cdot 10^6, \text{ моль} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$				$E_a, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	
	3.0 М		5.0 М		3.0 М	5.0 М
	343 К	363 К	343 К	363 К	343–363 К	343–363 К
Нитриды из стали	1.7	5.2	4.3	8.8	53 ± 7	53 ± 7
Синтетические нитриды	—	—	1.6	4.9	—	69 ± 11

или

$$d\tau'_{5,0}/d\tau'_{3,0} = (C_{3,0}/C_{5,0})^n, \quad (7)$$

откуда следует:

$$n = \frac{\lg(d\tau'_{5,0}/d\tau'_{3,0})}{\lg(C_{3,0}/C_{5,0})}. \quad (8)$$

Вычисления по уравнению (8) теоретически сложны, так как необходимо выполнить численное или графическое дифференцирование получаемых из экспериментов зависимостей $\tau'_{5,0}/\tau'_{3,0}$. Это усложняется и необходимостью учета изменения концентраций кислот во время реакции. В наших экспериментах вычисление по (8) упростилось, так как можно было принять, что концентрации кислот в ходе реакций почти не изменялись. Количество кислот было в значительном избытке по сравнению с количеством, которое расходовалось на реакции с очень маленькими навесками нитридов. В этом случае правая часть уравнения (7) становится практически постоянной величиной. Поэтому $d\tau'_{5,0}/d\tau'_{3,0} = \tau'_{5,0}/\tau'_{3,0}$.

Зависимость $\tau'_{5,0}$ от $\tau'_{3,0}$ — линейная и необходимость в дифференцировании отпадает. Расчетная формула приобретает вид:

$$n = \frac{\lg(\tau'_{5,0}/\tau'_{3,0})}{\lg(C_{3,0}/C_{5,0})}, \quad (9)$$

причем $C_{3,0}/C_{5,0}$ — теперь уже постоянная величина. Результаты определения n по уравнению (9) следующие: при 343 К $n=1.60$, при 363 К $n=2.87$.

Таким образом, определено, что основная масса нитридов, которые образуются в сталях, представляют собой Mo_2N . Установлено, что в реакциях с растворами HNO_3 величина степени превращения таких нитридов приблизительно в 25 раз больше, чем у нитридов молибдена, синтезированных из порошкообразного молибдена в среде NH_3 . Удельная скорость реакции в HNO_3 на единице поверхности нитридов, выделенных из сталей, в 1.8—2.5 раза больше, чем у синтети-

ческих, значительно меньше у них и энергия активации реакции.

РЕЗЮМЕ. Визначено, що основна маса нітридів молибдену, які утворюються в сталях, — це Mo_2N . Кінетичними методами дослідження встановлено, що в реакціях з розчинами HNO_3 ступінь перетворення таких нітридів приблизно в 25 разів більше, ніж нітридів молибдену, які синтезовані з простих речовин, а питома швидкість реакції на одиниці поверхні нітридів більше в 1.8—2.5 рази. E_a реакції нітридів становить, відповідно, 41 і 69 кДж·моль⁻¹.

SUMMARY. It was established that the main mass of molybdenum nitrides forming in steels represents Mo_2N . It was determined by means of kinetic methods of investigation that in reactions with solutions of HNO_3 the degree of transformation of such nitrides is nearly 25 times higher as compared with molybdenum nitrides which have been synthesized from elementary substances, and the specific rate of reaction on the unit of surface of nitrides is 1.8—2.5 times higher. The activation energy of reaction of nitrides is correspondingly 41 and 69 kJ·mole⁻¹.

1. Термическая обработка в машиностроении. Справочник / Под ред. Ю.М. Лахтия и А.Г. Рахштадта. -М.: Машиностроение, 1969.
2. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. -М.: Металлургия, 1986.
3. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. -Киев: Наук. думка, 1978.
4. Исаева Л.Е., Грецик А.М., Лев И.Е. // Вопросы химии и хим. технологии. -Днепропетровск: УГХТИ. -2005. -№ 1. -С. 163—167.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Физматгиз, 1961.
6. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в сталях. -М.: Металлургия, 1969.
7. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. -М.: Госхимиздат, 1951.
8. Уильямс У.Дж. Определение анионов. -М.: Химия, 1982.
9. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. -М.: Мир, 1972.
10. Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. -Л.: Химия, 1971.

Национальная металлургическая академия Украины,
Днепропетровск

Поступила 28.07.2005,
вторично — 20.02.2006

С.В. Паховчишин, Е.В. Корякина, А.К. Матковский, Е.М. Никипелова,
А.В. Панько, В.Ф. Гриценко

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЛАУКОНИТА И ГИДРОСЛЮДЫ

Показано, что в результате кислотной активации глауконита и гидрослюды происходит частичное разрушение структуры глинистых минералов с переходом ионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и других в раствор. Изучены структурно-сорбционные свойства глауконита и гидрослюды, активированных азотной кислотой. Отмечено увеличение удельной поверхности и сорбционного объема пор для активированных образцов. Величина адсорбции метиленового голубого и поливинилпирролидона из водных растворов для активированных образцов минералов значительно ниже, чем для природных минералов.

Наличие калия и ряда микроэлементов в структуре глауконита и гидрослюды позволяет использовать эти минералы как сырьевые составляющие в производстве комплексных удобрений и мелиорантов. Известно, что содержание калия в глауконитах колеблется в пределах 4–8 % [1–3], поэтому важен подбор условий обработки, обеспечивающих максимальный выход ионов калия из минералов в раствор. В работе [1] представлены результаты испытания комплексного удобрения на основе глауконита, подвергнутого кислотной обработке. При ее воздействии происходит частичное разрушение структуры минералов и ионы калия и микроэлементов переходят в раствор. Кроме того, кислотная активация вместе с термообработкой часто применяется для увеличения удельной поверхности глинистых минералов и получения пористых материалов, обладающих более высокими адсорбционными и каталитическими свойствами. Традиционно для этих целей используются водные растворы серной кислоты [2–7]. Применение для обработки глауконита и гидрослюды растворов азотной кислоты позволило бы упростить процессы производства комплексных удобрений, но результаты активации данных минералов азотной кислотой изучены пока еще недостаточно. Данная работа посвящена исследованию структурно-сорбционных свойств гидрослюды и глауконита после их обработки азотной кислотой.

В качестве объектов исследования были выбраны глауконит Карачаевецкого месторождения (Хмельницкая область, Украина) и гидрослюда Дашуковского месторождения (Черкасская область, Украина). Для кислотной активации глинистых минералов использовали 20 %-й раствор HNO_3 при температуре $90^\circ C$ и соотношении твердая фаза : жидкость = 1:2.5 в течение 6 ч. Обработка проводилась в соответствии с методикой [3, 4]. Структурно-сорбционные характеристики глинистых минералов изучались с помощью высокоскоростного газового сорбционного анализатора NOVA 2200 E. Химический анализ образцов проводили на спектрометре СРМ 20.

Удельные поверхности природных и активированных минералов в водной среде сравнивали, исследуя адсорбцию на них метиленового голубого (МГ) [7–9] и поливинилпирролидона (ПВП) [10, 11]. Для этого в пробирки помещали навески исследуемых глинистых минералов, которые заливали 50 мл водных растворов МГ или ПВП различных концентраций. В течение 2 ч содержимое закрытых пробирок активно перемешивали встряхиванием до достижения адсорбционного равновесия и оставляли в состоянии покоя 24 ч. Затем растворы отделяли от осадков на центрифуге ОПН-8 при 7000 об/мин в течение 15 мин.

Равновесные концентрации МГ в полученных растворах определяли фотометрированием на приборе КФК-3. Анализ проводили с использованием

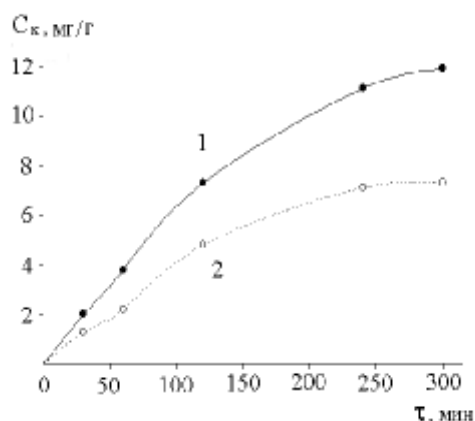


Рис. 1. Переход ионов K^+ (мг/г минерала) в раствор в процессе обработки глауконита (1) и гидрослюды (2) 20 %-й HNO_3 при $90^\circ C$ (соотношение твердая фаза : раствор кислоты = 1:4).

ванием 10 мм кювет при длинах волн 590 и 670 нм [7—9]. Раствор сравнения — дистиллированная вода. Равновесные концентрации ПВП в растворах определяли также с помощью фотоколориметра КФК-3 методом, основанным на способности ПВП образовывать комплексы иод–поливинилпирролидон, интенсивнее окрашенные по сравнению с исходным раствором иода [10, 11]. Использовали кюветы толщиной 20 мм при длине волны 420 нм. В качестве раствора сравнения брали раствор иода.

При помощи пламенного фотометра ПАЖ-2 исследовано влияние длительности обработки глауконита и гидрослюда азотной кислотой на выход из них растворимого калия. Из полученных данных следует, что из глауконита ионы калия переходят в раствор интенсивнее (рис. 1).

Исследование изменения химического состава минералов показало (табл. 1), что после кислотной обработки в результате частичного разрушения их кристаллической структуры с образованием растворимых соединений Al, Fe, Ca, Mg и других наблюдается рост относительного содержания SiO_2 в активированных формах минералов. Согласно [3] это обусловлено образованием аморфной формы кремнезема.

Активация глауконита и гидрослюда азот-

Т а б л и ц а 1

Результаты химического анализа глинистых минералов, % мас.

Минерал	Глауконит		Гидрослюда	
	исходный	обработанный	исходная	обработанная
SiO_2	53.06	75.02	55.60	68.66
Al_2O_3	7.90	4.18	11.70	8.33
FeO	1.00	0.43	0.14	0.07
Fe_2O_3	13.46	6.33	11.28	4.92
TiO_2	0.22	0.28	0.44	0.59
CaO	4.56	0.48	1.45	0.48
MgO	3.88	2.75	3.96	2.67
Na_2O	0.15	0.10	0.15	0.15
K_2O	4.85	2.15	3.90	2.95
MnO	0.02	<0.01	0.04	0.01
P_2O_5	2.02	0.18	0.10	0.08
H_2O	2.48	3.48	6.10	6.68
Потери при прокаливании	5.94	4.24	5.11	3.94
$S_{\text{общ}}$	0.02	—	—	—
Сумма	99.54	99.63	99.97	99.53

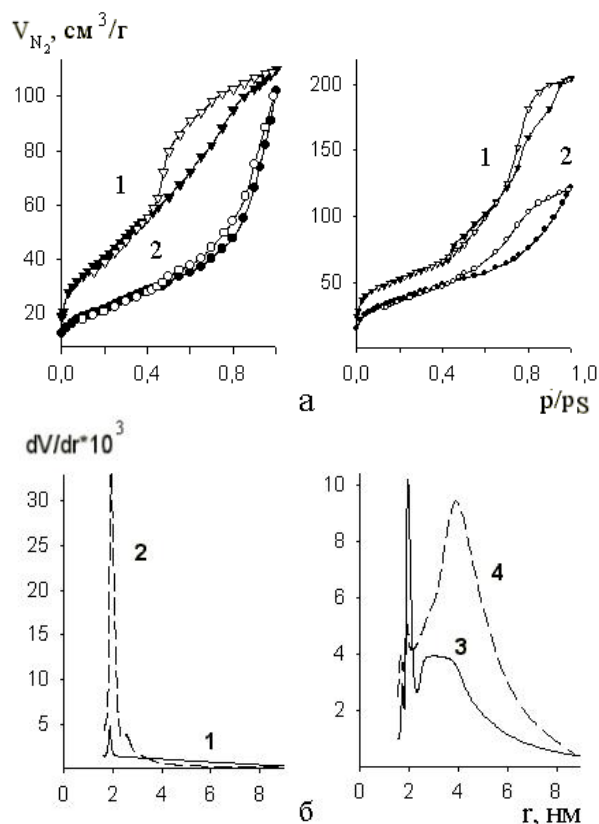


Рис. 2. Изотермы ад(де)сорбции азота (а) и распределение радиусов пор по размерам (б), для образцов: 1 — глауконита; 2 — глауконита активированного; 3 — гидрослюда; 4 — гидрослюда активированной.

ной кислотой существенно изменяет не только химический состав, но и структурно-сорбционные характеристики исследованных образцов. Изотермы адсорбции–десорбции азота при 293 К и кривые распределения радиусов пор по размерам для исследуемых глинистых минералов представлены на рис. 2. На основании полученных изотерм рассчитаны параметры пористой структуры природных и активированных глинистых минералов (табл. 2).

В случае глауконита следует отметить изменение в характере изотермы адсорбции–десорбции. Так, на исходном образце наблюдаются низкие значения величин адсорбции в начальной области ($p/p_s = 0—0.35$) и слабовыраженная петля гистерезиса в результате капиллярной конденсации, что позволяет отнести ее ко II типу. В случае активированного образца имеет место более крутой подъем изотермы в начальной области как результат увеличения удельной поверхности, а также появление выраженной петли гистерезиса,

Т а б л и ц а 2

Сорбционный объем пор V_S , эффективный радиус пор $r_{эф}$, объем микропор v_m и удельная поверхность $S_{уд}$ природных и активированных глинистых минералов

Образец	V_S , см ³ /г	$r_{эф}$, нм	v_m , см ³ /г·10 ²	$S_{уд}$, м ² /г по		
				азоту	аргону	МГ
Глауконит	0.16	1.8 и 7.5	0.7	83	86	72
Г л а у к о н и т активирован ный	0.17	1.8	0.6	143	158	43
Гидрослюда	0.19	2.0 и 3.2	0.5	134	135	93

приближающейся к S-образной форме (IV тип по классификации [12]), что свидетельствует о возникновении более развитой пористой структуры.

Кроме того, петля гистерезиса на изотерме адсорбции природного глауконита представляет собой комбинацию Н1 и Н3 типов петель [12], тогда как для активированного образца она относится к Н2 типу. Эти результаты свидетельствуют о существенных изменениях структуры глауконита в результате его кислотной активации. Как видно из табл. 2, наблюдается увеличение удельной поверхности глауконита и гидрослюда в результате активации раствором HNO_3 и одновременное возрастание сорбционного объема пор образцов, однако данные работы [3] свидетельствуют о более существенных изменениях структуры глауконита при воздействии на него растворами серной кислоты.

Кривые распределения объема пор гидрослюда по радиусам (рис. 2, б), полученные ВЖ-методом, содержат два четко выраженных максимума и свидетельствуют о сохранении бипористости исследованных образцов после кислотной обработки. Для глауконита на кривых распределения пор как природного, так и активированного образца имеется только по одному пику с максимумом при 17 Å.

Величины удельной поверхности исходных и активированных глинистых минералов, определенные по низкотемпературной десорбции аргона, хорошо согласуются как с результатами, полученными методом адсорбции азота, так и с данными, описанными в работах других исследователей [3–6].

Определение удельной поверхности дисперсных частиц по данным адсорбции МГ и ПВП из водных растворов широко используется для ха-

рактеристики глинистых минералов [9–11]. Представляло интерес сравнить величины удельной поверхности сухих образцов со значениями, полученными для их водных дисперсий.

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции МГ и ПВП на исходных и активированных образцах глинистых минералов. Величины удельной поверхности образцов, рассчитанные по адсорбции МГ, представлены в табл. 2. Из нее следует, что величины удельной поверхности природных образцов глауконита и гидрослюда, рассчитанные по адсорбции МГ, вполне сопоставимы со значениями, рас-

считанными по адсорбции азота и аргона. Однако для активированных образцов глауконита и гидрослюда такого соответствия не наблюдается. Изотермы адсорбции как МГ, так и ПВП для активированных образцов находятся ниже соответствующих изотерм для необработанных минералов, что свидетельствует об уменьшении доступной внеш-

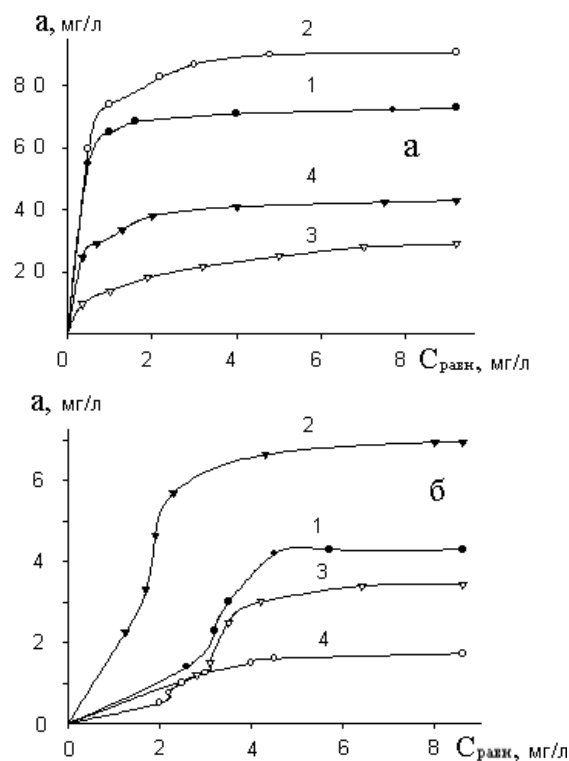


Рис. 3. Изотермы адсорбции метиленового голубого (а) и поливинилпирролидона (б) глинистыми минералами: 1 — глауконит природный; 2 — гидрослюда природная; 3 — глауконит активированный; 4 — гидрослюда активированная.

ней поверхности в результате кислотной обработки.

Изотермы адсорбции ПВП на поверхности исследуемых минералов имеют сложный характер. Тем не менее четко прослеживаются закономерности, отмеченные и при изучении адсорбции МГ. Следует отметить, что полученные нами значения величин адсорбции ПВП на природных минералах хорошо согласуются с данными других авторов [11].

Таким образом, показано, что в результате кислотной активации глауконита и гидрослюда 20 %-м раствором HNO_3 происходит частичное разрушение их кристаллических структур с переходом ионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и других в раствор. Наряду с этим наблюдается существенное изменение структурно-сорбционных характеристик этих минералов — увеличение удельной поверхности и сорбционного объема пор.

РЕЗЮМЕ. Показано, що в результаті кислотної активації глауконіту та гідрослюди відбувається часткове руйнування глинистих мінералів з переходом іонів K, Ca, Mg та інших в розчин. Досліджено структурно-сорбційні властивості глауконіту та гідрослюди, активованих азотною кислотою. Відзначено збільшення питомої поверхні і сорбційного об'єму пор для активованих зразків. Величина адсорбції метиленового голубого та полівінілпірролідону з водних розчинів значно менше для активованих зразків мінералів у порівнянні з природними мінералами.

SUMMARY. It was shown that following the acid activation of glauconite and hydromica a partial destruction

of clay minerals occurs with ions K, Ca, Mg and others transfer into solution. It was studied structure-sorption properties of glauconite and hydromica activated by nitric acid. It was noted an increase of specific surface area and sorption volume of pores for activated specimen. Adsorption value of methylene blue and polyvinylpyrrolidone from aqueous solutions is considerably lower for the activated specimen of minerals as compared to natural minerals.

1. Каблуков В.И., Бердюкова В.А. // Материалы 2-й международ. науч. конф. "Актуальные проблемы экологии в современном мире". - Майкоп: Изд-во МГТИ, 2002. - С 89, 90.
2. Комаров В.С. Адсорбционные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. - Минск: Наука и техника, 1970.
3. Тарасевич Ю.И., Марцин И.И. // Укр. хим. журн. -1982. -48, № 5. -С 468—471.
4. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. -Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
5. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
6. Vicente M.A., Suarez M., Lopez-Gonzalez J.D., Baneres-Munoz M.A. // Langmuir. -1996. -12. -P 566—572.
7. Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И., Белик Ф.А и др. // Коллоидн. журн. -1973. -35, № 3. -С. 467—475.
8. Еременко Б.В., Баран А.А. // Укр. хим. журн. -1969. -35, № 8. -С. 814—816.
9. Hang P.T., Brindley G.W. // Clays and Clay Min. -1970. -18, № 2. -P 203—212.
10. Blum A.E., Eberl D.D. // Ibid. -2004. -52, № 5. -P 589—602.
11. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. -Л.: Химия, 1981.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. -М.: Мир, 1984.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев
Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 29.09.2005

УДК 535.37

В.П. Махний, И.В. Ткаченко

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАВНОВЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В БЕСПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА ЦИНКА МЕТОДОМ КВАЗИХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Рассчитаны концентрации равновесных дефектов в монокристаллах селенида цинка, выращенных из расплава стехиометрического состава. Установлено, что основной механизм дефектообразования осуществляется по схеме Шоттки, причем при 300 К доминируют однозарядные вакансии селена $V_{\text{Se}}^{\bullet}$ и двухзарядные вакансии цинка $V_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}$, а также их ассоциаты $(V_{\text{Zn}}V_{\text{Se}}^{\bullet})$. Проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными результатами по исследованию электропроводности и люминесценции кристаллов ZnSe.

© В.П. Махний, И.В. Ткаченко, 2007

Благодаря уникальным физико-техническим параметрам селенид цинка является одним из наиболее перспективных материалов функциональной электроники. На его базе создан ряд эффективных приборов и устройств — голубые светодиоды, УФ-фотоприемники, сцинтилляционные детекторы ионизирующих излучений и др. [1—3]. Для дальнейшего расширения номенклатуры приборов и улучшения существующих параметров необходимы материалы с прогнозируемыми свойствами. Их получение возможно только при наличии надежной информации о качественном и количественном составе собственных точечных дефектов (СТД). Это обусловлено тем, что СТД определяют не только физические свойства беспримесных кристаллов, но и существенно влияют на поведение примесных атомов — их растворимость, позицию в кристаллической решетке, зарядовое состояние и т.п. [4, 5]. Анализ литературы [6—9] свидетельствует об отсутствии однозначной точки зрения на механизмы образования СТД, их количественный состав и роль в формировании основных физических свойств селенида цинка.

Следует отметить, что указанную проблему целесообразно решать для образцов, не содержащих какую-либо легирующую примесь. Поэтому целью настоящей работы является расчет концентраций равновесных дефектов, которые формируются в кристаллах ZnSe в процессе их выращивания из стехиометрического состава.

Концентрации равновесных дефектов рассчитывали методом квазихимических реакций (КХР) с учетом двух механизмов генерации простых СТД (Шоттки и Френкеля), а также их ассоциатов [10]. Образование антиструктурных дефектов при этом считалось маловероятным вследствие сильных различий электроотрицательностей и ковалентных радиусов Zn и Se.

Процесс образования нейтральных дефектов в рамках принятых моделей описывается соответствующими квазихимическими реакциями и уравнениями равновесия:

$$0 \leftrightarrow V_{Zn} + V_{Se} + H_S, \quad [V_{Zn}] \cdot [V_{Se}] = K_S = K_{S0} \exp(-H_S/kT); \quad (1)$$

$$0 \leftrightarrow V_{Zn} + Zn_i + H_{FK}, \quad [V_{Zn}] \cdot [Zn_i] = K_{FK} = K_{FK0} \exp(-H_{FK}/kT); \quad (2)$$

$$0 \leftrightarrow V_{Se} + Se_i + H_{FA}, \quad [V_{Se}] \cdot [Se_i] = K_{FA} = K_{FA0} \exp(-H_{FA}/kT). \quad (3)$$

Здесь H_S , H_{FK} и H_{FA} — энтальпии образования дефектов Шоттки (V_{Zn} и V_{Se}), а также пар Френкеля в катионной (V_{Zn} и Zn_i) и анионной (V_{Se} и Se_i) подрешетках; символами Zn_i и Se_i обозначены междоузельные атомы цинка и селена; V_{Zn} и V_{Se} — их вакансии; $[]$ — концентрации соответствующих дефектов.

В стехиометрических кристаллах для каждого из трех упомянутых процессов должно выполняться соответствующее равенство:

$$[V_{Zn}] = [V_{Se}], \quad [V_{Zn}] = [Zn_i], \quad [V_{Se}] = [Se_i]. \quad (4)$$

Процессы ионизации-деионизации СТД не зависят от механизмов их генерации и для всех рассмотренных выше простых дефектов описываются следующими уравнениями:

$$V_{Zn} \leftrightarrow V'_{Zn} + h + E'_v, \quad [V'_{Zn}]p/[V_{Zn}] = K'_v; \quad (5)$$

$$V'_{Zn} \leftrightarrow V''_{Zn} + h + E''_v, \quad [V''_{Zn}]p/[V'_{Zn}] = K''_v; \quad (6)$$

$$V_{Se} \leftrightarrow V_{Se}^\bullet + e + E_v^\bullet, \quad [V_{Se}^\bullet]n/[V_{Se}] = K_v^\bullet; \quad (7)$$

$$V_{Se}^\bullet \leftrightarrow V_{Se}^{\bullet\bullet} + e + E_v^{\bullet\bullet}, \quad [V_{Se}^{\bullet\bullet}]n/[V_{Se}^\bullet] = K_v^{\bullet\bullet}; \quad (8)$$

$$Zn_i \leftrightarrow Zn_i^\bullet + e + E_i^\bullet, \quad [Zn_i^\bullet]n/[Zn_i] = K_i^\bullet; \quad (9)$$

$$Se_i \leftrightarrow Se_i' + h + E_i', \quad [Se_i']p/[Se_i] = K'. \quad (10)$$

Термическая ионизация основных атомов решетки описывается уравнениями:

$$0 \leftrightarrow h = e + E_g, \quad n \cdot p = K_g, \quad (11)$$

где индексы ",'" и "•" означают отрицательный (акцептор) и положительный (донор) заряды, e и h — электрон и дырка, а n и p — их концентрации. Нижние индексы в символах энергии активации E соответствующих дефектов отвечают вакансиям "v", междоузельным атомам "i" и запрещенной зоне "g" полупроводника, которая в свою очередь зависит от температуры согласно закону:

$$E_g(T) = E_g(0) - \beta T, \quad (12)$$

где β — температурный коэффициент измерения E_g , который для ZnSe равен $4.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К [8]. Константы равновесия в уравнениях (5)—(11) легко рассчитываются с помощью выражения $K = \exp(-E/kT)$ при подстановке в него соответствующей энергии ионизации (энтальпии образования) дефекта (табл. 1). Энтропийные множители K_{S0} , K_{FK0} и K_{FA0} в выражениях (1)—(3) не учитываются, поскольку они пренебрежимо малы по сравнению с экспонентами [10].

Опыт показывает, что простые дефекты могут объединяться в ассоциаты, поскольку являются энергетически более выгодными, нежели изо-

Т а б л и ц а 1

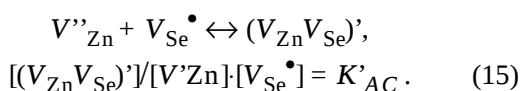
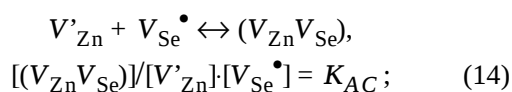
Величины констант КХР и энергий активации соответствующих процессов

Параметры	Величина, эВ	Параметры	Константы равновесия, % мол.	
			1800 К	300 К
H_S	3.1	K_S	$6.6 \cdot 10^{-8}$	—
H_{FK}	3.9	K_{FK}	$9.4 \cdot 10^{-11}$	—
H_{FA}	4.2	K_{FA}	$6.5 \cdot 10^{-12}$	—
E_v'	0.2	K_v'	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-8}$
E_v''	1.2	K_v''	$8.6 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^{-24}$
$E_v^\bullet$	0.03	$K_v^\bullet$	$7.4 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$
$E_v^{\bullet\bullet}$	2.1	$K_v^{\bullet\bullet}$	$2.3 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-41}$
E_i'	0.03	K_i'	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$
$E_i^\bullet$	0.6	$K_i^\bullet$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$7.1 \cdot 10^{-16}$
E_g	$2.81-4.1 \cdot 10^{-4} \cdot T$	K_g	$5.0 \cdot 10^{-15}$	$2.0 \cdot 10^{-54}$

лированные [10, 11]. Если учитывать только кулоновское взаимодействие (в первом приближении оно наиболее существенно [5, 10]), то оно определяется выражением:

$$\Delta U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_n}, \quad (13)$$

где Z_1 и Z_2 — заряды простых дефектов; ϵ_0 — электрическая постоянная; ϵ — диэлектрическая проницаемость полупроводника; r_n — расстояние между партнерами ассоциата, которое изменяется дискретно и зависит от того, в каких подрешетках (одной или разных) находятся доноры и акцепторы. Образование таких центров описывается соответствующими КХР и уравнениями равновесия, которые в случае генерации СТД по схеме Шоттки имеют вид:



Константы K_{AC} в уравнениях (14) и (15) могут быть определены следующим образом:

$$K_{AC} = N(r)\exp(-\Delta U/kT), \quad (16)$$

здесь $N(r)$ — количество эквивалентных мест в кристаллической решетке, соответствующих определенным расстояниям между партнерами. Уравнение (16) позволяет рассчитать константы рав-

новесия K_{AC} , принимая в расчет преимущественное образование пар с минимальным расстоянием $r_n^{\min}$, которое в данном случае равно 2.46 Å. (Если же донор и акцептор расположены в одной подрешетке, то $r_n^{\min} \approx 4.01$ Å). Степень ассоциации γ_j комплексов с различным зарядовым состоянием j определяется выражением:

$$\gamma_j = [(V_{Zn}V_{Se})^j]/C, \quad (17)$$

где $j=0$ и 1 для нейтральных $(V_{Zn}V_{Se})$ и заряженных $(V_{Zn}V_{Se})'$ ассоциатов соответственно, C — концентрация одного из простых дефектов. Для нахождения j_0 и j_1 целесообразно рассмотреть два приближения:

$$[(V_{Zn}V_{Se})] \gg [(V_{Zn}V_{Se})'] \text{ и } [(V_{Zn}V_{Se})] \ll [(V_{Zn}V_{Se})'].$$

С учетом последних и примерного равенства концентраций доноров и акцепторов из уравнений (13) — (17) получим зависимости $\gamma_j(C)$. Отсюда следует, что степень ассоциации заряженных комплексов превышает соответствующую величину для нейтральных более чем на четыре порядка. Таким образом, при высокой температуре происходит преимущественное образование заряженных ассоциативных центров, которые необходимо учитывать в соответствующих уравнениях электронейтральности. Для рассматриваемых механизмов дефектообразования они имеют вид:

$$p + 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [V_{Se}^\bullet] - n - 2[V_{Zn}'] - [V_{Zn}'] - [(V_{Zn}V_{Se})'] = 0; \quad (18)$$

$$p + [Zn_i^\bullet] - n - 2[V_{Zn}'] - [V_{Zn}'] = 0; \quad (19)$$

$$p + 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [V_{Se}^\bullet] - n - [Se_i'] = 0. \quad (20)$$

Следует обратить внимание на отсутствие в уравнениях (19) и (20), отвечающих образованию СТД по схеме Френкеля в катионной и анионной подрешетках, заряженных ассоциатов типа $(V_{Zn}''V_{Se}^\bullet)$ и $(Se_i'V_{Se}^{\bullet\bullet})$. Согласно современным представлениям [5] в состав донорно-акцепторных пар (ДАП) могут входить два мелких либо мелкий и глубокий центры, а образование ассоциата из двух глубоких центров маловероятно. Поскольку $Zn_i^\bullet$ является глубоким донором, а $V_{Se}^{\bullet\bullet}$ — квазиакцептором (табл. 1), то в селениде цинка с дефектами Френкеля возможны только нейтральные комплексы $(Zn_i^\bullet V_{Zn}')$ и $(Se_i' V_{Se}^\bullet)$. Совместное решение приведенных выше уравнений с учетом энтальпий образования соответствующих дефектов позволяет рассчитать концентрации всех возможных СТД при температуре выращивания кристалла (табл. 2). Как следует из приведенных дан-

Т а б л и ц а 2

Собственные точечные дефекты ZnSe при температурах 1800 и 300 К

Концентрации, см ⁻³	По Шоттки		По Френкелю			
			катионная подрешетка		анионная подрешетка	
	1800 К	300 К	1800 К	300 К	1800 К	300 К
n	$2.6 \cdot 10^{15}$	$1.4 \cdot 10^6$	$5.3 \cdot 10^{14}$	$5.6 \cdot 10^{-9}$	$4.7 \cdot 10^{17}$	$8 \cdot 10^{-15}$
p	$1.9 \cdot 10^{16}$	$1.3 \cdot 10^{-14}$	$9.3 \cdot 10^{16}$	$3.4 \cdot 10^0$	$1.0 \cdot 10^{14}$	$2.4 \cdot 10^6$
V_{Zn}	$2.6 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{-21}$	$8.1 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^4$	—	—
V_{Se}	$2.6 \cdot 10^{19}$	$3.6 \cdot 10^{10}$	—	—	$3.1 \cdot 10^{17}$	$8.5 \cdot 10^{-12}$
V_{Zn}'	$3.8 \cdot 10^{21}$	$6.0 \cdot 10^8$	$2.4 \cdot 10^{19}$	$2.6 \cdot 10^{19}$	—	—
V_{Zn}''	$1.7 \cdot 10^{21}$	$5.6 \cdot 10^{21}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$9.8 \cdot 10^{17}$	—	—
$V_{Se}^\bullet$	$7.2 \cdot 10^{21}$	$7.2 \cdot 10^{21}$	—	—	$4.8 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{20}$
$V_{Se}^{\bullet\bullet}$	$6.3 \cdot 10^{18}$	$4.1 \cdot 10^{-2}$	—	—	$2.3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{17}$
Se_i	—	—	—	—	$3.1 \cdot 10^{17}$	$7.1 \cdot 10^1$
Se_i'	—	—	—	—	$6.1 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{17}$
Zn_i	—	—	$8.1 \cdot 10^{17}$	$2.2 \cdot 10^3$	—	—
$Zn_i^\bullet$	—	—	$2.8 \cdot 10^{19}$	$2.8 \cdot 10^{19}$	—	—
Ассоциаты	$(V_{Zn}''V_{Se}^\bullet) = 6.5 \cdot 10^{16}$ $(V_{Zn}'V_{Se}^\bullet) = 6.8 \cdot 10^5$	$(V_{Zn}''V_{Se}^\bullet) = 6.5 \cdot 10^{16}$ $(V_{Zn}'V_{Se}^\bullet) = 6.8 \cdot 10^5$	$(Zn_i^\bullet V_{Zn}') = 2.8 \cdot 10^{16}$	$(Zn_i^\bullet V_{Zn}') = 2.8 \cdot 10^{16}$	$(Se_i'V_{Se}^\bullet) = 2.4 \cdot 10^4$	$(Se_i'V_{Se}^\bullet) = 2.4 \cdot 10^4$

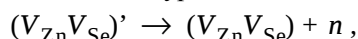
ных, при всех рассматриваемых механизмах дефектообразования расплавленные нелегированные кристаллы ZnSe имеют высокотемпературную дырочную проводимость. Это противоречит эксперименту, который свидетельствует об электронной проводимости таких образцов при 300 К.

При расчете равновесных концентраций СТД в области комнатных температур необходимо учитывать несколько дополнительных допущений. Первое из них состоит в том, что при резком охлаждении кристалла дефекты "замораживаются", в результате чего суммарные концентрации однотипных дефектов остаются неизменными. В частности, при дефектообразовании по схеме Шоттки можно записать следующие уравнения баланса:

$$\left. \begin{aligned} [V_{Zn}''] + [V_{Zn}'] + [V_{Zn}] &= \{V_{Zn}\} \\ [V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [V_{Se}^\bullet] + [V_{Se}] &= \{V_{Se}\} \\ [(V_{Zn}V_{Se})'] + [(V_{Zn}V_{Se})] &= \{(V_{Zn}V_{Se})\} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

здесь символом $\{ \}$ обозначена суммарная концентрация всех однотипных дефектов при высокой температуре, в данном случае при 1800 К.

В области низких температур часть заряженных ассоциатов переходит в нейтральное состояние, что описывается уравнениями:



$$[(V_{Zn}V_{Se})] \cdot n / [(V_{Zn}V_{Se})'] = K_{AC}'. \quad (22)$$

где K_{AC}' определяется разницей энергий связи заряженных ΔU_2 и нейтральных ΔU_1 ассоциатов. Величина $\Delta U_2 - \Delta U_1$ легко находится из уравнения (13), после подстановки в него значений $Z_i = 2$, $Z_j = 1$, $r_n^{\min} \approx 2.46 \text{ \AA}$ она оказалась равной $\sim 1.28 \text{ эВ}$. Второе допущение требует использования выражений (5)–(11) с константами равновесия, соответствующими 300 К (табл. 1). Концентрации равновесных дефектов при комнатной температуре, рассчитанные согласно описанной методике для всех трех механизмов разупорядочения, сведены в табл. 2.

Анализ результатов экспериментальных исследований кристаллов селенида цинка, выращенных под давлением инертного газа из расплава стехиометрического состава [1, 6, 8, 9], приводит к двум наиболее важным выводам. Во-первых, все образцы, не зависимо от степени очистки исходных компонент и типа газа, обладают электронной проводимостью. Во-вторых, в спектрах люминесценции таких кристаллов всегда присутствует красно-оранжевая полоса излучения с максимумом в области энергий фотонов $\hbar\omega \approx 1.8 - 2.0 \text{ эВ}$. Ее интенсивность зависит как от степени очистки компонент, так и от технологических режимов выращивания. Обычно эту полосу связы-

вают с рекомбинацией на донорно-акцепторных парах, в состав которых входят V_{Zn}'' и $V_{Zn}^{\bullet}$ или неконтролируемые примесные донорные центры [1, 8, 11].

Как следует из данных табл. 2, ожидаемая электронная проводимость может наблюдаться только при реализации механизма Шоттки. Кроме того, в таких образцах экспериментальная величина концентрации свободных электронов при 300 К находится в пределах 10^4 — 10^8 см⁻³, что коррелирует с расчетным значением n . Концентрация ассоциатов ($V_{Zn}''V_{Se}^{\bullet}$), ответственных за формирование красно-оранжевой полосы излучения, достаточно высока. Донорно-акцепторная природа этой полосы подтверждается зависимостями ее основных параметров от температуры и уровня возбуждения [12].

Следует обратить внимание на принципиальную возможность формирования красно-оранжевой полосы в образцах с доминирующими дефектами Френкеля в катионной подрешетке. Однако низкая концентрация ассоциативных дефектов ($Zn_i^{\bullet}V_{Zn}''$) не согласуется с высокой интенсивностью этого излучения. Если же допустить рекомбинацию через уровни междоузельного цинка, присутствующего в достаточном количестве, то ожидаемое поведение полосы с температурой и уровнем возбуждения диаметрально противоположно наблюдаемому экспериментально.

Таким образом, согласие результатов расчетов и экспериментальных данных электропроводности и люминесценции нелегированного ZnSe наблюдается только при допущении доминирующего механизма дефектообразования по схеме Шоттки. Кроме того, это свидетельствует о правомерности использования метода КХР для анализа механизмов разупорядочения в селениде цинка стехиометрического состава.

РЕЗЮМЕ. Проведено розрахунок концентрацій рівноважних дефектів в монокристалах селеніду цинку,

вирощених з розплаву стехіометричного складу. Встановлено, що основний механізм дефектоутворення відбувається за схемою Шоттки, при цьому при 300 К домінують однозарядні вакансії селену $V_{Se}^{\bullet}$ і двозарядні вакансії цинку V_{Zn}'' , а також їх асоціати ($V_{Zn}''V_{Se}^{\bullet}$). Проведено порівняння розрахункових даних з експериментальними результатами електропровідності та люмінесценції кристалів ZnSe.

SUMMARY. The calculation of zinc selenide monocrystals concentration, grown from the fusion of stoichiometric alloy, has been carried out. It was established that the main mechanism of defect formation occurs according to the Shottki scheme, namely, defects of $V_{Se}^{\bullet}$ and V_{Zn}'' and their associates ($V_{Zn}''V_{Se}^{\bullet}$) dominate at 300 K. The comparative analysis of computation data with experimental results as to the investigation of ZnSe crystals electroconductivity and luminescence has been made.

1. Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. -1985. -**49**, № 10. -С. 1916—1922.
2. Махний В.П. // Журн. теорет. физики. -1998. -**68**, № 9. -С. 123—125.
3. Рыжиков В.Д. Сцинтилляционные кристаллы п/п соединений $A^{II}B^{VI}$. Получение, свойства, применения. -М.: НИИТЭХИМ, 1989.
4. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. -М.: Мир, 1978. -Т. 1,2.
5. Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках. -М: Изд-во физ-мат. лит-ры, 2004.
6. Морозова Н.К., Кузнецов В.А., Рыжиков В.Д. и др. Селенид цинка. Получение и оптические свойства. -М.: Наука, 1992.
7. Физика соединений A^2B^6 / Под ред. А.Н. Георгобиани и М.К. Шейнкмана. -М.: Наука, 1986.
8. Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. -Кишинев: Штиинца, 1984.
9. Вакуленко О.В., Кравченко В.Н., Рыжиков В.Д. и др. // ФТП. -1997. -**33**, № 6. -С. 1211—1215.
10. Махний В.П., Раранський М.Д. Фізико-хімічні основи методів створення та аналізу точкових дефектів у напівпровідниках. -Чернівці: Рута, 2003.
11. Ваксман Ю.Ф. Дис. ... докт. физ-мат. наук, Одесса, 1993.
12. Махний В.П., Ткаченко И.В. // Оптический журн. -2003. -**70**, № 9. -С. 52—56.

О.Ю. Наджафова, М.В. Дроздова, И.В. Чурилова

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Спектрофотометрическим методом с использованием катионного красителя родамина 6Ж (Р6Ж) изучены сорбционные характеристики композитных пленок на основе оксида кремния и органических полимеров — полистиролсульфокислоты (ПССК), поливинилсульфокислоты (ПВСК) или нафiona, полученных по золь–гель технологии в присутствии катионного (цетилтриметиламмоний бромида) или неионогенных (Triton X-100 или Tween 20) поверхностно-активных веществ в качестве темплатов. Наилучшими сорбционными характеристиками по Р6Ж обладает пленка, содержащая ПВСК, полученная в присутствии 0,025–0,035 моль/л Tween 20. Максимальная емкость такой пленки по монослою Р6Ж составляет (1.1 ± 0.2) мкмоль/г.

Низкотемпературная золь–гель технология является перспективным методом получения модифицированных сорбентов на основе оксида кремния с целью их дальнейшего применения в аналитической практике [1–4]. В последнее время синтез сорбентов осуществляют в присутствии специально введенных целевых молекул-темплатов, что приводит к получению более химически и механически стабильного конечного продукта с упорядоченной структурой и большим объемом пор. Наиболее распространенными молекулами-темплатами могут быть катионные и неионогенные поверхностно-активные вещества (кПАВ и нПАВ) при их содержании на уровне ККМ в растворе золя оксида кремния [5, 6]. Удаление ПАВ из конечного продукта позволяет получить сорбенты с размерами пор, коррелирующими с размерами мицелл-темплатов, что дает возможность получать сорбенты с заданными химико-аналитическими характеристиками [6]. Наиболее широко среди катионных поверхностно-активных веществ в настоящее время используются бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), додецилтриметиламмоний хлорид (ДТАХ) и хлорид цетилпиридиния (ЦПХ) [1, 7–11]. Для получения оксида кремния, модифицированного органическими молекулами, перспективно также применение нПАВ, поскольку после завершения синтеза темплат нПАВ легче удалить вымыванием органическими растворителями, тогда как для удаления кПАВ в большинстве случаев применяют выжигание, что мало приемлемо для сорбентов, модифицированных термически нестабильными соединениями — белками, органическими полимерами и т.д. [12]. Среди нПАВ наиболее часто используют Pluronic P123, а также молекулы полиоксиэтилированных эфиров алкилфенолов, в частности, Triton X-100 [13, 14], имеющих линейную структуру. Более перспекти-

вными в использовании могут быть ПАВ семейства Tween, которые менее токсичны, чем Triton X-100 и имеют более разветвленную структуру молекул, что в свою очередь приводит к образованию мицелл большего размера, а, следовательно, и большей пористости сорбента. Ранее в работах детально исследовалось влияние ПАВ, в частности ЦТАБ и Triton X-100, на структуру и пористость ксерогелей, а также пленочных покрытий и была отмечена перспективность их применения в полупроводниковой технике и в качестве нанокompозитных каталитических слоев [6, 13, 15]. Возможности дальнейшего применения синтезированных таким образом сорбентов в аналитической практике, в частности, в качестве чувствительных элементов оптических сенсоров в литературе изучались недостаточно.

Золь–гель технология позволяет получать покрытия в виде пленок с требуемыми электрическими, оптическими, химическими и другими свойствами. Введение в пленку органических полимеров, имеющих в своем составе ионообменные группы, дает возможность получать композитные покрытия с ионообменными свойствами. Это позволяет модифицировать поверхность пленки органическими аналитическими реагентами противоположного заряда для дальнейшего использования в анализе как активных покрытий различных типов электрохимических и оптических сенсоров [4, 14]. В качестве модификаторов-катионообменников перспективно использование органических полиэлектролитов (ПЭ) — поливинилсульфокислоты (ПВСК), полистиролсульфокислоты (ПССК) и нафiona [16–18]. Для исследования катионообменных свойств упомянутых композитных покрытий в качестве спектрофотометрической метки могут быть использованы основные красители, а именно родамин 6Ж (Р6Ж), применяемый в фотомет-

рическом и люминесцентном методах анализа, в частности для определения иодатов [19]. Благодаря особенностям структуры молекулы Р6Ж в меньшей степени сорбируются поверхностью немодифицированного оксида кремния по сравнению с другими основными красителями, такими как кристаллический фиолетовый, фуксин, родамин С. Полученные композитные покрытия после сорбции упомянутого выше красителя Р6Ж в дальнейшем могут быть использованы также для твердофазно-спектрофотометрического определения иодатов в растворах.

Цель данной работы — исследование влияния природы и концентрации ПАВ на сорбционные свойства композитных покрытий на основе оксида кремния и органического катионообменника, синтезированных по золь-гель технологии, на примере сорбции красителя Р6Ж. В качестве катионообменников были исследованы ПВСК, ПССК и нафион; как кПАВ использовали растворы ЦТАБ, как нПАВ — Triton X-100, Tween 20 и Tween 80.

В работе использовали бидистиллированную воду, тетраэтоксисилан (ТЭОС) фирмы Aldrich; 4%-й раствор ПВСК, 7,5%-й раствор ПССК, 5%-й раствор нафиона, Triton X-100, ЦТАБ фирмы Sigma, Tween 20, Tween 80 фирмы Merk; $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор красителя Р6Ж (х.ч.); стекла покровные для микроскопов 24×24 мм.

Спектры поглощения и пропускания растворов и композитных покрытий измеряли с помощью спектрофотометра СФ-46, оптическую плотность — фотоэлектроколориметром КФК-2МП, рН растворов — на иономере И-130.

Золь-гель синтез проводили согласно работе [20], используя кислотный гидролиз ТЭОС в отсутствие и в присутствии ПАВ, которые вводили на начальной стадии золеобразования в концентрации от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. После получения гомогенных растворов золи объемом 10 мкл наносили на стекла с помощью микропипетки с дозатором. Стекла сушили на воздухе в течение суток. На поверхности образовывались прозрачные пленки — полученные без ПАВ (СГ), в присутствии Triton X-100 (СГ1), Tween 20 (СГ2) или ЦТАБ (СГ3). Для синтеза аналогичных пленок, модифицированных ПЭ, исходные золи смешивали с водными растворами соответствующих органических полимеров различной концентрации в соотношении золь : раствор катионообменника = 1:1 (об.) и далее поступали, как описано выше. Толщину полученных покрытий определяли методом оптической интерференции по спектрам про-

пускания пленок в диапазоне 900—1100 нм [21].

Емкость композитных пленок определяли по сорбции протонов методом потенциометрического титрования, как описано в работе [14].

Стекла с нанесенными пленками предварительно вымачивали в 10 мл смеси $C_2H_5OH:H_2O$ (7:3) по методике [12] для удаления темплата ПАВ и несвязавшегося ПЭ.

Для оценки сорбции Р6Ж полученными пленками в стакан емкостью 50 мл помещали 15 мл раствора красителя соответствующей концентрации, опускали в него стекло с нанесенной пленкой на 5—30 мин. Затем стекло вынимали, промывали бидистиллированной водой и измеряли его оптическую плотность при 540 нм. В качестве сравнения использовали стекло, полученное в аналогичных условиях, но не контактировавшее с раствором красителя.

Все синтезированные пленки прочно удерживались на поверхности стекол, не разрушались при контакте с водными растворами изученных неорганических и органических ионов, а также были прозрачны в видимой области спектра, что давало возможность непосредственно измерять их оптическую плотность. Толщина пленок, полученных в отсутствие и присутствии полиэлектролитов составляла (15 ± 3) мкм.

Поскольку пленка в своем составе содержит катионообменник, были изучены ионообменные свойства полученного композитного покрытия на примере сорбции Р6Ж.

На рис. 1 показаны спектры поглощения водного раствора Р6Ж в отсутствие и в присутствии

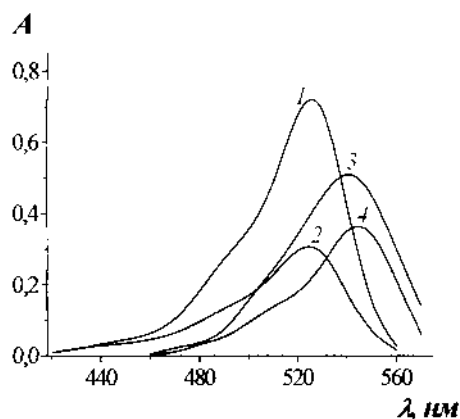


Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора Р6Ж в отсутствие (1) и в присутствии (2) ПВСК, а также композитных покрытий СГ2-ПВСК (3) и СГ2 (4) после контакта с раствором красителя. Концентрация, моль/л: Р6Ж — $1 \cdot 10^{-5}$ (1), $5 \cdot 10^{-6}$ (2), $1 \cdot 10^{-4}$ (3,4); содержание ПВСК в водном растворе и в исходном золе — 2 % об.

ПВСК (кривые 1,2) и пленок СГ2 и СГ2-ПВСК после их контакта с раствором красителя (кривые 3,4). Видно, что краситель активно сорбируется пленкой СГ2-ПВСК и в меньшей степени СГ2, не содержащей ПЭ. Максимумы спектров поглощения пленок после их контакта с Р6Ж (кривые 3,4) сдвинуты в более длинноволновую область по сравнению со спектрами водных растворов красителя (кривые 1,2). На поверхности СГ2-ПВСК после контакта с Р6Ж наблюдается некоторое уширение спектра и исчезновение плеча при 490 нм, наличие которого в спектре поглощения красителя в растворе и на поверхности СГ2 может свидетельствовать об образовании димеров Р6Ж при изученных концентрациях [22].

Было исследовано влияние природы полимерного катионообменника-модификатора на сорбционные характеристики композитных пленок, нанесенных на поверхность стекла. Сравнение кинетики сорбции Р6Ж пленками СГ2, содержащими ПВСК, ПССК или нафийон, показало, что оптимальным модификатором является ПВСК, так как оптическая плотность пленок, содержащих этот ПЭ, после контакта с Р6Ж имела наибольшее значение. При увеличении содержания ПВСК в золе оксида кремния сорбция Р6Ж на поверхности полученной пленки возрастала. Оптимальная концентрация ПВСК в исходном золе составляла 2 %. При более высоком содержании модификатора понижалась устойчивость и повышалась мутность пленок, что делало их малоприспособными в работе.

Полученные данные позволяют сделать вывод о существенном вкладе отрицательно заряженных групп органического катионообменника в механизм адсорбции основного красителя.

Природа и количество ПАВ, введенных в золь оксида кремния, должны существенно влиять на сорбционные свойства пленок. Кинетические кривые сорбции Р6Ж поверхностью композитных пленок СГ-ПВСК, синтезированных в отсутствие и в присутствии различных типов ПАВ (рис. 2), свидетельствуют, что применение в качестве темплата нПАВ Tween 20 (кривая 1) позволяет получить пленки с наилучшими сорбционными характеристиками. Для нПАВ Tween 80, отличающимся по структуре от Tween 20 лишь наличием двойной связи в углеводородной цепи бокового радикала, наблюдались аналогичные результаты. В дальнейшем работали с пленками, полученными в присутствии Tween 20.

Для улучшения сорбционных характеристик пленок необходимо полностью удалить ПАВ из объема сорбента. Минимальное время вымачи-

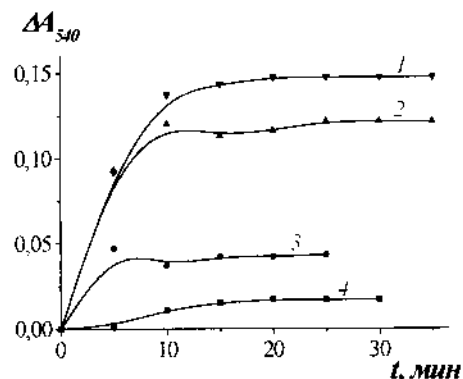


Рис. 2. Зависимость оптической плотности пленок СГ2-ПВСК (1), СГ1-ПВСК (2), СГ3-ПВСК (3) и СГ-ПВСК (4) от времени контакта с Р6Ж. Исходные золи содержали, моль/л: Tween 20 — $3.5 \cdot 10^{-2}$, Triton X-100 — $2.7 \cdot 10^{-2}$, ЦТАБ — $5 \cdot 10^{-2}$; содержание ПВСК в золях — 2 % об. Концентрация Р6Ж $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; в качестве сравнения применялись пленки, полученные в присутствии соответствующих ПАВ, но не содержащие ПЭ.

вания пленок в смеси этанол—вода перед работой, необходимое для получения воспроизводимых результатов по сорбции Р6Ж, составляло 2 ч. При вымачивании пленок в течение суток и более наблюдается некоторое разрушение поверхности. В дальнейшем работали с пленками, предварительно вымоченными 2 ч в водно-спиртовом растворе.

Кинетика сорбции Р6Ж поверхностью СГ2-ПВСК до и после ее обработки водно-спиртовым раствором заметно отличается (рис. 3, кривые 1 и 2). После обработки наблюдается некоторое уменьшение количества адсорбированного красите-

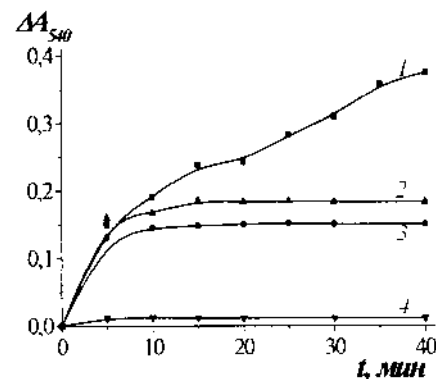


Рис. 3. Зависимость оптической плотности пленок СГ2-ПВСК (1,2) и СГ-2 (3,4) от времени контакта с Р6Ж. Пленки без предварительной обработки (1,3) и после обработки смесью этанол—вода (2,4). Концентрации: Р6Ж — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, исходный золь содержал: Tween 20 — 0.035 моль/л, ПВСК 2 % об.

ля пленкой СГ2-ПВСК, в то же время существенно сокращается период установления сорбционного равновесия. Для пленки СГ2 после обработки водно-спиртовым раствором время установления сорбционного равновесия изменяется незначительно, а количество адсорбированного Р6Ж уменьшается (рис. 3, кривые 3,4). Разрушения поверхности пленок при этом не наблюдается. Полученные данные могут свидетельствовать о том, что при контакте пленки с водно-спиртовым раствором происходит вымывание несвязавшихся с полимерной матрицей неполностью прогидролизовавших мономеров ТЭОС, а также молекул ПВСК, что приводит к уменьшению количества адсорбированного красителя, в то же время происходит вымывание молекул Tween 20, что облегчает доступ молекул красителя в первую очередь к адсорбционным центрам СГ2-ПВСК и приводит к сокращению времени установления сорбционного равновесия. Аналогичный эффект был ранее отмечен нами для порошка СГ1-ПССК, синтезированного в присутствии Triton X-100, на примере адсорбции азота [23].

Для выбора оптимальной концентрации Tween 20 в исходном золе была исследована кинетика сорбции Р6Ж пленками СГ2-ПВСК, полученными из золь-гелей оксида кремния с различным содержанием этого нПАВ. Было отмечено, что при увеличении концентрации Tween 20 от $1 \cdot 10^{-3}$ до 0.025 моль/л в исходном золе сорбция Р6Ж возрастает и выходит на постоянное значение при содержании Tween 20 в диапазоне 0.025–0.05 моль/л. При больших содержаниях нПАВ в золе синтезированные пленки малостойкие. Такое влияние концентрации Tween 20 на сорбционные свойства композитных пленок, очевидно, связано с изменением формы мицелл нПАВ, и, следовательно, структуры получаемой пленки, что описывалось ранее для порошков оксида кремния, синтезированных в присутствии ЦТАБ [6]. Время установления сорбционного равновесия по Р6Ж составляет 10 мин для пленок, полученных при содержании Tween 20 в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ –0.035 моль/л в исходном золе; при увеличении содержания нПАВ до 0.05 моль/л время установления равновесия увеличивается до 20 мин. Это может быть результатом неполного удаления нПАВ при его высоких концентрациях из пленки во время промывания водно-спиртовой смесью, а также изменения структуры композитной пленки. Для работы использовали пленки, полученные при концентрации Tween 20 в золе 0.035 моль.

Изотермы сорбции Р6Ж на поверхности СГ2

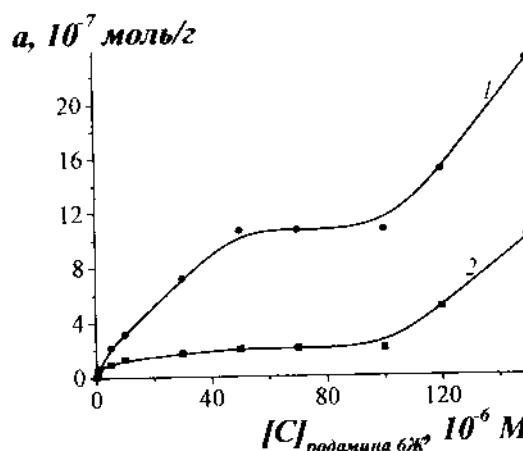


Рис. 4. Изотермы сорбции Р6Ж на поверхности СГ2-ПВСК (1) или СГ2 (2). Масса пленки на поверхности стекла — (31.4 ± 0.2) мг, объем водной фазы 10 мл.

и СГ2-ПВСК представлены на рис. 4. По виду изотерм можно сделать вывод, что на поверхности пленок вначале сорбируется монослой Р6Ж, затем происходит сорбция полислоев красителя. Емкость по монослою Р6Ж составляет: для СГ2-ПВСК — $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ моль/г, для СГ2 — $(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$ моль/г. Емкость композитных покрытий по протонам, измеренная методом потенциометрического титрования, для СГ2-ПВСК — $(3.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ моль/г, для пленки СГ2 — $(0.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ моль/г. Как видно из приведенных данных, емкость по красителю Р6Ж в 25 раз меньше, чем по протонам, что, очевидно, связано с более крупными размерами молекулы Р6Ж. Емкость СГ2-ПВСК как по протонам, так и по Р6Ж в 4–5 раз выше, чем для СГ2, что еще раз подтверждает существенный вклад отрицательно заряженных групп ПВСК в механизм адсорбции изученного красителя композитной пленкой.

Таким образом, электростатическое взаимодействие играет существенную роль в механизме сорбции Р6Ж поверхностью композитных пленок на основе оксида кремния и органического катионообменника, полученных по золь-гель технологии. Среди изученных ПЭ оптимальным модификатором была выбрана ПВСК. Композитные пленки на основе оксида кремния и ПВСК, полученные в присутствии нПАВ Tween 20 в качестве темплата, обладают лучшими сорбционными характеристиками, чем аналогичные покрытия, синтезированные в отсутствие ПАВ, в присутствии Triton X-100 или ЦТАБ.

Концентрация Tween 20 в исходном золе, а также предварительная обработка композитной

пленки водно-спиртовым раствором существенно влияют на ее сорбционные свойства, что имеет важное значение для синтеза композитных пленок с заданными химико-аналитическими характеристиками и дальнейшего их применения в качестве селективных покрытий химических сенсоров.

РЕЗЮМЕ. Спектрофотометричним методом з використанням катіонного барвника родаміну 6Ж (Р6Ж) вивчено сорбційні характеристики композитних плівок на основі оксиду силіцію і органічних полімерів — полістиролсульфокислоти (ПССК), полівінілсульфокислоти (ПВСК) або нафіону, отримані за золь-гель технологією в присутності катіонної (цетилтриметиламонію броміду) чи нейногенних (Triton X-100 або Tween 20) поверхнево-активних речовин в якості темплатів. Найкращі сорбційні характеристики по Р6Ж має плівка, яка містить ПВСК та одержана у присутності 0.025—0.035 моль/л Tween 20. Максимальна ємність такої плівки по моношару Р6Ж складає (1.1 ± 0.2) мкмоль/г.

SUMMARY. Sorption characteristics of the composite films based on silica and organic polymer — poly(styrenesulfonic acid) (PSSA), poly(vinylsulfonic acid) (PVSA) or nafion obtained by sol-gel technology in the presence of cationic surfactant (cetyltrimethylammomium bromide) or nonionic surfactants (Triton X-100 or Tween 20) as template were investigated spectrophotometrically using sorption of cationic dye Rhodamine 6G (R6G). The best sorption characteristics towards R6G possessed the film which contained PVSA and was synthesized in the presence of 0.025—0.035 mol/l Tween 20. Maximum sorption capacity of the monolayer of R6G onto the surface of such composite film was 1.1 ± 0.2 mol/g.

1. Моросанова Е.И., Азарова Ж.М., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 7. -С. 499—503.
2. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Золотов Ю.А., Скорняков В.И. // Там же. -2000. -55, № 12. -С. 1265—1270.

3. Lev O., Tsionssky M., Rabinovich L. et. al. // Anal. Chem. -1995. -67. -P. 22A—30A.
4. Collinson M. // Critical Rev. in Analyt. Chem. -1999. -29, № 4. -P. 289—311.
5. Matsuyama I., Susa K., Satoh S., Suganuma T. // Amer. Ceram. Soc. Bull. -1984. -63. -P. 1408—1411.
6. Raman N.K., Anderson M.T., Brinker C.J. // Chem. Mater. -1996. -8. -P. 1682—1701.
7. Zhang J.-L., Li W., Meng X.-K. et al. // J. Membrane Science. -2003. -222. -P. 219—224.
8. Nishiyama N., Saputra H., Park D.-H. et al. // Ibid. -2003. -218. -P. 165—171.
9. Connolly J., Singh M., Buckley C.E. // Phisica B: Condensed Matter. -2004. -350. -P. 224—226.
10. Li G.-J., Kawi S. // Talanta. -1998. -45. -P. 759—766.
11. Zhong Sh.-H., Li Ch.-L., Li Q., Xiao X.-F. // Separation and Purification Technology. -2003. -32. -P. 17—22.
12. Butler T.M., MacCraith B.D., McDonagh C. // J. Non-Crystalline Solids. -1998. -224. -P. 249—258.
13. Bao X., Zhao X.S., Li X., Li J. // Appl. Surface Science. -2004. -237. -P. 380—386.
14. Наджафова О.Ю., Гордиенко В.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 6. -С. 113—119.
15. Шилова О.А., Шилов В.В. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2003. -1, № 1. -С. 9—83.
16. Gutierrez J.A.R., Dominguez M.D.P., Macnas J.M.P. // Anal. Chim. Acta. -2004. -524. -P. 339—346.
17. Yi Ch., Tao Y., Wang B., Chen X. // Ibid. -2005. -541. -P. 73—81.
18. Zoppi R.A., Nunes S.P. // Electroanal. Chem. -1998. -445. -P. 39—45.
19. Liang A.-H., Jiang Zh.-L., Zhang B.-M. et al. // Analyt. Chim. Acta. -2005. -530. -P. 131—134.
20. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel sciences — the physics and chemistry of sol-gel processing. -London.: Academ. Press, 1990.
21. Goodman A.M. // Appl. Opt. -1978. -17, № 17. -P. 2779—2787.
22. Основы аналитической химии. Учебник для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. -2-е изд., перераб. и доп. -М.: Высш. шк., 2002.
23. Nadzhafova O.Yu., Zaitsev V.N., Drozdova M.V. et al. // Electrochem. Comm. -2004. -6. -P. 205—209.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 29.12.2005

УДК 547.814.5

Т.В. Шокол, В.В. Семенюченко, В.П. Хиля

СИНТЕЗ 8-ДИАЛКИЛАМИНОМЕТИЛ-7-ГИДРОКСИ-3-(4-ФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)ХРОМОНОВ

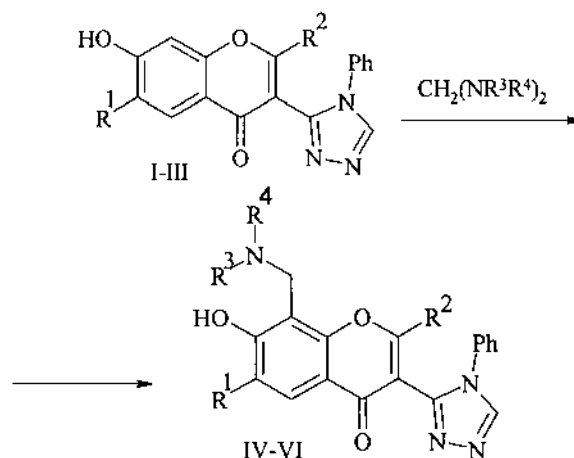
8-Диалкиламинометил-7-гидрокси-3-(4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил)хромоны синтезированы при взаимодействии соответствующих хромонов с бис(диалкиламино)метанами.

N-Замещенные аминотетильные производные флавоноидов проявили высокую аналептическую [1], гипертензивную [2] и антиспазмолитическую [3] активность и поэтому оказались эффективными стимуляторами центральной нервной системы и дыхательных путей [4–9]. Среди соединений этого класса найдены вещества, которые обладают бактерицидным [10, 11] и фунгицидным [11] действием, а также способствуют приросту массы животных [12]. Введение аминотетильной функции в 3-гетарилхромоны, которые объединяют в себе потенциально биологически активные хромоновое и гетероциклическое ядра, может придать таким соединениям ценные биологические свойства.

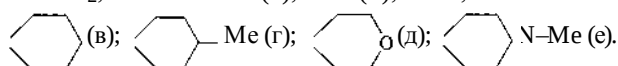
Аминотетильные производные флавонов и изофлавонов синтезировали аминированием соответствующих хлорметильных производных [3, 9, 12]. Однако классическим методом введения аминотетильной группы в орто-положение к гидроксильной группе в системе бензопирана является длительное кипячение амина, формальдегида и субстрата в спирте [2, 4, 5, 13–15]. При этом выходы целевых продуктов невысоки из-за протекания побочных процессов. Использование в качестве аминотетилирующих агентов бис(диалкиламино)метанов позволило избежать этих трудностей и с высокими выходами получить искомые продукты [11, 16].

Мы применили амины для аминотетилирования 7-гидрокси-3-(4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил)хромонов I–III [17]. Взаимодействие соединений I–III с небольшим избытком аминов диметиламина, диэтиламина, пиперидина, 4-метилпиперидина, морфолина и 4-метилпиперазина осуществляли в абсолютном диоксане. Во всех случаях аминотетильная группа вступает в наиболее активное 8-е положение с образованием оснований Манни-

ха IV–VI. Реакция с бис(диметил- и диэтиламино)метанами заканчивается в течение 1 ч, с другими — протекает более длительное время.



I, IV: R¹=R²=H; II, V: R¹=Et, R²=H; III, VI: R¹=Et, R²=NH₂; R³=R⁴=Me (a), Et (б); R³, R⁴=



8-Диалкиламино-7-гидрокси-3-(4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил)хромоны IV–VI являются бесцветными кристаллическими веществами. В спектрах ЯМР ¹H этих соединений, записанных в ДМСО-d₆, отсутствует синглет в области 6.67–6.89 м.д., принадлежащий протону в 8-м положении исходных хромонов. Вместо него появляется двухпротонный синглет в области 3.94–4.01 м.д. метиленовой группы и сигналы, характерные для диалкиламиногруппы. Для соединений IVa, Va — это шестипротонный синглет диметиламиногруппы при 2.40–2.45 м.д., а для диэтиламиногруппы продуктов IVб, Vб — триплет при 1.15–1.18 м.д. и квинтет в области 2.73–2.74 м.д. В случае 6-этилхромона Vб при 1.18 м.д. также резонируют про-

Т а б л и ц а 1

Характеристики соединений IV—VI

Соединение	Брутто-формула	Найдено вычислено, % N	$T_{пл}$, °C	Выход, %	Соединение	Брутто-формула	Найдено вычислено, % N	$T_{пл}$, °C	Выход, %
IVa	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₃	<u>15.38</u> 15.46	188	72	Vв	C ₂₅ H ₂₆ N ₄ O ₃	<u>13.13</u> 13.02	192	55
б	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₃	<u>14.64</u> 14.35	170	76	г	C ₂₆ H ₂₈ N ₄ O ₃	<u>12.88</u> 12.60	197	53
в	C ₂₃ H ₂₂ N ₄ O ₃	<u>13.90</u> 13.92	148	50	д	C ₂₄ H ₂₄ N ₄ O ₄	<u>13.04</u> 12.96	197	76
д	C ₂₂ H ₂₀ N ₄ O ₄	<u>13.88</u> 13.85	158	80	е	C ₂₅ H ₂₇ N ₅ O ₃	<u>15.98</u> 15.72	187	72
Va	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₃	<u>14.28</u> 14.35	199	72	VIб	C ₂₄ H ₂₇ N ₅ O ₃	<u>15.84</u> 16.16	292	44
б	C ₂₄ H ₂₆ N ₄ O ₃	<u>13.23</u> 13.39	172	79					

Т а б л и ц а 2

ЯМР ¹H спектры соединений IV—VI

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H (ДМСО- <i>d</i> ₆ , δ, м.д., J)
IVa	2.40 с (6H, 2CH ₃), 3.96 с (2H, CH ₂), 6.77 д (1H, 6-H, $J_{6,5}=8.8$ Гц), 7.40 с (5H, Ph), 7.67 д (1H, 5-H, $J_{5,6}=8.8$ Гц), 8.56 с (1H, 2-H), 8.77 с (1H, 5-H _{триазол}), OH обменялся с D ₂ O
IVб	1.15 т (6H, 2CH ₃ CH ₂ , $J=7.2$ Гц), 2.73 к (4H, 2CH ₃ CH ₂ , $J=7.2$ Гц), 4.10 с (2H, CH ₂), 6.71 д (1H, 6-H, $J_{6,5}=8.8$ Гц), 7.37 с (5H, Ph), 7.65 д (1H, 5-H, $J_{5,6}=8.8$ Гц), 8.55 с (1H, 2-H), 8.77 с (1H, 5-H _{триазол}), OH обменялся с D ₂ O
IVв	1.52 м (2H, (CH ₂) ₂ CH ₂ (CH ₂) ₂), 1.65 м (4H, (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂), 2.62 м (4H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂), 4.00 с (2H, CH ₂ N), 6.74 д (1H, 6-H, $J_{6,5}=8.8$ Гц), 7.41 с (5H, Ph), 7.67 д (1H, 5-H, $J_{5,6}=8.8$ Гц), 8.54 с (1H, 2-H), 8.76 с (1H, 5-H _{триазол}), OH обменялся с D ₂ O
IVд	2.64 м (4H, CH ₂ NCH ₂), 3.64 м (4H, CH ₂ OCH ₂), 3.94 с (2H, CH ₂), 6.84 д (1H, 6-H, $J_{6,5}=8.8$ Гц), 7.40 с (5H, Ph), 7.69 д (1H, 5-H, $J_{5,6}=8.8$ Гц), 8.58 с (1H, 2-H), 8.77 с (1H, 5-H _{триазол}), OH обменялся с D ₂ O
Va	1.18 т (3H, CH ₃ CH ₂ , $J=7.6$ Гц), 2.45 с (6H, 2CH ₃), 2.59 к (2H, CH ₃ CH ₂ , $J=7.6$ Гц), 4.03 с (2H, CH ₂ N), 7.41 с (5H, Ph), 7.55 с (1H, 5-H), 8.52 с (1H, 2-H), 8.74 с (1H, 5-H _{триазол}), OH обменялся с D ₂ O
Vб	1.18 т (9H, 3CH ₃ , $J=7.6$ Гц), 2.58 к (2H, CH ₃ CH ₂ , $J=7.6$ Гц), 2.74 к (4H, 2CH ₃ CH ₂ N, $J=7.6$ Гц), 4.12 с (2H, CH ₂ N), 7.41 с (5H, Ph), 7.53 с (1H, 5-H), 8.51 с (1H, 2-H), 8.75 с (1H, 5-H _{триазол}), OH обменялся с D ₂ O
Vв	1.18 т (3H, CH ₃ CH ₂ , $J=7.6$ Гц), 1.55 м (2H, (CH ₂) ₂ CH ₂ (CH ₂) ₂), 1.68 м (4H, (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂), 2.56 к (2H, CH ₃ CH ₂ , $J=7.6$ Гц), 2.61 м (4H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂), 4.03 с (2H, CH ₂ N), 7.41 с (5H, Ph), 7.52 с (1H, 5-H), 8.51 с (1H, 2-H), 8.74 с (1H, 5-H _{триазол}), OH обменялся с D ₂ O
Vг	0.98 д (3H, 4-CH ₃ рip, $J_{CH_3,CH}=6.4$ Гц), 1.17 т (3H, CH ₃ CH ₂ , $J=7.6$ Гц), 1.29 м (2H, 2C-Ha рip), 1.52 м (1H, C-Hpip), 1.74 д (2H, 2C-He рip, $J_{He,Ha}=12.8$ Гц), 2.29 т (2H, 2 N-C-Ha рip, $J_{Ha,He}=11.2$ Гц), 2.58 к (2H, CH ₃ CH ₂ , $J=7.6$ Гц), 3.02 д (2H, 2 N-C-He рip, $J_{He,Ha}=11.2$ Гц), 4.04 с (2H, CH ₂ N), 7.41 с (5H, Ph), 7.52 с (1H, 5-H), 8.50 с (1H, 2-H), 8.72 с (1H, 5-H _{триазол}), OH обменялся с D ₂ O
Vд	1.17 т (3H, CH ₃ CH ₂ , $J=7.6$ Гц), 2.59 к (2H, CH ₃ CH ₂ , $J=7.6$ Гц), 2.64 м (4H, CH ₂ NCH ₂), 3.57 м (4H, CH ₂ OCH ₂), 4.05 с (2H, CH ₂ N), 7.41 с (5H, Ph), 7.56 с (1H, 5-H), 8.56 с (1H, 2-H), 8.77 с (1H, 5-H _{триазол}), OH обменялся с D ₂ O
Ve	1.17 т (3H, CH ₃ CH ₂ , $J=7.6$ Гц), 2.25 с (3H, N-CH ₃), 2.58 к (2H, CH ₃ CH ₂ , $J=7.6$ Гц), 2.43 м (4H, CH ₂ N(CH ₃)CH ₂), 2.67 м (4H, CH ₂ NCH ₂), 4.04 с (2H, CH ₂ N), 7.41 с (5H, Ph), 7.54 с (1H, 5-H), 8.52 с (1H, 2-H), 8.73 с (1H, 5-H _{триазол}), OH обменялся с D ₂ O
VIб	1.17 т (9H, 3CH ₃ , $J=7.6$ Гц), 2.57 к (2H, 6-CH ₃ CH ₂ , $J=7.6$ Гц), 2.69 к (4H, 2 CH ₃ CH ₂ N, $J=7.6$ Гц), 4.03 с (2H, CH ₂), 7.37 с (5H, Ph), 7.40 с (1H, 5-H), 7.42 уш. с (2H, NH ₂), 8.60 с (1H, 5-H _{триазол}), OH обменялся с D ₂ O

тоны метильной группы этого заместителя, тогда как ее метиленовые протоны находятся в более сильном поле (2.58 м.д.) по сравнению с метиленовыми протонами диэтиламиногруппы. Протоны пиперидинового ядра соединений IVв, Vв представлены тремя группами сигналов при 1.52—1.55 м.д. (2H), 1.65—1.68 м.д. (4H) и 2.61—2.62 м.д. (4H), а метиленовые протоны морфолинового (IVд, Vд) и пиперазинового ядер (Ve) — двумя группами сигналов — при 2.64 м.д. (CH₂NCH₂) и 3.57—3.64 м.д. (CH₂OCH₂) для соединений IVд, Vд и 2.43, 2.67 м.д. — для соединения Ve. N-Метильная группа пиперазина Ve находится в области 2.25 м.д. В спектре ЯМР ¹H 4-метилпиперидинового производного Vг аксиальные и экваториальные протоны метиленовых групп пиперидина наблюдаются отдельно — мультиплет при 1.29 м.д. (2H, 2Ha), дублет (2H, 2He) при 1.74 м.д. с КССВ 12.8 Гц, триплет (2H, 2N—CHa) при 2.29 м.д. и дублет (2H, 2N—CHe) при 3.02 м.д. с КССВ 11 Гц. Сигналы протонов в 4-ом положении пиперидинового ядра представлены трехпротонным дублетом метильной группы при 0.98 м.д. и однопротонным мультиплетом СН-группы в области 1.52 м.д. Сигналы протонов триазольного фрагмента молекул IV—VI наблюдаются в области 8.60—8.77 м.д. — однопротонный синглет ароматического протона в 5-ом положении и при 7.40—7.41 м.д. — пятипротонный синглет N-фенильной группы. Сигналы протонов хромонового ядра соединений IV, V представлены однопротонным синглетом 2-Н протона в области 8.50—8.56 м.д., однопротонным синглетом 5-Н протона при 7.52—7.55 м.д. у 6-этилхромонов V либо однопротонными дублетами с КССВ 8.8 Гц в области 7.52—7.69 м.д. и 6.71—6.84 м.д. 5-Н и 6-Н протонов у 5,6-незамещенных хромонов IV. Уширенный двухпротонный синглет аминогруппы в спектре ЯМР ¹H продукта VIб наблюдается в области 7.42 м.д. Сигнал ОН-группы не наблюдается из-за обмена с D₂O. Сигналы протонов хромонового и триазольного ядер находятся в тех же областях, что и у исходных соединений.

Чистоту синтезированных соединений контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент — смесь хлороформ : метанол = 9:1. Спектры ЯМР ¹H записаны в ДМСО-*d*₆ на ЯМР-спектрометре Mercury 400 (Varian) с рабочей частотой 400 МГц с внутренним стандартом ТМС. Температуры плавления измерены на малогабаритном нагревательном столе типа Бозциус с наблюдательным устройством РНМК 05 фирмы VEB Analytik.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

6-*R*¹-2-*R*²-8-диалкиламинометил-7-гидрокси-3-(4-фенил-1,2,4-триазол-3-ил)хромоны (IV—VI). К суспензии 2 ммоль хромона I—III в 10 мл абсолютного диоксана добавляли 2.2 ммоль соответствующего 1,1-диаминометана для соединений I и 3 ммоль — для соединений II, III и кипятили 1—7 ч (контроль по ТСХ). Выпавший осадок соединения IVд отфильтровывали. В остальных случаях упаривали растворитель и образовавшийся маслообразный продукт перекристаллизовывали из этилацетата.

Выходы и константы соединений IV—VI приведены в табл. 1, данные спектров ЯМР ¹H — в табл. 2.

РЕЗЮМЕ. 8-Діалкіламінометил-7-гідрокси-3-(4-феніл-1,2,4-триазол-3-іл)хромони синтезовані за взаємодії відповідних хромонів з біс(діалкіламіно)метанами.

SUMMARY. 8-Dialkylaminomethyl-7-hydroxy-3-(4-phenyl-1,2,4-triazol-3-yl)chromones were synthesised by reaction of the corresponding chromones with bis(dialkylamino)methanes.

1. Пат. М2472 (Франция), Cl. A61k, C07d. -Publ. 19.05.1964.
2. Пат. 1333714 (Франция), Cl. A61k, C07d. -Publ. 2.08.1963.
3. Da Re P., Verlicchi L., Setnikar I. // Boll. chim. farm. -1960. -99. -P. 3—7.
4. Da Re P., Verlicchi L., Setnikar I. // J. Org. Chem. -1960. -25, № 7. -P. 1097—1100.
5. Ibrahim M.A., Omar N.M. // J. Pharm. Sci. U.A.R. -1965. -№ 6. -P. 211—215.
6. Setnikar I., Murmann W., Magistretti M.J. et al. // J. Med. Pharm. Chem. -1961. -3. -P. 471—488.
7. Da Re P., Verlicchi L., Setnikar I. et al. // Nature. -1959. -184, № 6. -P. 362, 363.
8. Пат. 2536170 (ФРГ), Cl. C07D, A61K. -Publ. 26.02.1976.
9. Пат. 867031 (Бельгия), Cl. C07D. -Publ. 13.11.1978.
10. Гаразд М.М., Гаразд Я.Л., Огороднийчук А.С. и др. // Химия природ. соединений. -1998. -№ 5. -С. 632—637.
11. Ward F.E., Garling D.L., Buckler R.T. et al. // J. Med. Chem. -1981. -24, № 9. -P. 1073—1077.
12. Пат. 2518986 (ФРГ), Cl. C07D, A23K, A61K. -Publ. 20.11.1975.
13. Tramontini M. // Synthesis. -1973. -№ 12. -P. 703—775.
14. Aknin J., Molho D. // Bull. Soc. chim. Fr. -1963. -№ 3. -P. 604—607.
15. Кухарева Т.С., Краснова В.А., Коротеев М.П. и др. // Журн. орган. химии. -2004. -40, № 8. -С. 1237—1240.
16. Фрасинюк М.С., Хиля В.П. // Химия гетероцикл. соединений. -1999. -№ 1. -С. 3—23.
17. Хиля В.П., Білашова І.Г., Голубушина Г.М. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1978. -№ 3. -С. 255—259.

Поступила 14.11.2005

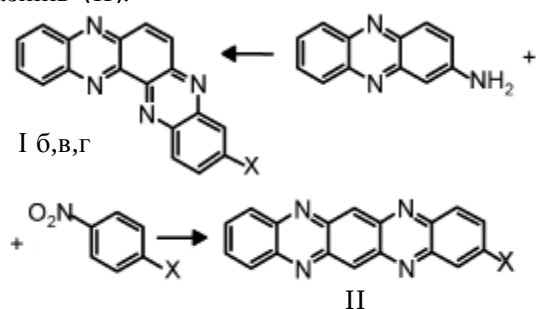
НОВІ ПІДХОДИ ДО СИНТЕЗУ ХІНОКСАЛІНО[2,3-*a*]ФЕНАЗИНІВ

Показано, що реакція Воля–Ауе нітроаренів з амінофеназинами веде до утворення хіноксаліно[2,3-*a*]феназинів (ХФ) і залежить від характеру замісників. Арамінуванням 2-нітрофеназину ариламинами при дії сильних основ отримані 1-ариламіно 2-нітрофеназини, при відновленні яких утворюються 1-ариламіно 2-амінофеназини. При піролізі останніх з оксидом свинцю утворюються ХФ. 1-(2'-Нітроариламіно) 2-нітрофеназини при відновленні металічним натрієм у метанолі перетворюються безпосередньо в ХФ. Розроблено зручний препаративний метод одержання 1-амінофеназину з амідів 1-феназинкарбонової кислоти.

Хіноксаліно[2,3-*a*]феназини (ХФ) — маловивчений клас органічних сполук. Вперше похідне ХФ — бісчетвертинну сіль діоксиду ХФ — синтезував Керманн ще в 1898 р. [1]. Незаміщений ХФ отримав Куксон [2] конденсацією циклогександіоніксу з *o*-фенілендіаміном. При вивченні реакції відновлення *N*-оксидів феназинів ариламинами нами було знайдено, що 2-нітрофеназин та його *N*-оксид конденсуються з ариламинами за відсутності сильних основ при 180—200 °С з утворенням відповідних похідних ХФ [3, 4]. Цей метод дає можливість отримувати алкіл- та алкоксипохідні ХФ з заданим положенням замісників за одну стадію. Однак ця реакція придатна лише для синтезу ХФ з електронодонорними замісниками, бо у випадку електроноакцепторних замісників мають місце вторинні реакції заміщення з утворенням нероздільної суміші продуктів.

Цікаво було використати для отримання ХФ класичний метод синтезу феназинів — реакцію Воля–Ауе, що дозволило б запобігти веденню реакції при високій температурі.

Взаємодія 2-амінофеназину з нітроаренами в умовах реакції Воля–Ауе може приводити до утворення похідних ХФ (I), або хіноксаліно[2,3-*b*]феназинів (II):



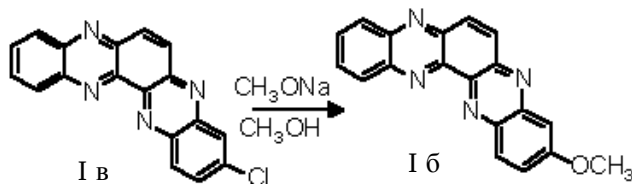
де X = H (I а), OCH₃ (I б), Cl (I в), CH₃ (I г).

Експериментально показано, що реалізується лише перший напрямок реакції. Аналогічно в цих умовах реагує і 1-амінофеназин з утворенням від-

повідного ХФ. Виходи ХФ при цьому незначні і не перевищують 2—5 %. 1-Аміно-2-метоксифеназин у реакції з нітробензолом утворює сполуку I а, причому вихід підвищується порівняно з реакцією 1-амінофеназину від 3.5 до 5.2 %, що, ймовірно, пов'язано з більш легким відходом метоксигрупи, ніж гідрид-йона. Це явище нами було відмічено раніше [5] при синтезі похідних ХФ високотемпературним арамінуванням, де при використанні 2-алкоксиариламіну отримувались виключно ХФ, що не містили алкоксигрупи.

Слід зазначити, що на противагу класичній реакції Воля–Ауе, де основним продуктом є *N*-оксиди феназинів, використання амінофеназинів у реакції Воля–Ауе веде лише до похідних ХФ, а їх *N*-оксиди не утворюються.

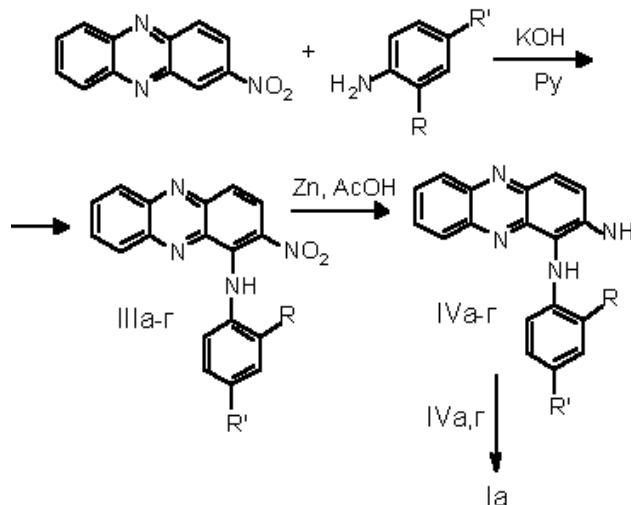
Більш м'які умови реакції Воля–Ауе порівняно з безпосереднім арамінуванням дозволили отримати в результаті взаємодії *n*-нітрохлорбензолу і 2-амінофеназину 3-хлор ХФ (I в) з виходом 2.8 %. Відомо, що атоми галоїду в β-положенні феназину досить рухливі і вступають в реакцію нуклеофільного заміщення з утворенням окси-, алкокси- і амінопохідних. Атом хлору в I в теж реакційноздатний і при кип'ятінні I в у розчині метилату натрію в абсолютному метанолі легко отримується відома сполука I б [5]:



Якщо 1- і 2-амінофеназини добре взаємодіють з нітробензолом з утворенням I а, то вже з *n*-нітрохлорбензолом реагує лише 2-амінофеназин з утворенням I в. Таким чином, реакція Воля–Ауе для амінофеназинів не носить універсального характеру.

Відомий препаративний метод одержання 1-амінофеназину досить трудомісткий, з низьким виходом цільового продукту. Нами розроблено новий шлях одержання 1-амінофеназину виходячи з легкодоступної 1-феназинкарбонової кислоти [6]. Її амід легко розщеплюється гіпобромідом натрію до 1-амінофеназину з високим виходом.

Можна припустити, що розділення процесів араминування і циклізації приведе до збільшення виходу похідних ХФ. Тоді отримання ХФ зведеться до синтезу похідних *o*-нітродіфеніламіну феназинового ряду та наступної їх циклізації в ХФ. Вперше такі сполуки були отримані П'єтра [7] обробкою ариламинами 1-піразоліл 2-нітрофеназину. Нами були підібрані умови безпосереднього введення ариламіногрупи в 2-нітрофеназин при проведенні реакції у розчині піридину при кімнатній температурі:



де III: R=R'=H (а); R=NO₂, R'=H (б); R=NO₂, R'=CH₃ (в); R=H, R'=OCH₃ (г). IV: R=NH₂, R'=H (б); R=NH₂, R'=CH₃ (в).

1-Ариламино 2-нітрофеназини — червоно-оранжеві кристалічні сполуки, добре розчинні в багатьох органічних розчинниках. Їх розчин у

концентрованій соляній кислоті дає синьо-зелене забарвлення (таблиця).

Відновлення III б,в цинковим пилом в оцтовокислomu розчині веде до 1-ариламіно 2-амінофеназинів (IV б,в). Сполуки IV б,в — червоно-фіолетові кристалічні речовини, розчинні в 2 %-й соляній кислоті з жовтим забарвленням.

Циклізація сполук IV а і IV г проводилася за методом Уотермана [8]. При нагріванні з оксидом свинцю отримано незаміщений ХФ (I а) з виходом 1.2 і 2.6 % відповідно. Для сполук III б, III в, що містять дві *o,o'*-нітрогрупи, використовували відомі методи відновлювальної циклізації 2,2'-динітродіфеніламіну [9, 10]. Дія метилату натрію, згідно з роботою [10], веде до невиділюваних дигідропохідних ХФ, які легко окисляються на повітрі відповідно в сполуку I а з виходом 5.1 % і 3-метил ХФ (I г) з виходом 2.7 %.

ПМР-спектри записані на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц в розчині DMSO-*d*₆. Для тонкошарової хроматографії використовували пластинки Silufol UV-254.

Хіноксаліно[2,3-*a*]феназини (Ia,в). У тригорлий реактор 0.5 л зі зворотним холодильником і мішалкою вміщували 5.86 г (0.003 М) 1- або 2-амінофеназину в 100 мл бензолу і при перемішуванні додавали 0.15 М нітроарену та 10 г розтертого гідроксиду калію. Суміш кип'ятили протягом 8—10 год, після чого охолоджували і виливали в 400 мл води. Утворений об'ємистий осад відфільтровували. Бензольний шар відділяли і переганяли з водяною парою до повного видалення надлишку нітроарену. Залишок висушували, розчиняли в хлороформі і хроматографували на колонці з оксидом алюмінію. Нижню червоно-коричневу зону, що містила I а, елюювали. Елюат випарювали, залишок промивали сухим ефіром (2×20 мл) для видалення азосполук та кристалізували з етанолу. У випадку використання *n*-нітрохлорбензолу відгонку з парою не проводили, а бензольний шар упарювали, залишок розчиняли в хлороформі і хроматографували на Al₂O₃. Крис-

1-Ариламино-2-нітрофеназини (III а-г)

Сполука	R	R'	T _{топл} , °C	Вихід, %	Знайде-но, %	Формула	Обрахо-вано, %	Дані ПМР
III а	H	H	194–195	15.1	17.57	C ₁₈ H ₁₂ N ₅ O ₄	17.71	7.51–8.62 м (11H), 11.21 (1H)
б	NO ₂	H	216–217	12.7	19.97	C ₁₈ H ₁₁ N ₅ O ₄	19.38	7.63–8.87 м (10H), 11.37 с (1H)
в	NO ₂	CH ₃	205–206	10.3	19.08	C ₁₉ H ₁₃ N ₅ O ₄	18.66	7.48–8.56 м (9H), 4.86 с (3H)
г	OCH ₃	H	184–185	16.2	15.27	C ₁₉ H ₁₄ N ₅ O ₃	16.18	7.60–8.42 (10H), 4.21 с (3H)

талізований з дихлоретану I в — жовта кристалічна речовина з $T_{\text{топл}}$ 318—319 °С.

Знайдено, %: Cl 10.92. $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{ClN}_4$. Обраховано, %: Cl 11.19.

3-Метоксихіноксаліно[2,3-а]феназин (I б). 210 мг (6.63×10^{-5} М) сполуки I в кип'ятили протягом ~40 год з розчином 0.5 г гідроксиду калію в суміші 20 мл метанолу і 10 мл води, після чого розбавили 100 мл води, охолодили і відфільтрували. Осад промили водою, висушили, розчинили у хлороформі і хроматографували на колонці з Al_2O_3 . Основну жовту зону елюювали. Елюат упарили і перекристалізували з метанолу. Отримано 37 мг (17.9 %) жовтої кристалічної речовини з $T_{\text{топл}}$ 278—279 °С. Не дає депресії $T_{\text{топл}}$ з відомим I б [4].

1-Амінофеназин. 10 г (0.045 М) амідів 1-феназинкарбонової кислоти [6] додавали протягом 20 хв при 20 °С до розчину 9.6 г бромів і 12 г гідроксиду натрію в 100 мл води при перемішуванні. Розчин перемішували ще 30 хв при 65—70 °С, охолоджували, осад 1-амінофеназину відфільтрували, промили водою. Для очистки його двічі переосадили з 2 %-го розчину HCl лугом. Вихід — 5.5 г (63 %) з $T_{\text{топл}}$ 175—176 °С.

1-Ариламино 2-нітрофеназини (III а-г). Суспензію 0.005 М 2-нітрофеназину в 10 мл піридину при перемішуванні нагрівали до утворення прозорого розчину, додавали 5 мл води, охолоджували до 20 °С. До утвореної дрібнодисперсної суспензії додавали 0.015 М відповідного ариламіну. При інтенсивному перемішуванні протягом 30 хв прибавляли краплями розчин 1.0 г гідроксиду калію в 10 мл води. Після потемніння розчин перемішували ще 30 хв. Потім реакційну суміш виливали у 200 мл води, підкислювали до нейтральної реакції. Осад відфільтровували, промивали водою, сушили, розчиняли в хлороформі і хроматографували на колонці з Al_2O_3 . З нижньої червоно-фіолетової зони елюювали цільовий продукт сумішшю хлороформ—етанол. Елюат упарювали і кристалізували з придатного розчинника.

1-Ариламино 2-амінофеназини (IV б,в). Суспензію 0.005 М сполук III б чи III в у 20 мл оцтової кислоти і 20 мл води нагрівали до 35—40 °С. При енергійному перемішуванні додавали чотирма—п'ятьма порціями надлишок порошку цинку (1.2—1.5 г). Після того як розчин став прозорим з червоно-фіолетовим забарвленням і за даними ТШХ встановлено відсутність вихідного продукту, надлишок цинку відфільтровували. До фільтрату додавали NH_4OH до pH 8—9. Колір розчину змінювався на фіолетово-коричневий, випадав темний осад, який відфільтровували, про-

мивали водою, сушили і кристалізували з придатного розчинника.

1-(2'-Амінофеніламіно) 2-амінофеназин (IV б). Темно-фіолетові голки з $T_{\text{топл}}$ 286—287 °С, вихід — 38.2 %.

Знайдено, %: N 22.85. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5$. Обраховано, %: N 23.24.

1-(2'-Аміно-4'-метилфеніламіно)-2-амінофеназин (IV в). Темно-фіолетові голки з $T_{\text{топл}}$ 279—280 °С, вихід — 49.2 %.

Знайдено, %: N 21.93. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_5$. Обраховано, %: N 22.21.

Хіноксаліно[2,3-а]феназин (I а). Ретельно розтерту суміш сухих 0.005 М сполук IV а або IV г і 10 г оксиду свинцю нагрівали 4 год при 250—280 °С. Після охолодження чорно-коричневу пористу масу подрібнювали і екстрагували 200 мл хлороформу в приладі Сокслета. Екстракт упарювали до об'єму 50 мл і пропускали через колонку з Al_2O_3 . Нижню жовто-коричневу зону елюювали сумішшю хлороформ—етанол. Елюат упарювали досуха, залишок кристалізували з метанолу. Виходячи з IV а отримано 17 мг (1.2 %) сполуки I а, а з IV г — 37 мг (2.6 %) I а.

Хіноксаліно[2,3-а]феназини (I а, I г). 0.005 М сполук III б або III в розчиняли в 100 мл метанолу, при енергійному перемішуванні додавали порціями 10 г (5×2 г) металічного натрію протягом 2 год. Потім нагрівали 2.5 год зі зворотним холодильником. Після охолодження реакційну суміш виливали в 400 мл води, червоно-коричневий осад відфільтровували, промивали водою, 2 %-ю соляною кислотою, водою і висушували. Сухий осад розчиняли хлороформом і хроматографували на колонці з Al_2O_3 . Нижню жовту зону елюювали сумішшю хлороформ—метанол. Елюат упарювали досуха, залишок кристалізували. Виходячи з III б отримано 72 мг (5.1 %) I а (метанол), а з III в — 40 мг (2.7 %) I г (бензол—етил-ацетат) [3].

РЕЗЮМЕ. Показано, что реакция Воля-Ауэ нитроаренов с аминафеназинами приводит к образованию хиноксалино[2,3-а]феназинов (ХФ) и зависит от характера заместителей. Араминированием 2-нитрофеназина ариламинами под действием сильных оснований получены 1-ариламино 2-нитрофеназины, при восстановлении которых образуются 1-ариламино 2-аминифеназины. При пиролизе последних с окисью свинца образуются ХФ. 1-(2'-Нитроариламино) 2-нитрофеназины при восстановлении металлическим натрием в метаноле превращаются непосредственно в ХФ. Разработан удобный препаративный метод получения 1-аминифеназина из амида 1-феназинкарбоновой кислоты.

SUMMARY. It was shown that Wohl-Aue reaction of nitroarenes with aminophenazines results in formation of quinoxalino[2,3-*a*]phenazines (QP) and depends on character of substituents. Amination of 2-nitrophenazine by arylamines under action of the strong bases are received 1-arylamino 2-nitrophenazines, which reduction 1-arylamino 2-aminophenazines. QP are formed under pyrolysis with lead oxide 1-(2'-Nitroarylamino) 2-nitrophenazines are reduced by metallic sodium in methanole directly to QP. Convenient preparative method of synthesis of 1-aminophenazine from amide 1-phenazincarbonic acid is proposed.

1. *Kehrmann F., Duret A.* // *Ber.* -1898. -**31**. -P. 2437.
2. *Cookson G.H.* // *J. Chem. Soc.* -1953. -**31**. -P. 1328—1331.

3. *Баращенко Г.Г., Серебряный С.Б., Федоряк Д.М.* // Докл. АН Украины. -1992. -№ 11. -С. 120—122.
4. *Баращенко Г.Г., Серебряный С.Б., Федоряк Д.М.* // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 5. -С. 49—52.
5. *Баращенко Г.Г., Серебряный С.Б., Федоряк Д.М.* // Там же. -1996. -**62**, № 11. -С. 66—70.
6. *Мокрушин В.С., Пушкарева З.В., Пашкевич Т.К., Рысакова Е.Н.* // Хим. фарм. журн. -1969. -№ 5. -С. 32—35.
7. *Pietra S., Casiraghi G.* // *Gazz. Chim. Ital.* -1970. -**100**, № 2. -P. 119—121.
8. *Campbell G.M., Le Fevre C.G., Le Fevre R.G.W., Turner E.E.* // *J. Chem. Soc.* -1938. -P. 404—409.
9. *Tomlinson N.L.* // *Ibid.* -1938. -P. 158—163.
10. *Розум Ю.С.* // Укр. хим. журн. -1950. -**16**, № 4. -С. 434—440.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ

Надійшла 13.07.2005

УДК 547.82 + 546.171

Н.Н. Смоляр, Ю.М. Ютилов

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 4-(R-АМИНО)-3-НИТРОПИРИДИНОВ В ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛА В УСЛОВИЯХ ГИДРАЗИНОЛИЗА

При нагревании 4-амино-3-нитропиридина или 4-алкиламино-3-нитропиридинов с избытком гидразингидрата происходит образование одного и того же соединения — гидразона 3-ацетилпиразола. Строение последнего доказано встречным синтезом из заведомого 3-ацетилпиразола. Окисление гидразона 3-ацетилпиразола перманганатом калия приводит к пиразол-3-карбоновой кислоте. На основании экспериментальных и литературных данных предложена схема превращений 4-(R-амино)-3-нитропиридинов в условиях гидразинолиза.

Ранее [1] на примере 5-нитро-2-пиридона было установлено, что это соединение при нагревании с избытком гидразингидрата превращается в гидразид пиразолил-3-уксусной кислоты. В ходе дальнейшей работы было обнаружено, что 3-нитро-2-пиридон, в отличие от 5-нитро-2-пиридона, в аналогичных условиях превращается в незамещенный пиразол [2]. Возможность протекания аналогичного превращения в ряду 5-нитро- и 3-нитропроизводных 2-аминопиридина побудила нас изучить взаимодействие этих веществ с гидразингидратом. Исследования показали, что данные нитроаминопиридины в условиях, аналогичных рециклизации 3-нитро- и 5-нитро-2-пиридона, образуют один и тот же продукт реакции 3-аминопиридин [3].

В связи с этим представлялось целесообразным подвергнуть гидразинолизу 4-амино- (I а), 4-метиламино- (I б) и 4-этиламино-3-нитропиридин (I в) и проследить, что будет происходить в

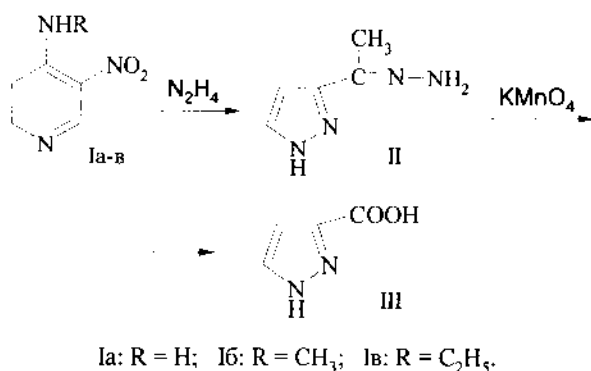
условиях гидразинолиза со структурой данных нитроаминопиридинов.

Мы обнаружили, что при нагревании 4-амино-3-нитропиридина (I а) с гидразингидратом образуется основание, данные элементного анализа которого соответствуют брутто-формуле $C_5H_8N_4$. В ИК-спектре этого соединения имеется полоса поглощения в области 1645 см^{-1} , обусловленная колебаниями $C=N$ группы. Масса молекулярного иона данного соединения, определенная масс-спектрометрическим измерением, соответствует M^+124 . Спектр ЯМР 1H полученного основания характеризуется наличием синглетного сигнала метильной группы при 2.16 м.д. и сигналов двух протонов в виде дублетов с химическими сдвигами 6.47 и 7.62 м.д., константы спин-спиновой взаимодействия которых равны 2.2 Гц. Последнее обстоятельство, а также данные ИК- и ЯМР 1H спектров свидетельствуют о том, что продукт рециклизации 4-амино-3-нитропиридина (I а) пред-

© Н.Н. Смоляр, Ю.М. Ютилов, 2007

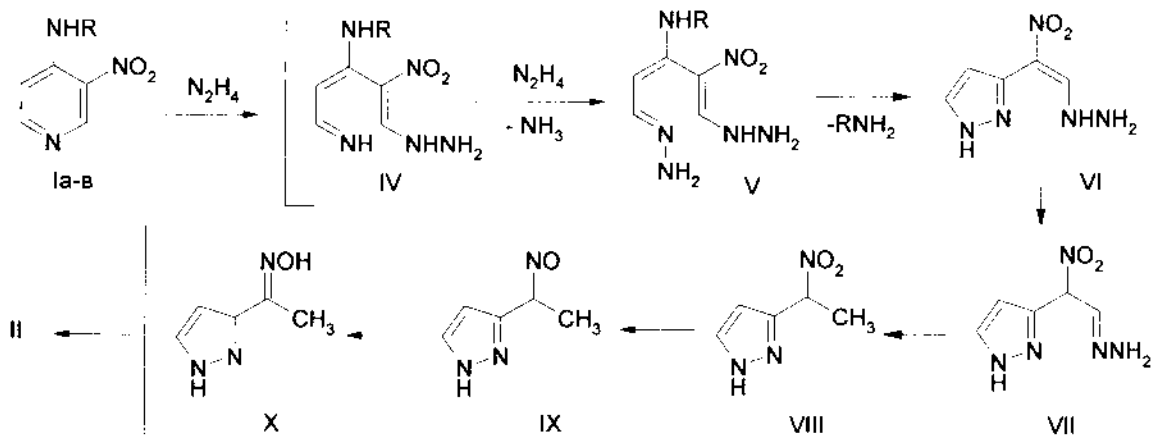
ставляет собой не что иное, как гидразон 3-ацетилпиразола (II). Данное соединение оказалось идентичным гидразону, полученному из 3-ацетилпиразола [4]. При окислении гидразона 3-ацетилпиразола перманганатом калия происходит образование пиразол-3-карбоновой кислоты (III) [5].

Оказалось, что и при нагревании с гидразингидратом 4-алкиламино-3-нитропиридинов (I б,в) в условиях, аналогичных 4-амино-3-нитропиридину (I а), образуется один и тот же продукт — гидразон 3-ацетилпиразола (II).



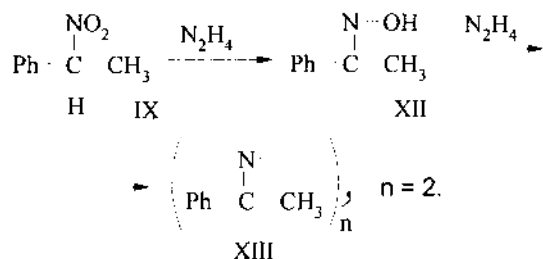
На основании экспериментальных и литературных данных нами предложена схема превращений 3-нитро-4-аминопиридина и его N-алкилзамещенных (I а-в) в условиях гидразинолиза до пиразола (II) (схема ниже).

Первоначально нуклеофильной атаке гидразином подвергается атом углерода в положении 2, приводящей к раскрытию пиридинового цикла до промежуточного продукта IV, последующему замещению енаминовых атомов азота на гидразиновые группы структуры V и циклизации в пиразол VI. Последующая изомеризация в нитроэтиленовом фрагменте промежуточной структуры VI приводит к гидразону VII. Метильная группа появляется в α -нитроэтильном фрагменте структуры VIII благодаря восстановлению концевой гидразонной группы (структура VII). В пользу представления о восстановлении гидразином гидразонного фрагмента до метильной группы свидетельствуют литературные данные по гидразинолизу α -диметиламиноацетофенона [6].



Все последующие превращения связаны с нитрогруппой α -нитроэтилового фрагмента структуры VII. Вполне вероятно, что нитрогруппа восстанавливается гидразином до нитрозогруппы структуры IX, которая затем изомеризуется в оксимную, что приводит к структуре X. Для обоснования данного предположения мы прибегли к моделированию той части (превращение структуры IX и X в II), которая касается трансформации нитрогруппы или оксимной группы при действии гидразина.

Оказалось, что при нагревании до $140^\circ C$ α -нитроэтилбензола (XI) с гидразингидратом происходит восстановление нитрогруппы, вероятно, до оксима XII (нитрозосоединения) и вытеснение гидроксилamina избытком гидразина с образованием азина ацетофенона (XIII):



Нами показано, что и при взаимодействии оксима ацетофенона XII с гидразингидратом в условиях, аналогичных α -нитроэтилбензолу, образуется один и тот же продукт реакции с количественным выходом — азин ацетофенона (XIII).

Приведенные сведения дают обоснованное

объяснение предполагаемого механизма протекания реакции гидразинолиза нитроаминопиридинов (I а–в).

Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений записаны на приборе Tesla BS-467 С (рабочая частота 80 МГц) в CF_3COOH , а также на спектрометре Gemini-200 с рабочей частотой 200 МГц в ДМФА- d_7 . Внутренний стандарт — ГМДС. ИК-спектры измерены на приборе UR-20 в таблетках KBr. Масс-спектры записаны на приборе DS-55. Контроль чистоты и индивидуальности полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюенты — спирт, хлороформ). Анализируемые вещества проявляли в УФ-свете или парами иода. Синтез исходных соединений (I а–в) описан в работах [9, 10].

Гидразон 3-ацетилпиразола (II). А. Смесь 1.4 г (10 ммоль) соединений I а–в и 10 мл гидразингидрата нагревали при 140 °С в течение 5–7 ч, затем отгоняли избыток гидразингидрата в вакууме водоструйного насоса. Остаток экстрагировали бензолом и после отгонки из экстракта растворителя получили соединение II с т.пл. 147–149 °С (бензол) и выходами, соответственно, 45, 36 и 30 %. Спектр ЯМР ^1H (ДМФА- d_7 , δ , м.д.): 2.16 с (3H, CH_3); 6.47 д (1H, H^4 , $J=2.2$ Гц); 7.64 д (1H, H^5 , $J=2.2$ Гц). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3320, 3175, 3125, 3030, 2970–2900, 1645, 1535, 1360, 1045, 800, 770, 700. Масс-спектр, m/z (1 отн., %): 125 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 124 (23) M^+ , 108 (82) $[\text{M}-\text{NH}_3]^+$.

Найдено, %: С 48.22; Н 6.35; N 45.33. $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4$. Вычислено, %: С 48.37; Н 6.49; N 45.13. М 124.15.

Б. Смесь 1.1 г (10 ммоль) 3-ацетилпиразола и 0.5 г (10 ммоль) гидразингидрата в 3 мл спирта нагревали 0.5 ч при 70–80 °С. Спирт отгоняли в вакууме водоструйного насоса, остаток перекристаллизовывали из бензола. Выход 1.2 г (97 %), т.пл. 148–149 °С. Депрессия температуры плавления пробы смешения с образцами соединения II, приготовленными по методике А, отсутствует. ИК- и ЯМР ^1H спектры данного гидразона совпадают со спектрами продукта гидразинолиза соединений I а–в.

Пиразол-3-карбоновая кислота (III). Растворили 0.8 г (6.4 ммоль) гидразона 3-ацетилпиразола в 45 мл воды и к данному раствору при 85–90 °С частями прибавляли 6.0 г (3.8 ммоль) перманганата калия. После прибавления последней порции перманганата калия нагревание смеси продолжали еще 2 ч. Затем отфильтровали двуокись марганца и промывали несколько раз ее горячей водой. Объединенные фильтрат и промывные воды упаривали до 1/4 объема. Выпавший осадок

отфильтровали и сушили. Выход 0.5 г (70 %), т.пл. 214–216 °С (из спирта). По данным работы [5] т.пл. 216–217 °С. Спектр ЯМР ^1H (CF_3COOH , δ , м.д.): 7.33 д (1H, H^4 , $J=2.0$ Гц); 8.25 д (1H, H^5 , $J=2.0$ Гц).

Азин ацетофенона (XIII). А. Смесь 1.51 г (10 ммоль) α -нитроэтилбензола (XI) и 5.0 мл гидразингидрата нагревали при 130–140 °С 4–5 ч. Избыток гидразингидрата отгоняли в токе азота в вакууме водоструйного насоса. Остаток растирали в 2-пропанол, отфильтровывали и сушили. Выход 1.1 г (93 %), т.пл. 122 °С (из 2-пропанола). По данным [7] т.пл. 124 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМФА- d_7 , δ , м.д.): 2.34 с (6H, 2CH_3); 7.49–7.54 м (5H, C_6H_5); 7.98–8.04 м (5H, C_6H_5).

Найдено, %: С 81.10; Н 6.78; N 11.72. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 81.32; Н 6.82; N 11.85.

Б. Смесь 1.35 г (10 ммоль) оксима ацетофенона (XII) и 5 мл гидразингидрата нагревали при 130–140 °С 4 ч. Затем продукт реакции (XIII) выделяли аналогично вышеприведенному методу А. Выход 1.18 г (~100 %), т.пл. 123 °С (из 2-пропанола). Спектр ЯМР ^1H (ДМФА- d_7 , δ , м.д.): 2.31 с (6H, 2CH_3); 7.48–7.53 м (5H, C_6H_5); 7.97–8.03 м (5H, C_6H_5). Смешанная проба азина (XIII) с т.пл. 122 °С (метод А) и азина (XIII) с т.пл. 123 °С (метод Б) дает т.пл. 122 °С.

РЕЗЮМЕ. При нагріванні 4-аміно-3-нітропіридину або 4-алкіламіно-3-нітропіридинів з надлишком гідрозингідрату відбувається утворення однієї і тієї ж сполуки гідрозона 3-ацетилпіразолу. Будова останньої підтверджена зустрічним синтезом її з відомого 3-ацетилпіразолу. Окиснення гідрозону 3-ацетилпіразолу приводить до піразол-3-карбонової кислоти. На основі експериментальних та літературних даних запропоновано найбільш імовірний механізм цього циклоперетворення.

SUMMARY. By heating of the 4-amino-3-nitropyridine or 4-alkylamino-3-nitropyridine with excess of the hydrazine hydrate the formation of one and the same compound 3-acetylpyrazole hydrazone take place. The structure of latter was proved by counter synthesis from notorious 3-acetylpyrazole. The oxidation of 3-acetylpyrazole hydrazone leads to pyrazole-3-carboxylic acid. On the basis of experimental and literary data the most probable mechanism of this recyclization was proposed.

1. Ютилов Ю.М., Смоляр Н.Н. // Химия гетероцикл. соединений. -1985. -№ 12. -С. 1686–1687.
2. Ютилов Ю.М., Смоляр Н.Н. // Там же. -1986. -№ 8. -С. 1136–1637.
3. Ютилов Ю.М., Смоляр Н.Н. // Журн. орган. химии. -1990. -27, № 5. -С. 1598–1599.
4. Несмеянов А.Н., Кочетков Н.Н. // Докл. АН СССР.

- Сер. Хим. -1951. -77, № 1. -С. 65—68.
 5. Jones R.G. // J. Amer. Chem. Soc. -1949. -71, № 12. -Р. 3394—4000.
 6. Letsinger R.L., Collat I. // Ibid. -1952. -74, № 3. -Р. 621—623.
 7. Cohen S.G., Groszos S.J., Sparrov D.B. // Ibid. -1950.

- 72, № 9. -Р. 3947—3951.
 8. French C.M., Harrison D. // J. Chem. Soc. -1955. -№ 10. -Р. 3513—3517.
 9. Koenigs E., Miels M., Gurlt H. // Ber. -1924. -57. -S. 1179—1187.
 10. Bremer O. // Ann. -1935. -518. -S. 274—289.

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

Поступила 25.07.2005

УДК 547.873 + 547.779.1

В.М. Брицун, А.М. Єсипенко, М.О. Лозинський

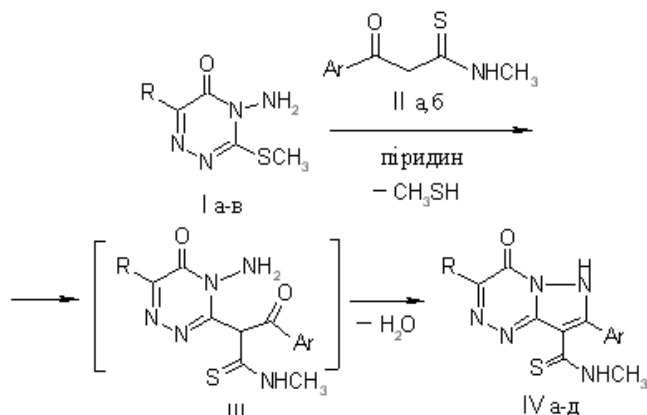
СИНТЕЗ 3-Р-8-(N-МЕТИЛАМІНОТІОКАРБОНІЛ)-7-АРИЛ-1,4-ДИГІДРОПІРАЗОЛО-[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИН-4-ОНІВ

4-Аміно-3-метилтіо-6-Р-4,5-дигідро-1,2,4-триазин-5-они в присутності піридину реагують з такими СН-кислотами, як 3-арил-N-метил-3-оксопропантіоаміди, утворюючи при цьому 3-Р-8-(N-метиламінотіокарбоніл)-7-арил-4,6-дигідропіразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-они, структуру яких доведено за допомогою ІЧ- та ЯМР ¹Н-спектроскопії.

Похідні 1,2,4-триазину мають велике практичне значення і можуть застосовуватись як пестициди, барвники та лікарські засоби (антибактеріальні, антивірусні, протитуберкульозні), а також для гравиметричного визначення важких металів (талію, паладію, осмію) [1]. Тому пошук нових методів синтезу і функціоналізації 1,2,4-триазинів є важливим напрямком у сучасній органічній хімії.

Раніше [2—4] було показано, що 4-аміно-3-метилтіо-6-Р-4,5-дигідро-1,2,4-триазин-5-они в основному середовищі конденсуються з такими СН-кислотами, як малондинітрил [2], ацетил-ацетон і ацетооцтовий естер [3], арилсульфонілацетонітрили [4] з утворенням дигідропіразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-онів. Продовжуючи дослідження реакцій гетероциклізації в ряду 1,2,4-триазин-5-онів [4, 5] і 3-оксо-3-Р¹-N-Р²-пропантіоамідів [6—8], ми встановили, що в якості СН-кислот, придатних для циклоконденсацій, можна використовувати також 3-арил-N-метил-3-оксопропантіоаміди.

Нами показано, що 4-аміно-3-метилтіо-6-Р-4,5-дигідро-1,2,4-триазин-5-они (I а-в) в киплячому піридині реагують з 3-арил-N-метил-3-оксопропантіоамідами (II а,б) з утворенням 3-Р-8-(N-метиламінотіокарбоніл)-7-арил-4,6-дигідропіразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-онів (IV а-д), виходи яких становлять 36—62 %:



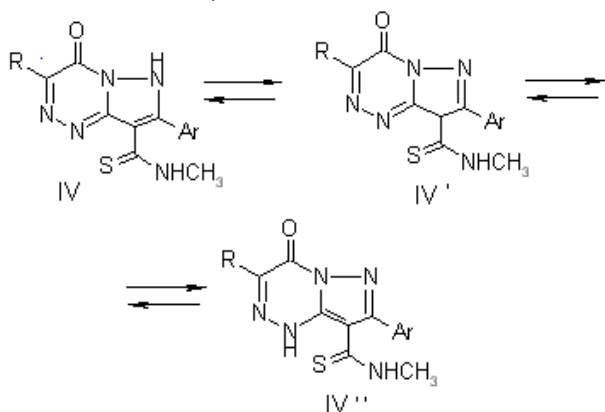
I а, IV а,г: R = C(CH₃)₃; I б, IV б,д: R = CH₃; I в, IV в: R = C₆H₅; II а, IV а-в: Ar = C₆H₅; II б, IV г,д: Ar = 4-ClC₆H₄.

Дигідропіразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-они (IV а-д) — високоплавкі забарвлені речовини, які мають колір від жовтого до кременого і дуже погано розчиняються у полярних органічних розчинниках.

Слід відзначити, що в цю реакцію вступають тільки 3-арил-N-метил-3-оксопропантіоаміди, але не ізомерні їм N-арил-3-оксобутантіоаміди. Ймовірно, цей факт пояснюється більшою кислотністю СН₂-групи 3-арил-N-метил-3-оксопропантіоамідів у порівнянні з кислотністю цієї ж групи N-арил-3-оксобутантіоамідів [9].

© В.М. Брицун, А.М. Єсипенко, М.О. Лозинський, 2007

У спектрах ЯМР ^1H дигідропіразоло[5,1-с]-[1,2,4]тріазин-4-онів (IV а–д) характеристичними є сигнали протонів N-метилтіокарбонільної, арильної і NH-груп (відповідно 3.07—3.10, 10.09—10.29, 7.45—8.03 і 13.51—14.17 м.ч.). В ІЧ-спектрах сполук IV а–д спостерігаються смуги коливань груп NH, Ar і C=O (відповідно 3200, 3000 і 1720—1700 cm^{-1}).



Слід відзначити, що водень NH-групи в гетеросистемах такого типу рухомий, внаслідок чого дигідропіразоло[5,1-с]-[1,2,4]тріазин-4-они (IV а–д) можуть існувати в трьох таутомерних формах (IV, IV', IV''). Але в роботах [2—4], присвячених синтезу цієї гетероциклічної системи, це питання не було висвітлене.

Протони, які в спектрах ЯМР ^1H мають інтервал значень хімічного зсуву 13.51—14.17 м.ч., знаходяться в дуже слабкому полі, і, відповідно, можуть належати тільки NH-групам структур IV і IV'' [10]. Сигнали протонів NH-груп є доволі вузькими (напівширина сигналу становить 8.8—10.6 Гц), що свідчить про низьку швидкість обміну і наявність однієї таутомерної форми. Більш імовірним є існування піразоло[5,1-с]-[1,2,4]тріазин-4-онів у формі IV, тому що у випадку такої структури довжина ланцюга спряження більша, ніж у випадку структури IV' і IV'', що енергетично вигідніше. Вірогідно, в сполуках IV а–д існує спряження карбонільної групи з азотом N-6 через систему подвійних зв'язків, що спричиняє підвищення електронної густини на кисні за рахунок зменшення її на N-6, що, в свою чергу, і робить протон NH-6 більш рухомих.

Імовірно, при дії піридину на 3-оксопропантіоамід (II) спочатку відбувається генерування карбаніону, який нуклеофільно атакує 1,2,4-тріазин-5-он (I) по місцю низької електронної густини — по вуглецю C-3. При цьому протікає елімінування метилтіогрупи і, вірогідно, утворюється

інтермедіат (III), в якому перебігає внутрішньо-молекулярна конденсація аміногрупи NH_2 -5 і карбонільної групи, що приводить до утворення дигідропіразоло[5,1-с]-[1,2,4]тріазин-4-ону (IV).

Таким чином, нами показано, що 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди можуть використовуватись як поліфункціональні СН-кислоти, що дозволяє синтезувати конденсовані гетероцикли, які містять N-алкілтіоамідний фрагмент.

Сpektри ЯМР ^1H записані на приладі Varian -300 (робоча частота 300 МГц), внутрішній стандарт ТМС. ІЧ-спектри зареєстровані на приладі UR-20 в таблетках KBr.

Синтез 3- R -8-(N-метиламінотіокарбоніл)-7-арил-4,6-дигідропіразоло[5,1-с]-[1,2,4]тріазин-4-онів (IV а–д). Розчин 0.001 моль 4-аміно-3-метилтіо-6- R -4,5-дигідро-1,2,4-тріазин-5-онів (I а–в) і 0.001 моль 3-арил-N-метил-3-оксопропантіоамідів (II а,б) в 3 мл піридину кип'ятили 8 год, охолоджували, відфільтровували осад піразоло[5,1-с]-[1,2,4]тріазин-4-ону (IV а–д), промивали його етанолом (2х3 мл) і сушили.

3-(*m*-Бутил)-8-(N-метиламінотіокарбоніл)-7-феніл-1,4-дигідропіразоло[5,1-с]-[1,2,4]тріазин-4-он (IV а). Вихід 0.211 г (62 %), т.пл. 325 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч., $\text{DMSO-}d_6$, J, Гц): 1.41 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 3.07 д (3H, NHCH_3 , J=3.9 Гц), 7.45 м (3H, C_6H_5), 7.67 м (2H, C_6H_5), 10.16 шир.с (1H, NHCH_3), 13.69 с (1H, NH-6). ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}) 3200, 3100, 3000, 1715, 1610, 1580, 1545, 1455, 1390, 1370.

Знайдено, %: С 59.70; Н 5.50; N 20.60; S 9.64. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{OS}$. Розраховано, %: С 59.80; Н 5.61; N 20.51; S 9.39.

3-Метил-8-(N-метиламінотіокарбоніл)-7-феніл-1,4-дигідропіразоло[5,1-с]-[1,2,4]тріазин-4-он (IV б). Вихід 0.170 г (57 %), т.пл. 350—352 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч., $\text{DMSO-}d_6$, J, Гц): 2.34 с (3H, CH_3), 3.07 д (3H, NHCH_3 , J=3.3 Гц), 7.46 м (3H, C_6H_5), 7.68 м (2H, C_6H_5), 10.09 шир.с (1H, NHCH_3), 13.51 с (1H, NH-6). ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}) 3200, 3100, 3000, 1710, 1620, 1570, 1500, 1460, 1380, 1360.

Знайдено, %: С 55.88; Н 4.54; N 23.64. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{OS}$. Розраховано, %: С 56.17; Н 4.38; N 23.40.

8-(N-Метиламінотіокарбоніл)-3,7-дифеніл-1,4-дигідропіразоло[5,1-с]-[1,2,4]тріазин-4-он (IV в). Вихід 0.130 г (36 %), т.пл. 355—358 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч., $\text{DMSO-}d_6$, J, Гц): 3.10 д (3H, NHCH_3 , J=3.5 Гц), 7.49 м (6H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.74 м (2H, C_6H_5), 8.03 м (2H, C_6H_5), 10.29 шир.с (1H, NHCH_3), 14.17 с (1H, NH-6). ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}) 3200, 3100, 3000, 1710, 1620, 1520, 1467, 1380.

Знайдено, %: С 62.80; Н 3.95; N 19.65. $C_{19}H_{15}N_5OS$. Розраховано, %: С 63.14; Н 4.18; N 19.38.

3-(*m*-Бутил)-8-(*N*-метиламінотіокарбоніл)-7-(4-хлорфеніл)-1,4-дигідропіразоло[5,1-*c*][1,2,4]тріазин-4-он (IV *z*). Вихід 0.169 г (45 %), т.пл. 330—332 °С. Спектр ЯМР 1H (δ , м.ч., $DMCO-d_6$, J , Гц): 1.41 с (9H, $(CH_3)_3C$), 3.08 д (3H, $NHCH_3$, $J=3.8$ Гц), 7.55 д (2H, $n-C_6H_4$, $J=8.4$ Гц), 7.70 д (2H, $n-C_6H_4$, $J=8.4$ Гц), 10.22 шир.с (1H, $NHCH_3$), 13.74 с (1H, NH-6). ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}) 3200, 3100, 3000, 1720, 1610, 1570, 1500, 1440, 1395, 1370.

Знайдено, %: С 54.05; Н 5.02; N 18.57. $C_{17}H_{18}ClN_5OS$. Розраховано, %: С 54.32; Н 4.83; N 18.63.

3-Метил-8-(*N*-метиламінотіокарбоніл)-7-(4-хлорфеніл)-1,4-дигідропіразоло[5,1-*c*][1,2,4]тріазин-4-он (IV *d*). Вихід 0.143 г (43 %), т.пл. 361—363 °С. Спектр ЯМР 1H (δ , м.ч., $DMCO-d_6$, J , Гц): 2.34 с (3H, CH_3), 3.08 д (3H, $NHCH_3$, $J=3.5$ Гц), 7.55 м (2H, $n-C_6H_4$, $J=8.0$ Гц), 7.69 м (2H, $n-C_6H_4$, $J=8.0$ Гц), 10.17 шир.с (1H, $NHCH_3$), 13.60 с (1H, NH-6). ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}) 3200, 3100, 3000, 1700, 1610, 1570, 1500, 1440, 1370, 1350.

Знайдено, %: С 50.56; Н 3.34; N 21.24. $C_{14}H_{12}ClN_5OS$. Розраховано, %: С 50.38; Н 3.62; N 20.98.

РЕЗЮМЕ. 4-Аміно-3-метилтіо-6-*R*-4,5-дигідро-1,2,4-тріазин-5-они в присутствіі піридина реагують з такими СН-кислотами, як 3-арил-*N*-метил-3-оксопропантіоаміди, превращаясь при этом в 3-*R*-8-(*N*-метиламінотіокарбоніл)-7-арил-4,6-дигідропіразоло[5,1-*c*][1,2,4]тріазин-4-оны, структура которых доказана с помощью ИК- и ЯМР 1H -спектроскопии.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

SUMMARY. 4-Amino-3-methylthio-6-*R*-4,5-dihydro-1,2,4-triazin-5-ones react with such CH-acids as 3-aryl-*N*-methyl-3-oxopropanthioamides in the presence of pyridine. The products of this transformation are 3-*R*-8-(*N*-methylaminothiocarbonyl)-7-aryl-1,4-dihydropyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazine-4-ones. Their structure was proved by IR and NMR 1H spectroscopy.

1. Neunhoeffer H., Wiley P.F. Chemistry of 1,2,3-triazines and 1,2,4-triazines, tetrazines and pentazines. -New-York-Chichester: J. Wiley & Sons. -1978. -P. 1001—1004.
2. Dornow A., Pietsch H. // Ber. -1967. -**100**. -S. 2585—2592.
3. El-Barbary A.A., Mahmoud A., Loksha Y.M., Yasser M. // J. Heterocycl. Chem. -2001. -**38**, № 3. -P. 711—716.
4. Брицун В.Н., Базавова И.М., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -№ 12. -С. 1844—1848.
5. Базавова И.М., Брицун В.Н., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. // Там же. -2003. -№ 6. -С. 937—940.
6. Брицун В.Н., Базавова И.М., Боднар В.Н. и др. // Химия. гетероцикл. соединений. -2005. -№ 1. -С. 120—126.
7. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. // Журн. орган. химии. -2005. -41, № 2. -С. 292—296.
8. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. -2005. -№ 3. -С. 757—760.
9. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 8. -С. 111—116.
10. The Aldrich Library of NMR Spectra. -EdII, Vol.2. Milwaukee: Aldrich Chem. Company, Inc. -1983. -P. 480—486.

Надійшла 17.03.2006

УДК 541.64:678.664:544.77:532.125

Л.А. Протасеня, Т.Т. Алексеева, Ю.С. Липатов, С.И. Грищук, Н.В. Яровая

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОМЕРНОЙ КОМПОНЕНТЫ
НА СТРУКТУРУ ПОЛУ-ВПС**

Методами ДСК и СЭМ исследовали структуру и свойства сетчатых полиуретанов с различной M_c и ксерогелей последовательных полу-ВПС на их основе. В качестве второго компонента использованы природные полимеры (желатин, КМЦ), а также и полигидроксизтилметакрилат (ПГЭМА). Установлено, что с ростом M_c исходной ПУ-сетки увеличивается содержание линейного компонента в составе полу-ВПС. Степень кристалличности сегментов ПЭГ в ПУ-компоненте понижается в полу-ВПС с желатином и КМЦ, а в полу-ВПС состава ПУ/ПГЭМА кардинально изменяется структура образованной полимерной системы. Морфологические исследования исходных ПУ и ксерогелей полу-ВПС на основе ПУ/желатин и ПУ/КМЦ после лиофильной сушки показывают двухфазную морфологию. Ксерогели ПУ/ПГЭМА характеризуются наиболее пористой структурой.

Ранее [1] были синтезированы гидрофильные полиуретаны (ПУ) с различной плотностью пространственной сетки и на их основе получены последовательные полувзаимопроникающие полимерные сетки (полу-ВПС), в которых в качестве второго компонента использованы как природные полимеры (желатин, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)), а также и полигидроксизтилметакрилат. Установлено, что с увеличением молекулярной массы отрезков цепей между узлами шивки (M_c) исходной ПУ-сетки увеличивается содержание линейного компонента в составе полу-ВПС, при этом полученные полу-ВПС содержат различное количество линейного компонента. Степень максимального набухания исходной ПУ-сетки как в воде, так и в водных растворах желатина, КМЦ и в ГЭМА, а также содержание равновесной воды и связанной в гидрогелях ПУ и полу-ВПС симбатно зависят от M_c исходной ПУ-сетки [1].

В данной работе исследованы теплофизические свойства и структура полу-ВПС на основе полиуретанов, отличающихся молекулярной массой (ММ) олигомера, и природных полимеров.

Полу-ВПС получали при последовательном способе формирования. На I стадии получали сетчатый ПУ на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) с ММ 4500, 6000, 10000 и триизоцианатного аддукта (2,4-, 2,6-толуилendiизоцианата (соотношение 80:20 % мас.) и триметилпропана в растворе бутилацетата) при 90 °С до полного превращения функциональных групп (контролировали ИК-спектроскопией). Полученные ПУ-сетки отмывали от золь-фракции в дистиллированной

воде при комнатной температуре и сушили до постоянного веса.

На II стадии в готовые ПУ-сетки вводили второй компонент, в качестве которого использовали как природные полимеры (желатин, КМЦ), так и полигидроксизтилметакрилат (ПГЭМА).

Природные полимеры были введены при набухании ПУ-сеток в водных растворах желатина (5—10 %), КМЦ (1—3 %) при варьировании температуры (20—60 °С), а ПГЭМА при набухании ПУ-сеток в мономере (75 %-й раствор в хлороформе) с растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации — 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил с последующей полимеризацией при 60 °С до полного завершения реакции (контролировали ИК-спектроскопией). Концентрация инициатора составляла $5.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Содержание второго компонента в полу-ВПС определяли гравиметрически, используя следующее уравнение [2]:

$$\% \text{ комп.} = (m_{\text{ВПС}} - m_{\text{ПУ}}) / m_{\text{ВПС}} \cdot 100,$$

где % комп. — содержание второго компонента в полу-ВПС, $m_{\text{ВПС}}$, $m_{\text{ПУ}}$ — масса образца полу-ВПС и ПУ соответственно.

Хлороформ удаляли вакуумированием после полимеризации МЭГ. Подробно описаны и охарактеризованы данные системы в работе [1].

Полученные таким образом гидрогели полу-ВПС сушили при различных условиях — при комнатной температуре с последующим вакуумированием до постоянного веса и в процессе лиофильной сушки. Леофильную сушку как исходных

гидрогелей ПУ, так и гидрогелей полу-ВПС осуществляли на лиофильной установке ТГ-50 (ГДР) при следующем режиме: замораживание до -60°C на 5—6 ч; линейный подъем от -50°C до 35°C на протяжении 5 ч при вакуумировании (360 мм рт.ст.).

Структуру и свойства ксерогелей исходных ПУ и полу-ВПС исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Теплофизические свойства полученных полу-ВПС изучали методом ДСК, используя дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК-Д) в температурном интервале от 225 до 475 К. Из температурных зависимостей $C_p = f(t)$ определяли температуру и теплоту плавления ($T_{\text{пл}}$, ΔH), а также температуру стеклования ($T_{\text{ст}}$) и скачок теплоемкости (ΔC_p) для полу-ВПС на основе ПЭГМА. Кристалличность связана со способностью сегментов ПЭГ образовывать упорядоченные структуры, в результате чего при формировании ПУ-сетки происходит сегрегация с выделением кристаллической фазы. Степень кристалличности (K , %) определяли из соотношения [3]:

$$\% K = \Delta H / \Delta H^0 \cdot 100 \%,$$

где ΔH^0 — теплота плавления кристаллического (100 %) ПЭГ, равная 219,24 Дж/г [3]; ΔH — теплота плавления кристаллической фазы, образованной сегментами ПЭГ, в ПУ и ПУ-компоненте в полу-ВПС.

Морфологию поверхности излома исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном сканирующем микроскопе JSM-5400 Jeol.

Для характеристики исходных ПУ-сеток определяли молекулярную массу отрезков цепей между узлами сшивки (M_c) по методу Флори-Ренера [4]. В качестве растворителя использовали толуол. Значения равновесной степени набухания Q в толуоле, M_c и эффективной плотности сшивки (ν_e/V) для полиуретанов на основе ПЭГ различной молекулярной массы представлены в табл. 1.

Как можно видеть из табл. 1, равновесная степень набухания Q полиуретанов, как и следовало ожидать, увеличивается при росте ММ ПЭГ от 4500 до 10000. При этом следует отметить, что экспериментально полученные значения M_c значительно выше теоретических, а эффективная плотность сшивки (ν_e/V) ниже теоретической. Это указывает на высокую дефектность полимерной сетки, что согласуется с литературными данными [5, 6].

Т а б л и ц а 1

Значения M_c и эффективной плотности сшивки (ν_e/V) для полиуретанов на основе ПЭГ различной молекулярной массы

ММ ПЭГ	Q	M_c (эксп.)	M_c (теор.)	$(\nu_e/V)_3$ $\cdot 10^5$	$(\nu_e/V)_T$ $\cdot 10^4$
				моль/см ³	
4500	3.9	20200	4940	5.0	2.5
6000	6.0	29100	6440	3.0	2.0
10000	10.3	90000	10400	1.0	1.2

Термограммы показывают, что полученные ПУ-сетки и полу-ВПС на их основе проявляют пик плавления в диапазоне 330—343 К, характерный для плавления ПЭГ (342—348 К), на основе которых синтезированы ПУ и полу-ВПС (табл. 2). С увеличением ММ ПЭГ температура плавления исходных ПУ сеток изменяется незначительно, при этом степень кристалличности в ПУ закономерно увеличивается от 52 % для ПУ на ПЭГ-4500 до 57.5 % для ПУ на ПЭГ-10000 (табл. 2), оставаясь, однако, значительно ниже, чем для исходных ПЭГ (91—95 %). Это характерная особенность для сшитых полимеров [3].

Рассмотрим влияние линейного компонента на теплофизические свойства полученных полу-ВПС. Введение желатина (4.8 %) в сетку ПУ-4500 не отражается на температуре плавления исходного ПУ, однако степень кристалличности ПУ-

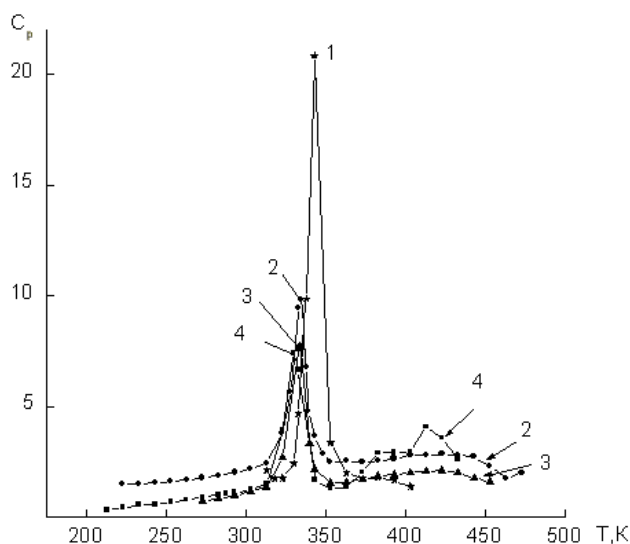


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости исходного ПЭГ-4500 (1), ПУ-4500 (2) и полу-ВПС состава ПУ/желатин (3), ПУ/КМЦ (4).

Т а б л и ц а 2

Состав и теплофизические свойства ПУ-гелей и полу-ВПС на их основе

Состав	ММ ПЭГ	ПГЭМА	КМЦ	Желатин	$T_{пл}, K$	$\Delta H, Дж/г$	$K, \%$	$\frac{\Delta C_p}{Дж/г \cdot град}$	T_c, K
		% мас.							
ПЭГ	4500	—	—	—	342	211.3	96.4	—	—
ПЭГ	6000	—	—	—	346	195.0	89.0	—	—
ПЭГ	10000	—	—	—	348	210.2	95.9	—	—
ПУ	4500	—	—	—	334	114.2	52.0	—	—
ПУ	6000	—	—	—	341	120.0	55.0	—	—
ПУ	10000	—	—	—	343	126.1	57.5	—	—
Полу-ВПС	4500	90.3	—	—	—	—	—	0.25	314
Полу-ВПС	6000	95.4	—	—	—	—	—	0.29	317
Полу-ВПС	10000	96.1	—	—	—	—	—	0.31	321
Полу-ВПС	4500	—	7.3	—	330	94.2	43.0	—	—
Полу-ВПС	6000	—	11.7	—	338	99.0	45.0	—	—
Полу-ВПС	10000	—	18.6	—	340	102.0	47.0	—	—
Полу-ВПС	4500	—	—	4.8	334	84.7	38.6	—	—
Полу-ВПС	6000	—	—	8.2	340	97.7	44.5	—	—
Полу-ВПС	10000	—	—	11.2	344	101.4	46.2	—	—

составляющей в полу-ВПС понижается до 38.6 % (рис. 1, кривая 3; табл. 2). Полу-ВПС на основе ПУ-4500 и КМЦ характеризуется более низкой температурой плавления (330 К) относительно исходного ПУ (334 К), а степень кристалличности ПУ-компоненты понижается до 43 % (рис. 1, кривая 4; табл. 2), что также является закономерным при введении 7.3 % КМЦ. При увеличении M_c (ПУ-6000 и ПУ-10000) для полученных полу-ВПС как

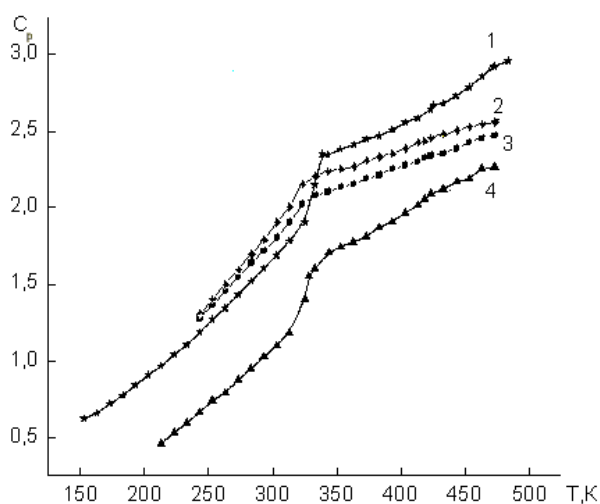


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости исходного ПМЭГ (1) и полу-ВПС, отличающиеся ММ ПЭГ состава ПУ-4500/ПМЭГ (2), ПУ-6000/ПМЭГ (3) и ПУ-10000/ПМЭГ.

с желатином, так и с КМЦ при набухании удаётся ввести большее количество второго компонента, при этом синхронно увеличивается как температура плавления, так и степень кристалличности (табл. 2). Значения степени кристалличности для полу-ВПС ПУ/желатин и ПУ/КМЦ близки, особенно на ПЭГ-6000 и ПЭГ-10000, но ниже, чем для исходных ПУ (табл. 2). Следовательно, $T_{пл}$ и степень кристалличности как для ПУ, так и для полу-ВПС ПУ/желатин и ПУ/КМЦ симбатно зависят от M_c исходного ПУ.

Исследование теплофизических свойств полу-ВПС на основе ПУ/ПГЭМА показало, что изученная система характеризуется только скачком теплоемкости в температурном диапазоне стеклования ПГЭМА (рис. 2). Сопоставляя данные ДСК чистого ПГЭМА ($T_c = 328 K$, $\Delta C_p = 0.35$) и в составе полу-ВПС приходим к выводу, что введение от 90 до 96 % ПГЭМА кардинально изменяет структуру образованной полимерной системы (табл. 2). Вероятно, происходит инверсия фаз, при этом непрерывной фазой является ПГЭМА, а дисперсной — ПУ-сетка, что непосредственно отражается на теплофизических свойствах. При этом с увеличением M_c ПУ-сетки наблюдается увеличение T_c ПГЭМА и понижение ΔC_p , обусловленное повышением содержания ПГЭМА в составе полученных полу-ВПС.

Представляло интерес исследовать морфологию исходных ПУ и полу-ВПС гидрогелей после

лиофильной сушки методом сканирующей электронной микроскопии. Условия лиофильной сушки позволяют избежать значительную контракцию (усадки) полимера и сохранить в ксерогеле пористую структуру гидрогеля. Очевидно, структура полученного ксерогеля после лиофильной сушки более близка структуре полимерной матрицы в набухшем состоянии, чем структуре образца, высушенного на воздухе.

При сопоставлении микрофотографий ксерогелей исходных ПУ на основе ПЭГ-6000 после обычной воздушной сушки (рис. 3, а) и после лиофильной сушки (рис. 3, б) можно видеть, что лиофильная сушка фиксирует пористую структуру геля с широким набором размеров пор. Это указывает на неоднородность полученной ПУ-сетки, очевидно, вследствие нерегулярности исходной ПУ-сетки. Наблюдаемая морфологическая картина аналогична для ПУ-ксерогелей на основе ПЭГ с ММ 4500 и 10000.

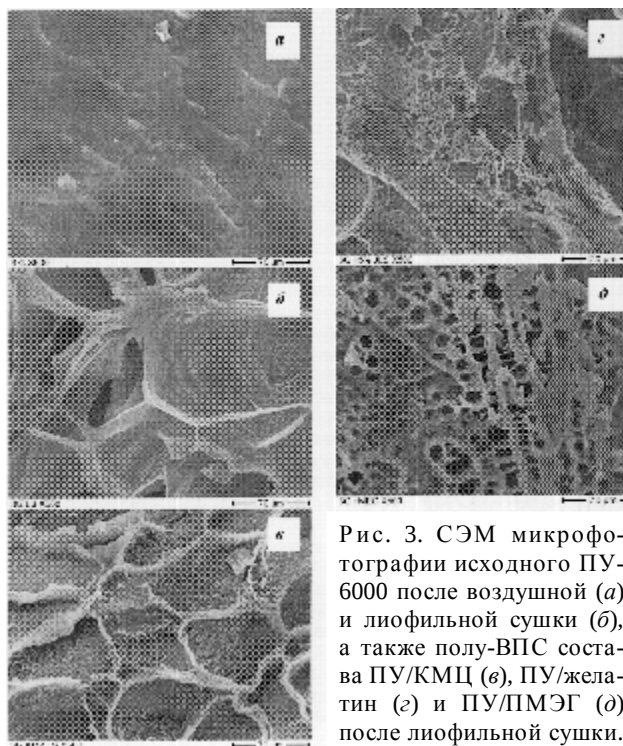


Рис. 3. СЭМ микрофотографии исходного ПУ-6000 после воздушной (а) и лиофильной сушки (б), а также полу-ВПС состава ПУ/КМЦ (в), ПУ/желатин (г) и ПУ/ПМЭГ (д) после лиофильной сушки.

Морфологические исследования образцов ксерогелей полу-ВПС на основе ПУ/КМЦ и ПУ/желатин после лиофильной сушки продемонстрировали двухфазную морфологию (рис. 3, в, г). Сопоставление микрофотографий исходного ПУ и полу-ВПС состава ПУ/КМЦ (рис. 3, б, в) показало, что КМЦ достаточно хорошо связывается с ПУ-матрицей, поскольку после вымораживания

воды КМЦ не формируется в виде отдельных частиц и не заполняет пустоты, а плотно прилегает к ПУ-матрице. Вероятно, такая взаимопроникающая структура формируется за счет достаточного количества водородных связей между разнородными компонентами.

Исследование морфологии полу-ВПС на основе ПУ/желатин показывает иную структуру полученных ксерогелей. В отличие от КМЦ желатин в большей степени локализуется в пустотах полученного ксерогеля, за счет чего уменьшается размер пор (рис. 3, г). Об этом можно судить по наличию разветвленной паутиноподобной структуры на поверхности разлома образца в области пустот. Следовательно, в результате образуется взаимопроникающая структура как на основе ПУ/желатин, так и ПУ/КМЦ, что и понижает степень кристалличности относительно исходной ПУ-сетки (табл. 2).

Полу-ВПС с ПГЭМА были получены другим способом в отличие от полу-ВПС на основе ПУ/КМЦ и ПУ/желатин. Если в предыдущих случаях второй компонент вводился в виде готового полимера (в растворе), то в полу-ВПС на основе ПУ/ПГЭМА второй компонент формировался непосредственно в ПУ-матрице из мономера (ГЭМА) путем радикальной полимеризации. В результате после лиофильной сушки набухших в воде полу-ВПС наблюдается мелкопористая структура ксерогеля (рис. 3, д). Вследствие сродства ПМЭГ и ПУ-матрицы за счет образования водородных связей ВПС содержит значительное количество второго компонента (90—96 %). При этом ПУ-фаза не фиксируется методом электронной микроскопии.

Следовательно, при рассмотрении полу-ВПС на основе ПУ/ПГЭМА наблюдается совершенно иная картина. В данном случае полученные ксерогели характеризуются более пористой структурой, а непрерывной фазой является не ПУ, а ПГЭМА вследствие значительного набухания ПУ в мономере. При этом ПУ-матрицу идентифицировать практически невозможно, что подтверждается данными ДСК.

Таким образом, установлена возможность создания ксерогелей полу-ВПС, содержащих различные количества линейного полимера. Морфология ксерогелей указывает, что они являются двухфазными пористыми образованиями. Морфологические характеристики зависят как от содержания линейного компонента, так и от его химической структуры. Теплофизические свойства также указывают на структурные различия ксерогелей.

Представленные результаты показывают принципиальную возможность регулирования структуры, свойств и морфологии полу-ВПС ксерогелей, отличающихся M_c исходной ПУ-компоненты.

РЕЗЮМЕ. Методами ДСК і СЕМ досліджували структуру та властивості сітчастих поліуретанів з різною M_c , а також ксерогелів послідовних напів-ВПС на їх основі. В якості другого компоненту використано як природні полімери (желатина, КМЦ), так і полігідроксиполіметакрилат (ПГЕМА). Встановлено, що із зростанням M_c вихідної ПУ-сітки збільшується вміст лінійного компоненту в складі напів-ВПС. Ступінь кристалічності сегментів ПЕГ в ПУ-компоненті зменшується у напів-ВПС з желатиною та КМЦ, а в напів-ВПС складу ПУ/ПГЕМА кардинально змінюється структура утвореної полімерної системи. Морфологічні дослідження вихідних ПУ та ксерогелів напів-ВПС на основі ПУ/желатина та ПУ/КМЦ після ліофільної сушки показують двофазну морфологію. Ксерогелі ПУ/ПГЕМА характеризуються найбільш пористою структурою.

SUMMARY. The structure and properties of polyurethane networks with different M_c and sequential semi-IPN xerogels based on them were studied by methods of DSC and SEM. Natural polymers such as gelatin, carboxymet-

hylcellulose (CMC), and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) have been used as second component. It was established, that with increasing of M_c of initial PU contain of the second components in semi-IPNs increases. The degree of crystallinity of PEG segments in PU-component is reduced in semi-IPNs with gelatin and CMC, and in semi-IPNs based on PU and PHEMA the structure of polymeric system crucially changes. The morphological investigation of initial PU and semi-IPN xerogels based on PU/gelatin and PU/CMC after liophilic drying shows the two-phase morphology. PU/PHEMA xerogels are characterized by more porous structure.

1. *Лунатов Ю.С., Протасеня Л.А., Алексеева Т.Т. и др.* // Докл. НАН Украины. -2005. -№ 5. -С.130—136.
2. *Abbasi F., Mirzadeh H., Katbab A.A.* // J. Appl. Polym. Sci. -2002. -85. -P. 1825—1831.
3. *Cho S.M., Kim S.Y., Lee Y.M. et al.* // Ibid. -1999. -73. -P. 169—178.
4. *Conway B.E., Tong S.C.* // J. Polym. Sci. -1960. -46, № 147. -P. 113—127.
5. *Лопатин В.В., Аскадский А.А., Васильев В.Г.* // Высокомолекуляр. соединения. А. -2005. -47, № 7. -С. 1187—1195.
6. *Лунатова Т.Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -Киев.: Наук. думка, 1974.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 09.02.2005

УДК 678.643

М.М. Братичак, О.В. Шищак, Н.Г. Носова, Мих.Мих. Братичак, Т.І. Червінський **СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИ-ОЛІГОМЕРНИХ СУМІШЕЙ У ПРИСУТНОСТІ** **(3-АМІНОПРОПІЛ)ТРИЕТОКСИСИЛАНУ ***

Показано можливість формування полімерних плівок сітчастої будови на основі епоксидно-олігомерних сумішей, що складаються з промислової епоксидної смоли ЕД-20, пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20, олігоестеракрилату ТГМ-3, (3-амінопропіл)триетоксисилану та поліетиленполіаміну. Вивчено вплив співвідношення компонентів суміші, температури і тривалості процесу на вміст гель-фракції та твердість плівок при ступінчастому структуруванні, спочатку при кімнатній температурі 24 год, а потім при 383, 403 і 423 К впродовж 15—75 хв. Проведено модифікацію поверхні скла епоксидно-олігомерними сумішами і за зміною крайового кута змочування води та дийодметану визначено значення поверхневої енергії між полімером та склом.

Раніше [1—3] було показано, що суміші, які складаються з промислової епоксидної смоли ЕД-20, пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 та активного розчинника — триетиленгліколдиметакрилату (олігоестеракрилату ТГМ-3) з ви-

користанням поліетиленполіаміну, здатні утворювати тривимірні плівки, що характеризуються задовільними експлуатаційними властивостями. Процес формування таких плівок проводять ступінчасто: спочатку при кімнатній темпе-

* Роботу виконано за фінансової підтримки УНТЦ (грант № 1930) у рамках проекту "Реакційноздатні функціональні колоїдні носії для хімічної, біологічної та мікроелектронної технологій".

ратурі 24 год, а потім при нагріванні до 373, 403 або 423 К впродовж 15—75 хв.

ІЧ-спектроскопічними дослідженнями встановлено, що при кімнатній температурі утворення продуктів тривимірної будови відбувається внаслідок взаємодії епоксидних груп смоли ЕД-20 та її пероксидної похідної з молекулами поліетиленполіаміну з утворенням вільних гідроксильних груп. При нагріванні до 373 К і вище відбувається додаткове зшивання молекул суміші за участю пероксидних груп модифікованої епоксидної смоли ЕД-20 та подвійних зв'язків, які містяться у молекулі ТГМ-3. Поряд з радикальними процесами при структуруванні таких сумішей при нагріванні мають місце реакції, які відбуваються між гідроксильними та залишковими епоксидними групами. Це приводить до збільшення вмісту гель-фракції та підвищення твердості плівок. Водночас, такі плівки характеризуються недостатньою адгезією до поверхні скла.

У роботі вивчено структурування епокси-олігомерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20, пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3 у присутності (3-амінопропіл)триетоксисилану з використанням амінного затвердника поліетиленполіаміну та проведена модифікація такою композицією поверхні скла.

Роль (3-амінопропіл)триетоксисилану (АПТЕС), формули $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$, у епокси-олігомерній суміші повинна полягати у тому, що внаслідок присутності аміногрупи він приєднується до шитої структури на основі епоксидної смоли ЕД-20, а завдяки етоксисилільним групам, що містяться в АПТЕС, покращує адгезію полімерної плівки до поверхні скла.

Діанову епоксидну смолу марки ЕД-20 використовували українського виробництва з молекулярною масою (M_n) 350 та епоксидним числом (е.ч.) 20.2 %. Пероксидну похідну вищезазначеної епоксидної смоли (ППЕС), яку можна подати загальною формулою, наведеною нижче, одержували за методикою, описаною в роботах [1, 2], хімічною модифікацією смоли ЕД-20 гідропероксидом *трет*-бутилу в присутності каталітичної системи, що складається з 18-краун-6 та $ZnCl_2$ у співвідношенні 1:3 % мол., у середовищі 2-пропанолу при 323 К впродовж 14 год. Кількість гідропероксиду *трет*-бутилу в реакційній суміші

становила 3 моль на 1 епоксидну групу смоли ЕД-20. Для ППЕС знайдено: M_n 540, е.ч. 9.8 %, вміст активного кисню 2.9 %. Олігоестеракрилат ТГМ-3 — сполука з M_n 280. Поліетиленполіамін (ПЕПА) — промисловий продукт марки "Б".

Епокси-олігомерні суміші, склад яких поданий у табл. 1, готували, перемішуючи при кімнатній температурі смоли ЕД-20, ППЕС, олігоестеракрилат ТГМ-3 і АПТЕС до одержання однорідної суміші. До утвореної композиції при перемішуванні додавали ПЕПА. Кількість смоли ЕД-20 (80 мас. част.) та ППЕС (20 мас. част.) була виб-

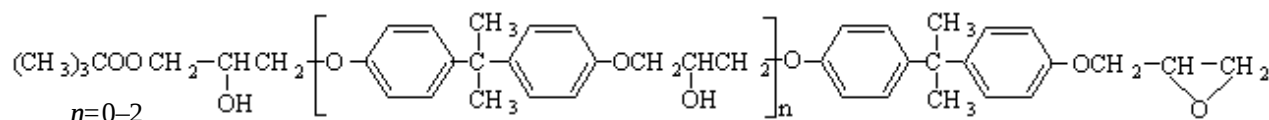
Т а б л и ц я 1

Склад епокси-олігомерних сумішей

Компонент	Вміст компоненту у суміші, мас.част.							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
ЕД-20	80	80	80	80	80	80	80	80
ППЕС	20	20	20	20	20	20	20	20
ТГМ-3	5	10	15	20	5	5	5	15
АПТЕС	5	5	5	5	10	15	20	—
ПЕПА	12	12	12	12	12	12	12	12

рана, виходячи із попередніх досліджень [2, 3], проведених за відсутності АПТЕС. Для порівняння вивчали суміш, яка не містила АПТЕС (комп. VIII, табл. 1). Суміш наливом наносили на попередньо знежирені скляні пластинки стандартного розміру і проводили ступінчасте структурування композицій — спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год, а потім при нагріванні (383, 403 або 423 К) впродовж 15—75 хв. Контроль за структурними змінами проводили, визначаючи вміст гель-фракції подрібнених зразків у апараті Сокслета при екстракції їх ацетоном впродовж 14 год та твердість полімерних плівок на маятниковому приладі М-3 при кімнатній температурі.

Аналіз результатів, поданих у табл. 2 і 3, свідчить про те, що вміст гель-фракції у композиціях та їх твердість залежать як від кількості ТГМ-3 і АПТЕС, так і від температури та тривалості структурування. Збільшення кількості олігоестеракрилату ТГМ-3 у композиціях від 5 до 20 мас. част. приводить до зменшення вмісту гель-фракції (табл. 2).



Т а б л и ц я 2

Залежність вмісту гель-фракції та твердості композицій від складу і тривалості структуривання

Номер композиції за табл. 1	Показник	Значення показника від тривалості структуривання (хв) при температурі					
		293 К	423 К				
		24 год	15	30	45	60	75
I	G	76.6	88.0	89.2	89.3	89.4	89.4
	T	0.20	0.56	0.65	0.65	0.65	0.65
II	G	75.5	85.0	86.0	86.2	86.3	86.3
	T	0.07	0.63	0.64	0.65	0.65	0.65
III	G	76.5	84.2	84.5	85.0	85.1	85.1
	T	0.03	0.65	0.65	0.68	0.72	0.72
IV	G	70.0	68.5	78.5	78.6	78.7	78.7
	T	0.03	0.52	0.52	0.58	0.60	0.62
VIII	G	78.0	80.3	82.5	83.0	83.0	83.1
	T	0.25	0.64	0.65	0.67	0.68	0.68

П р и м і т к а. G — вміст гель-фракції, %; T — твердість плівок за маятниковим приладом М-3, відн. од.

Оптимальна кількість ТГМ-3 — 5 мас. част. Із збільшенням кількості ТГМ-3 зменшується також твердість плівок, структурованих при кімнатній температурі. Із підвищенням вмісту в сумішах ТГМ-3 до 15 мас. част. зменшується твердість полімерних плівок, формування яких відбувається при кімнатній температурі, але зростає в процесі структуривання при 423 К. Це вказує на те, що при кімнатній температурі пероксидні групи ППЕС є стабільними і лише при нагріванні розкладаються з утворенням вільних радикалів, які викликають прищеплену полімеризацію молекул ТГМ-3 за подвійними зв'язками. При збільшенні вмісту ТГМ-3 до 20 мас. част. (табл. 2) спостерігається як зменшення вмісту гель-фракції, так і твердості плівок внаслідок утворення гомополімеру ТГМ-3, який хімічно не зв'язаний з молекулами, структурованими внаслідок взаємодії ПЕПА з ЕД-20 та ППЕС.

Порівнюючи результати структуривання композицій, що містить АПТЕС (комп. III, табл. 2), із сумішшю без АПТЕС (комп. VIII), бачимо, що присутність АПТЕС значно підвищує твердість плівок, структурованих при кімнатній температурі. Водночас композиції, які містять АПТЕС, характеризую-

ться дещо вищими показниками вмісту гель-фракції та твердості у випадку формування плівок при нагріванні (табл. 2). Це свідчить про участь молекул АПТЕС в процесах структуривання епоксидно-олігомерних сумішей.

Вивчаючи вплив кількості АПТЕС на вміст гель-фракції та твердість отриманих плівок (комп. I, V, VI і VII) знайдено (табл. 3), що при збільшенні кількості силіційвмісної сполуки зменшується кількість вмісту гель-фракції після структуривання композицій при кімнатній температурі впродовж 24 год. Така закономірність спостерігається і при структуриванні даних сумішей при 383 К. Підвищення температури до 403 К вирівнює значення показників за вмістом гель-фракції, і складає для композицій I, V, VI і VII за 75 хв структуривання 93.0—93.7 %. Плівки мають достатньо високу твердість, яка у випадку композиції VII при 403 К за 75 хв сягає значення 0.9 відн. од. Структуривання сумішей у присутності АПТЕС відбувається за участю епоксидних груп смоли ЕД-20 та ППЕС. Затвердником слугує ПЕПА. АПТЕС приєднується до молекул вищезазначених

Т а б л и ц я 3

Залежність вмісту гель-фракції та твердості композицій від складу, тривалості та температури структуривання

Номер композиції за табл. 1	T, К	Показник	Значення показника при тривалості структуривання, хв					
			24 год, $t_{\text{кім}}$	15	30	45	60	75
I	383	G	76.6	85.8	89.0	90.0	90.6	90.6
		T	0.10	0.40	0.50	0.60	0.60	0.70
	403	G	76.1	88.4	89.2	91.1	92.7	93.0
		T	0.10	0.50	0.60	0.70	0.70	0.80
V	383	G	72.9	73.6	84.1	85.8	88.4	88.4
		T	0.05	0.05	0.60	0.60	0.60	0.70
	403	G	72.3	76.3	89.7	93.0	93.0	93.0
		T	0.05	0.60	0.70	0.70	0.70	0.80
VI	383	G	71.1	77.0	78.6	83.4	85.6	86.8
		T	0.03	0.40	0.50	0.60	0.70	0.70
	403	G	71.2	85.7	92.7	92.8	93.6	93.7
		T	0.03	0.50	0.70	0.70	0.80	0.80
VII	383	G	70.2	79.3	80.7	85.6	86.5	88.0
		T	0.02	0.20	0.40	0.60	0.60	0.60
	403	G	70.0	79.6	85.8	86.9	89.1	90.3
		T	0.02	0.40	0.60	0.70	0.80	0.90

П р и м і т к а. G — вміст гель-фракції, %; T — твердість плівок за маятниковим приладом М-3, відн. од.

сполук за епоксидними групами завдяки присутності у його молекулі вільної аміногрупи. При нагріванні прищеплений до основної матриці (смоли ЕД-20) ППЕС утворює внаслідок розкладу –О–О– зв'язків радикали, які викликають полімеризацію молекул ТГМ-3 з приєднанням їх до тривимірної структури, в яку ввійшли молекули ЕД-20, ППЕС, АПТЕСу та ПЕПА.

Структуровані на склі епокси-олігомерні композиції, що містять молекули АПТЕС, характеризуються високою адгезією ("одиниця" за методом решітчастого надрізу) та хімічною стійкістю до агресивних середовищ впродовж 3 місяців.

З метою в'ясування, які сили взаємодії відповідалі за високу адгезію полімерної композиції до поверхні скла, була вивчена модифікація поверхні скла вищеподаними епокси-олігомерними сумішами. Як видно з табл. 1, основними компонентами епокси-олігомерних сумішей є епоксидна смола ЕД-20 та ППЕС. Для встановлення ролі смоли ЕД-20 та ППЕС у процесах взаємодії полімерної суміші з поверхнею скла на початку вивчали модифікацію поверхні скла окремо смолою ЕД-20 та її пероксидною похідною (ППЕС).

Визначення складових поверхневої енергії проводили за методикою, описану в роботі [4], внаслідок замірів крайових кутів змочування двох рідин — води та йодистого метилу. Кути змочування визначали за допомогою мікроскопу з 56-кратним збільшенням та масштабом шкали 1:35. Об'єм краплі, що наносили на пластинку, не перевищував 1.0–1.6 мм³, тому деформацію форми краплі під дією сили тяжіння не враховували. Для усунення зміни об'єму краплі через випаровування заміри проводили у плоско-паралельній кюветі, в якій була створена атмосфера парів речовин, кут змочування яких визначали. На поверхню пластини за допомогою мікрошприца наносили краплі рідини (4–5 краплі на пластинки розміром 0.01×0.005 м²). Для одного виду пластинок проводили три паралельних заміри. Кювету з пластиною термостатували при 293 К впродовж 15 хв для встановлення рівноваги, після чого заміряли розміри крапель.

Оцінку складових поверхневої енергії за методом двох рідин [4] проводили за рівнянням:

$$1 + \cos\theta = 2 \left[\frac{(\lambda_s^d)^{1/2} (\lambda_l^d)^{1/2}}{\lambda} + \frac{(\lambda_s^h)^{1/2} (\lambda_l^h)^{1/2}}{\lambda} \right], \quad (1)$$

де λ — поверхневий натяг, мН/м; нижні індекси s, l відносяться до поверхневих натягів твердого тіла (підкладки) та рідини відповідно; верхні ін-

Т а б л и ц я 4

Значення складових поверхневого натягу (λ_i , мН/м) для окремих речовин [5]

Речовина	λ_l^d	λ_l^h	λ_l
Вода	21.8	51.0	72.8
Дийодметан	48.5	2.3	50.8

Т а б л и ц я 5

Зміна енергетики поверхні скла в залежності від температури її модифікації ППЕС

T, К	λ_l^d	λ_l^h	λ_l
	Дін/см ³		
293	29.0	20.0	49.0
353	32.0	10.0	42.0
373	36.0	6.8	42.8
393	39.5	2.0	41.5
403	40.2	1.8	42.0
423	43.0	1.6	44.6

П р и м і т к а. Тривалість процесу 1 год.

декси d, h позначають складові дисперсійного (Лондонівського) та водневого зв'язування відповідно; θ — крайовий кут змочування.

Розв'язування системи двох рівнянь (1) зі значеннями встановлених кутів змочування підкладок двома рідинами та підстановка даних табл. 4 (за роботою [5]) дозволяє визначити складові поверхневого натягу.

Нанесення розчину епоксидної смоли ЕД-20, ППЕС або епокси-олігомерної композиції на скло здійснювали за методикою "spin-coating" [6]. На поверхню пластинки, закріпленої в установці, наносили 0.08 мл розчину олігомеру (суміші) у гептані та витримували 1 хв при 2000 об/хв. Для порівняння контрольні пластинки обробляли гептаном. Надалі пластинки нагрівали у герметичному боксі в атмосфері аргону при 353–423 К впродовж 15–75 хв. Після нагрівання проводили екстракцію пластинок в апараті Сокслета пропанолом впродовж 4 год та висушували у вакуум-сушильній шафі до постійної маси. Зміну складових поверхневої енергії визначали за рівнянням (1). Одержані результати наведені на рис. 1 і в табл. 5.

У процесі модифікації поверхні скла окремо

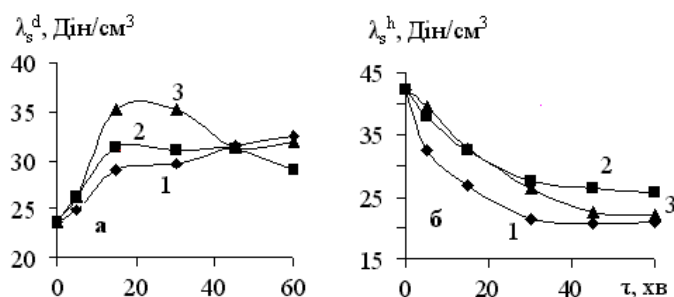


Рис. 1. Залежність зміни дисперсійної (а) та водневої (б) складових вільної поверхневої енергії від тривалості обробки поверхні скла ППЕС при 383 (1), 403 (2) і 423 К (3).

смолою ЕД-20 і ППЕС спостерігається збільшення дисперсійної складової вільної поверхневої енергії (рис. 2) та зменшення водневої складової. Це свідчить про прищеплення досліджуваних речовин до поверхні скла, причому кращі результати досягнуті у випадку використання ППЕС (рис. 2). Збільшення дисперсійної складової вільної поверхневої енергії поверхні скла у процесі його модифікації смолою ЕД-20 та ППЕС можна пояснити хімічною взаємодією між функційними групами смоли та поверхнею скла. У випадку застосування смоли ЕД-20 при нагріванні можлива часткова взаємодія епоксидних груп смоли із гідроксильними групами скла [7]. При застосуванні ППЕС, який, окрім епоксидних груп, містить лабільні $-O-O-$ зв'язки, крім реакції між епоксидною та гідроксильною групами при 393 К, відбувається розклад пероксидних груп з утворенням вільних радикалів, обривання яких проходить на поверхні скла з утворенням ковалентних зв'язків. Ковалентні зв'язки також можуть утворюватись внаслідок взаємодії вільних етоксисилільних груп, що містяться у структурованій плівці, із силанольними групами поверхні скла. Крім наведених реакцій, у випадку ППЕС може мати

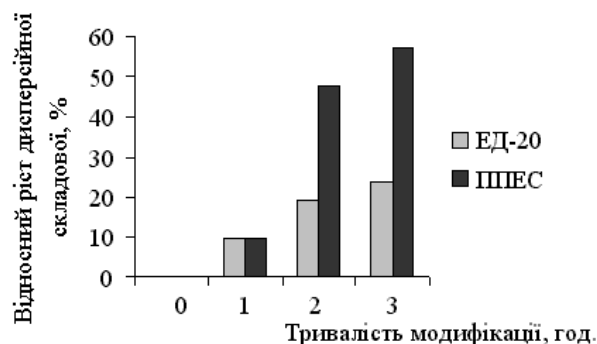


Рис. 2. Зміна дисперсійної складової вільної поверхневої енергії поверхні скла після її модифікації при 393 К.

місце утворення водневих зв'язків між гідроксильними групами скла та гідроксильними групами ППЕС. Тому в процесі нагрівання протягом 2—3 год відбувається значне збільшення дисперсійної складової вільної поверхневої енергії поверхні скла (рис. 2). З метою встановлення оптимальних умов процесу прищеплення визначали зміну вільної поверхневої енергії поверхні скла в залежності від температури нанесення смоли (табл. 5).

Результати, подані у табл. 5, свідчать про те, що в інтервалі температур 393—423 К відбувається модифікація поверхні скла. Враховуючи те, що структурування епокси-олігомерних композицій, до складу яких входить ППЕС (табл. 1), проводили ступінчасто, модифікацію поверхні скла ППЕС також вивчали ступінчасто. ППЕС наносили на скло, витримували в інертному середовищі при кімнатній температурі протягом 24 год, а потім нагрівали при 383, 403 або 423 К у часовому інтервалі від 5 до 60 хв. Після вимивання неприщепленого олігомеру і замірів крайових кутів змочування двох рідин визначили значення вільної поверхневої енергії модифікованої поверхні скла (рис. 1).

Збільшення дисперсійної складової вільної поверхневої енергії при симбатному зменшенні водневої складової ще раз підтверджує проходження процесу модифікації поверхні скла. Водночас, екстремальний характер кривої залежності дисперсійної складової при 423 К свідчить про проходження протилежного процесу, тобто відривання молекул ППЕС від поверхні скла. Це можливе у випадку, коли прищеплення до поверхні скла супроводжується структуруванням молекул ППЕС. Швидкий розклад пероксидних груп у молекулах ППЕС при 423 К приводить не лише до обривання утворених вільних радикалів внаслідок їх прищеплення до поверхні скла, але і рекомбінації радикалів між собою з утворенням полімеру більшої молекулярної маси, який не прищеплюється до поверхні скла.

Структурування молекул ППЕС супроводжується об'ємним стисненням (усадкою), яке за умов модифікації призводить до виникнення навантажень на межі фаз полімер—скло.

З використанням рівняння Кас'є [5]:

$$\cos\theta = x \cdot \cos\theta_1 + (1-x) \cdot \cos\theta_2, \quad (2)$$

де x та $(1-x)$ — доля поверхні, яка зайнята ділянками типу 1 і 2; θ_1 і θ_2 — крайові кути рідини на однорідних поверхнях 1 та 2; θ — крайовий



Рис. 3. Залежність ступеня покриття від тривалості обробки поверхні скла ППЕС при 383 (1), 403 (2) та 423 К (3).

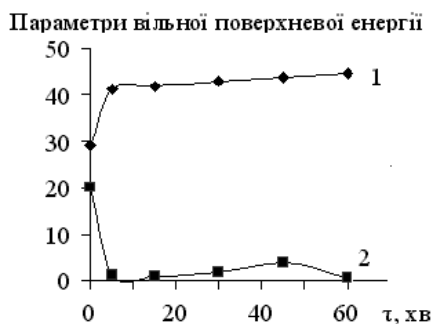


Рис. 4. Залежність зміни дисперсійної (1) та водневої (2) складових поверхневої енергії від тривалості структуризації композиції V при 383 К.

кут поверхні, що досліджується, була проведена оцінка ступеня покриття поверхні скла ППЕС у залежності від температури та тривалості обробки (рис. 3). При 383 К процес відривання полімеру від поверхні скла є мінімальним, тому має місце модифікація поверхні, причому ступінь покриття досягає 95 % (рис. 3). З підвищенням температури зменшується ступінь покриття, що підтверджує перебіг процесу структуризації молекул ППЕС. З рис. 3 видно, що оптимальними умовами модифікації поверхні скла ППЕС є 383 К при тривалості процесу 30 хв. Отримані результати були використані для модифікації поверхні скла епокси-олігомерною сумішшю, яка містить АПТЕС (композиція V, табл. 1). Епокси-олігомерну композицію розчиняли в ацетоні до одержання 80 %-го розчину. Процес модифікації поверхні скла композицією проводили ступінчасто: спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год в атмосфері інертного газу, а потім при 383 К у часовому інтервалі 5—60 хв (рис. 4).

З рис. 4 видно, що при модифікації поверхні скла епокси-олігомерною сумішшю відбувається

збільшення дисперсійної та різке зменшення водневої складових вільної поверхневої енергії. При цьому ступінь покриття складає 80—90 %. При структуриванні епокси-олігомерних композицій, що містять АПТЕС, на поверхні скляних пластинок мають місце два процеси. З одного боку, відбувається прищеплення молекул суміші до поверхні скла, внаслідок чого полімерні плівки проявляють високу адгезію до скла, а з іншого — утворення тривимірних структур (структуривання), що приводить до високої твердості плівки та стійкості до дії агресивних середовищ.

РЕЗЮМЕ. Показана можливість формування полимерных пленок сетчатой структуры на основе эпокси-олигомерных смесей, состоящих из промышленной эпоксидной смолы ЭД-20, пероксидной производной эпоксидной смолы ЭД-20, олигоэстеракрилата ТГМ-3, (3-аминопропил)триэтоксисилана и полиэтиленполиамин. Изучено влияние соотношения компонентов смеси, температуры и длительности процесса на содержание гель-фракции и твердость пленок при ступенчатом структурировании при различных температурах. Проведена модификация поверхности стекла эпокси-олигомерными смесями и по изменению крайнего угла смачивания воды и диiodметана определены значения поверхностной энергии между полимером и стеклом.

SUMMARY. We have studied at glass surface the structuration of epoxy-oligomeric mixtures consisting of ED-20 industrial epoxy resin, peroxy derivative of ED-20 epoxy resin, tryethyleneglycoledimethacrylate, (3-aminopropyl)tryetoxysilane and polyethylenepolyamine. We have established that introduction of (3-aminopropyl)tryetoxysilane by quantity of 5—20 mas.parts calculated for 100 mas.parts of epoxy components into epoxy-oligomeric mixture allows to obtain polymeric films with hardness 0.62—0.90 rel.units, gel-fraction content 78.7—93.7 % and adhesion equal to "one" determined with "grid nick" method.

1. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та ін. // Укр. хім. журн. -2005. -71, № 5. -С. 51—56.
2. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. // Доп. НАН України. -2004. -№ 6. -С. 145—148.
3. Chervinskyy T., Bratychak M., Gagyn M. Wacławek W. // Chemia i inżynieria ekologiczna. -2004. -11, № 11. -S. 1225—1231.
4. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. -М.: Химия, 1976.
5. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. -М.: Мир, 1991.
6. Jenkins D., Hudson S. // Chem. Rew. -2001. -№ 101. -P. 3245—3273.
7. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы: Пер. с нем. -Л.: Госхимиздат, 1962.

70-ЛЕТИЕ ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА НАН УКРАИНЫ Ю.И. ТАРАСЕВИЧА



19 марта исполнилось 70 лет Юрию Ивановичу Тарасевичу — члену-корреспонденту Национальной академии наук Украины, профессору, доктору химических наук, заведующему отделом Института коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины.

Ю.И. Тарасевич — известный ученый в ряде областей современной химической науки:

коллоидной химии, физикохимии сорбционных процессов, хроматографии, химии поверхности, химии и технологии воды. Он развил представления о гидратации—сольватации минеральных ионообменников как об образовании поверхностных координационных соединений, изучил состав и структуру поверхностных комплексов, разработал термодинамические методы оценки энергии взаимодействия обменных катионов с матрицей минеральных ионообменников. Предложил критерий гидрофильности—гидрофобности дисперсных материалов, трехслойную модель связанной коллоидной частицы воды, оценил термодинамические характеристики поверхности ряда дисперсных материалов, самой адсорбированной воды, а также термодинамические характеристики граничных слоев воды вблизи гидрофильных и гидрофобных поверхностей.

Ю.И. Тарасевич — автор уравнения изотермы адсорбции, которое представляет собой обобщенное уравнение Ленгмюра для случая кластерной адсорбции нескольких взаимодействующих друг с другом полярных молекул на одном адсорбционном центре. Экспериментальная проверка этого уравнения показала, что оно намного лучше описывает изотермы адсорбции полярных молекул на гидрофобных адсорбентах по сравнению с известными уравнениями.

Вместе с сотрудниками Ю.И. Тарасевич развил комплексный метод изучения ионообменных равновесий, теплот и энтропий ионного обмена на минеральных ионообменниках. Им была показана важная роль энтропийной составляющей изобарно-изотермического потенциала в определении избирательности цеолитов к тем или иным катионам. Он выдвинул и доказал концепцию эффекта памяти природных цеолитов относительно катионов, в присутствии которых они кристаллизировались в природе.

Многие из своих научных разработок Ю.И. Тарасевич довел до промышленного освоения. С его участием разработан и внедрен в нефтехимическую промышленность сорбент для адсорбционно-катали-

тической очистки ароматических углеводородов от непредельных соединений, разработаны и реализованы на предприятиях нефтяной промышленности технологии получения и применения нефтепоглощающего перлитового адсорбента “Жемчуг”, разработана и масштабно реализована технология применения клиноптилолита для очистки питьевой воды, разработаны и внедрены технологии применения бентонитовых адсорбентов для очистки производственных сточных вод, дезактивации техники и одежды.

В последние годы в отделе, возглавляемом ученым, разработан и прошел опытно-промышленную проверку каталитически активный сорбент на основе клиноптилолита для очистки подземных вод от ионов двухвалентного марганца и железа. На основе глины разработана и внедрена на Пынянском (Львовская область) месторождении природного газа безотходная технология очистки пластовых вод от неорганических ПАВ. Разработан и проверен в промышленных условиях комплексный коагулянт, состоящий из сернокислого алюминия и пылевидного клиноптилолита, для более глубокой очистки питьевой воды.

Результаты научной деятельности Ю.И. Тарасевича представлены в 3 монографиях (одна из них переиздана во Франции), отдельных главах двух монографических сборников, вышедших на английском языке в издательстве Elsevier, 650 научных статьях. Под его руководством защищены 25 кандидатских и 2 докторские диссертации.

Ю.И. Тарасевич научную деятельность успешно совмещает с научно-организационной работой. Многие годы он был членом экспертного совета ВАК Украины по химии, членом редакционной коллегии международного журнала Adsorption Science and Technology. В настоящее время Ю.И. Тарасевич — соруководитель с украинской стороны ежегодного Польско-украинского симпозиума по поверхностным явлениям, член редколлегии Украинского химического журнала и журнала Химия и технология воды, заместитель председателя квалификационного совета по защите докторских диссертаций.

За достижения в науке Ю.И. Тарасевич отмечен Государственной премией Украины в области науки и техники и премией им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Грамотой Правительственной комиссии, Почетной грамотой Президиума АН Украины, грамотами воинских частей за участие в ликвидации последствий аварии на ЧАЭС.

Научная общественность сердечно поздравляет Юрия Ивановича с юбилеем, желает ему крепкого здоровья, долголетия в науке, новых идей и творческих свершений.