

# УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№5

Том 73  
май  
2007

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

## Зміст

### Неорганічна та фізична хімія

- КОЧКОДАН В.М., ХІЛАЛ Н., ГОНЧАРУК В.В., НІГМАТУЛЛІН Р. Синтез бутилолеату в біокаталітичних мембранних реакторах з іммобілізованою ліпазою . . . . . 3
- СОЛОПАН С.О., В'ЮНОВ О.І., БЛОУС А.Г. Особливості одержання нанорозмірного порошку  $\text{BaSnO}_3$  золь-гель методом . . . . . 9
- ПЕХНЬО В.І., ХАРЬКОВА Л.Б., ДЗНАШВІЛІ Д.І., МАРСАГІШВІЛІ Т.А., ТУШУРАШВІЛІ Р.Г., БАСИЛАДЗЕ Ц.М., ПУТКАРАДЗЕ Н.В., ЯНКО О.Г. Синтез тіоіндатів цинку, кадмію та ртуті (II) методом співосадження . . . . . 13
- ФАЙДЮК Н.В., САВЧУК Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Поведінка трифториду лантану в евтектичному розплаві фторидів літію та натрію . . . . . 16
- СЕЙФУЛЛІНА І.Й., МАРЦИНКО О.Е., ПЕСАРОГЛО О.Г., ВЕРБЕЦЬКА Т.Г. Різнометальні оксіетилдендифосфонати деяких *d*- та *s*-металів . . . . . 19
- ГОРБИК П.П., ПЕТРАНОВСЬКА А.Л., СТОРОЖУК Л.П., ЛУК'ЯНОВА Н.Ю., КОРДУБАН О.М., МАХНО С.М., ЧУЙКО О.О., ЧЕХУН В.Ф., ШПАК А.П. Нанокompозити на основі магнетиту . . . . . 24
- ІЩЕНКО О.В., ЯЦИМИРСЬКИЙ А.В. Паладієві та паладій-срібні каталізатори, нанесені на вуглецеві носії, в реакції окиснення  $\text{CO}$  . . . . . 29

### Електрохімія

- АНДРІЙКО О.О., КРЮКОВА О.А., РЕЙТЕР Л.Г., ПОТАСКАЛОВ В.А. Про природу ефекту модифікування графіту продуктами піролізу поліядерних комплексів  $\text{Co-Ni}$  з діетаноламіном . . . . . 33
- КРИШТОП Ю.Г., ТРОФИМЕНКО В.В. Ємність піровуглецевого електроду в процесі утворення зародків цинку із цинкатного розчину . . . . . 36

### Органічна хімія

- БРИЦУН В.М., ДОРОШУК В.О., БОГДАН Н.В., ЗАЙЦЕВ В.М., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Дослідження кислотності тіоамідів, що містять активну метиленову групу . . . . . 40
- ВОЛОВНЕНКО Т.А., ТАРАСОВ А.В., ТУРОВ О.В., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Реакція 1-арил-3-хлорізохінолін-4-карбальдегідів з 2-(4-оксо-3,4-дигідрохіназолініл)ацетонітрилами . . . . . 44
- ГОРКУНЕНКО О.О., ВДОВИЧЕНКО О.М., КАПКАН Л.М. Хімічні зсуви ЯМР  $^1\text{H}$  у рішенні задач просторової будови поліциклічних вуглеводнів, що містять циклопропановий фрагмент . . . . . 49

## Хімія високомолекулярних сполук

|                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ЛИПАТОВ Ю.С., КОСЯНЧУК Л.Ф., ІГНАТОВА Т.Д., АНТОНЕНКО О.І. Взаємозв'язок хімічної кінетики і фазового розділення у наповнених сумішах лінійних полімерів, що формуються <i>in situ</i> | 53 |
| ІВАНОВ Д.Г., ЧУЙКОВА Л.Є., ПАКТЕР М.К. Кінетичний аналіз ДСК-кривих при формуванні полімерного покриття                                                                                | 59 |

## Содержание

### Неорганическая и физическая химия

|                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| КОЧКОДАН В.М., ХИЛАЛ Н., ГОНЧАРУК В.В., НИГМАТУЛЛИН Р. Синтез бутилолеата в биокаталитических мембранных реакторах с иммобилизованной липазой                                                | 3  |
| СОЛОПАН С.А., ВЬЮНОВ О.И., БЕЛОУС А.Г. Особенности получения наноразмерного порошка $\text{BaSnO}_3$ золь-гель методом                                                                       | 9  |
| ПЕХНЬО В.И., ХАРЬКОВА Л.Б., ДЗНАШВИЛИ Д.И., МАРСАГИШВИЛИ Т.А., ТУШУРАШВИЛИ Р.Г., БАСИЛАДЗЕ Ц.М., ПУТКАРАДЗЕ Н.В., ЯНКО О.Г. Синтез тиоиндатов цинка, кадмия и ртути (II) методом соосаждения | 13 |
| ФАЙДЮК Н.В., САВЧУК Р.Н., ОМЕЛЬЧУК А.А. Поведение трифторида лантана в эвтектическом расплаве фторидов лития и натрия                                                                        | 16 |
| СЕЙФУЛЛИНА И.И., МАРЦИНКО Е.Э., ПЕСАРОГЛО О.Г., ВЕРБЕЦКАЯ Т.Г. Разнометалльные окси-этилидендифосфонаты некоторых <i>d</i> - и <i>s</i> -металлов                                            | 19 |
| ГОРБИК П.П., ПЕТРАНОВСКАЯ А.Л., СТОРОЖУК Л.П., ЛУКЬЯНОВА Н.Ю., КОРДУБАН О.М., МАХНО С.М., ЧУЙКО О.О., ЧЕХУН В.Ф., ШПАК А.П. Наноккомпозиты на основе магнетита                               | 24 |
| ИЩЕНКО Е.В., ЯЦИМИРСКИЙ А.В. Палладиевые и палладий-серебряные катализаторы, нанесенные на углеродные носители, в реакции окисления CO                                                       | 29 |

### Электрохимия

|                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| АНДРИЙКО А.А., КРЮКОВА Е.А., РЕЙТЕР Л.Г., ПОТАСКАЛОВ В.А. О природе эффекта модифицирования графита продуктами пиролиза полиядерных комплексов Co—Ni с диэтаноломином | 33 |
| КРИШТОП Ю.Г., ТРОФИМЕНКО В.В. Емкость пироуглеродного электрода в процессе образования зародышей цинка из цинкатного раствора                                         | 36 |

### Органическая химия

|                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| БРИЦУН В.Н., ДОРОШУК В.А., БОГДАН Н.В., ЗАЙЦЕВ В.Н., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Исследование кислотности тиоамидов, содержащих активную метиленовую группу                                             | 40 |
| ВОЛОВНЕНКО Т.А., ТАРАСОВ А.В., ТУРОВ А.В., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Реакция 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов с 2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолинил)ацетонитрилами                               | 44 |
| ГОРКУНЕНКО О.А., ВДОВИЧЕНКО А.Н., КАПКАН Л.М. Химические сдвиги ЯМР $^1\text{H}$ в решении задач пространственного строения полициклических углеводов, содержащих циклопропановый фрагмент | 49 |

### Химия високомолекулярних соединений

|                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ЛИПАТОВ Ю.С., КОСЯНЧУК Л.Ф., ІГНАТОВА Т.Д., АНТОНЕНКО О.І. Взаимосвязь химической кинетики и фазового разделения в наполненных смесях линейных полимеров, формирующихся <i>in situ</i> | 53 |
| ІВАНОВ Д.Г., ЧУЙКОВА Л.Є., ПАКТЕР М.К. Кинетический анализ ДСК-кривых при формировании полимерного покрытия                                                                            | 59 |

## Contents № 5

### Inorganic and Physical Chemistry

|                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| KOCHKODAN V.M., HILAL N., GONCHARUK V., NIGMATULLIN R. Butuloleate synthesis in biocatalytic membrane reactors with immobilized lipase . . . . .                                                                                    | 3  |
| SOLOPAN S.A., VJUNOV O.I., BELOUS A.G. Peculiarities of preparation of nanosized BaSnO <sub>3</sub> powder by sol-gel method . . . . .                                                                                              | 9  |
| PEKHNJO V.I., KHARKOVA L.B., DZANASHVILI D.I., MARSAGISHVILI T.A., TUSHURASHVILI R.G., BASILADZE Ts.M., PUTKARADZE N.V., YANKO O.G. Synthesis of zinc, cadmium and mercury (II) thioindates by the coprecipitation method . . . . . | 13 |
| FAYDJUK N.V., SAVCHUK R.N., OMELCHUK A.A. Behaviour of lanthanum trifluoride in the eutectic melt of the lithium and sodium fluorides . . . . .                                                                                     | 16 |
| SEIFULLINA I.I., MARTSINKO E.E., PESAROGLO E.G., VERBETSKAYA T.G. Mixed metal oxyethylidene diphosphonates of some <i>d</i> - and <i>s</i> -metals . . . . .                                                                        | 19 |
| GORBYK P.P., PETRANOVSKAYA A.L., STOROZHUK L.P., LUKYANOVA N.Yu., KORDUBAN O.M., MAKHNO S.M., CHUIKO A.A., CHEKHUN V.F., SHPAK A.P. The nanocomposites on the bases of magnetite . . . . .                                          | 24 |
| ISHCHENKO Ye.V., YATSIMIRSKII A.V. Palladium and palladium-silver catalysts deposited on carbon supports in CO oxidation reaction . . . . .                                                                                         | 29 |

### Electrochemistry

|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ANDRIKO A.A., KRYUKOVA Ye.A., REITER L.G., POTASKALOV V.A. On the nature of the effect of graphite modification by pyrolysis products of polynuclear complexes of Co—Ni with diethanolamine . . . . . | 33 |
| KRISHTOP Yu.G., TROFIMENKO V.V. Capacity of pyrolytic carbon electrode during nuclei formation from zincate solution . . . . .                                                                        | 36 |

### Organic Chemistry

|                                                                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| BRITSUN V.N., DOROSCHUK V.A., BOGDAN N.V., ZAITSEV V.N., LOZYNSKII M.O. Investigation of the acidity of thioamides containing active methylene group . . . . .                                          | 40 |
| VOLOVNENKO T.A., TARASOV A.V., TUROV A.V., VOLOVENKO Yu.M. Interaction of 1-aryl-3-chloroisoquinoline-4-carbaldehydes with 2-(4-oxo-3,4-dihydroquinazolinyl)acetonitriles . . . . .                     | 44 |
| GORKUNENKO O.A., VDOVICHENKO A.N., KAPKAN L.M. Chemical <sup>1</sup> H NMR shifts in the solution of spatial structure problems of polycyclic hydrocarbons containing a cyclopropane fragment . . . . . | 49 |

### Chemistry of High-Molecular Compounds

|                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| LIPATOV Yu.S., KOSYANCHUK L.F., IGNATOVA T.D., ANTONENKO O.I. Interrelation between chemical kinetics and phase separation in filled mixtures of linear polymers which are formed in situ . . . . . | 53 |
| IVANOV D.G., CHUYKOVA L.E., PACTER M.C. Kinetic analysis of DSC-curves in formation of polymeric coating . . . . .                                                                                  | 59 |

УДК 544.725.2:544.473:577.15

В.М. Кочкодан, Н. Хілал, В.В. Гончарук, Р. Нігматуллін

**СИНТЕЗ БУТИЛОЛЕАТУ В БІОКАТАЛІТИЧНИХ МЕМБРАННИХ РЕАКТОРАХ З ІММОБІЛІЗОВАНОЮ ЛІПАЗОЮ**

Досліджено властивості біокаталітичних мембран з іммобілізованою ліпазою в реакції синтезу бутилолеату при етерифікації олеїнової кислоти з бутанолом в ізооктані. Біокаталітичні мембрани одержано за допомогою ковалентної або нековалентної (адсорбція, інклюзія в поруватій структурі) іммобілізації ліпази на композитних ультрафільтраційних мембранах C030F та PM30. Встановлено, що інклюзія ліпази в порувату підтримуючому шарі мембран дозволила одержати біокаталітичні мембрани, які забезпечували конверсію олеїнової кислоти на рівні 70—72 % при проведенні каталітичного процесу протягом 8 год. Показано, що для ефективного використання ферменту має значення як метод іммобілізації, так і розподільчий профіль іммобілізованої на мембрані ліпази.

На сьогодні ліпази, або ацилгідролази вищих тригліцеридів (КФ 3.1.1.3), широко використовуються у фундаментальних і прикладних дослідженнях [1]. Основна функція цих ферментів полягає у гідролізі ефірних зв'язків тригліцеридів з утворенням насичених кислот, дигліцеридів, моногліцеридів і гліцерину. При наявності в системі незначної кількості води ліпази також здатні каталізувати протилежну реакцію, а саме утворення ефірних зв'язків між спиртом та відповідною кислотою. Хоча синтез ефірів можна здійснити хімічним способом з використанням кислотного або основного каталізу, застосування ліпаз як каталізатора має свої переваги, що полягають у м'яких умовах проведення реакції, високій специфічності синтезу і меншому виході побічних продуктів [1].

Традиційно вивчення багатьох реакцій, що каталізуються ліпазою, проводилось в емульсійних системах [2]. Проте через складність контролю за ходом реакції та стабільністю ліпази, а також проблемністю повторного використання ферменту значні зусилля сьогодні спрямовані на одержання ліпази в іммобілізованій формі на поверхні різних носіїв [2—5], зокрема полімерних мембран, що дає змогу контролювати транспорт вихідних реагентів та продуктів реакції через пористу каталітичну основу [6—8].

При одержанні іммобілізованих на мембранах ліпаз слід враховувати особливості конкретного каталітичного процесу. В даній роботі досліджувалась ефективність роботи мембранних реакторів на основі біокаталітичних мембран в процесі синтезу бутилолеату з олеїнової кислоти

та *n*-бутанолу. Біокаталітичні мембрани були одержані за допомогою різних методів іммобілізації ліпази, а саме адсорбції ліпази на мембрані, інклюзії ліпази в мембрані при фільтруванні ферменту через її активний або підтримуючий шар, ковалентної іммобілізації ліпази на активованій мембрані.

*Candida Rugosa* ліпаза, тип VII (каталітична активність 700—1500 од./мг, молекулярна маса 57—60 кДа), олеїнова кислота, *n*-бутанол, глутаровий діальдегід, ізооктан, гексаметилендіамін (ГМД), фосфатний буфер (рН 7.0) були одержані від фірми Sigma-Aldrich (Dorset, UK). Іммобілізацію ліпази проводили на ультрафільтраційних мембранах із регенованої целюлози C030F фірми Microdyn-Nadir GmbH (Wiesbaden, Germany) та поліефірсульфонової мембрана PM30 фірми Millipore Express (Watford, UK). Обидві мембрани за своєю структурою належать до композитних мембран, які складаються з тонкого активного целюлозного або поліефірсульфонового шару (для мембран C030F та PM30 відповідно), що нанесений на підтримуючу полімерну основу, пори якої за розмірами значно більші за пори активного шару. Межа молекулярно-масової затримки для обох мембран за даними виробників становила 30 кДа.

**Іммобілізація ліпази шляхом адсорбції.** Зразок мембрани діаметром 50 мм фіксувався на спеціальній поліметилметакрилатній рамці таким чином, щоб тільки активний шар мембрани міг контактувати з розчином ліпази, тоді як пориста основа мембрани була захищена від контакту із

ферментом. Мембранні зразки вносили в чашки Петрі, що містили 20 мл розчину ліпази з концентрацією 1—10 мг/мл у фосфатному буфері (рН 7.0), і витримували протягом 1—12 год при 20 °С при безперервному струшуванні. Після цього мембрани виймали із розчину ліпази і споліскували двічі фосфатним буфером (рН 7). Величину адсорбованої на мембрані ліпази визначали за допомогою QuantiPro<sup>TM</sup> аналітичного набору (Sigma–Aldrich, Dorset, UK) за різницею між концентрацією ферменту в розчині до і після адсорбції, враховуючи також вміст ліпази у промивних розчинах.

**Імобілізація ліпази на мембрані за допомогою фільтрування.** 0.5—0.75 г ліпази вносили в 50 мл фосфатного буферу (рН 7.0) і одержаний розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 2 год. Після центрифугування (швидкість 3000 об/хв, час — 10 хв) 2—10 мл одержаного розчину ліпази фільтрували через активний, або підтримуючий шар мембрани в мембранній комірці (Amicon, model 8200, Fisher Scientific, Loughborough, UK) при тиску 2 кПа (без перемішування). Після фільтрування ферменту мембрани двічі промивали 50 мМ фосфатним буфером (рН 7).

**Ковалентна імобілізація ліпази на мембрані.** Для ковалентної імобілізації ліпази на целюлозній мембрані C030F її поверхню попередньо активували. Для цього зразок мембрани обробляли 0.5 М розчином періодату натрію протягом 90 хв у темряві. Активовану мембрану обережно промивали дистильованою водою і поміщали в розчин ліпази з концентрацією 10 г/л на 24 год.

Для введення гексаметилендіамінового спейсера активований зразок мембрани вносили в 10 мл 1%-го водного розчину ГМД на 18 год. Потім мембрану промивали дистильованою водою, активували 5 %-м розчином глютарового альдегіду протягом 1 год і обробляли ліпазою, як зазначено вище.

**Каталітичний синтез бутилолеату в мембранному біореакторі.** Мембранний біореактор був розроблений на базі мембранного елементу, який описаний в роботі [4]. Елемент складався з двох ідентичних циліндричних мембранних каналів висотою 2 мм, які розділені біокаталітичною мембраною з площею 19.6 см<sup>2</sup>. Мембранні канали були під'єднані до початкового та приймального резервуарів. Сторона мембрани з імобілізованою ліпазою була обернена до початкового розчину, який складався із суміші олеїнової кислоти і бутанолу (по 10 мМ) в ізооктані. Чистий ізооктан використовувався як приймальна фаза. Процес ете-

рифікації починався з прокачування початкового і приймального розчинів через мембранний елемент при швидкості 5 мл/хв, що здійснювали за допомогою перистальтичного насоса (Model 313S, Watson-Marlow Bredel Pumps Ltd, UK). Завдяки різниці концентрацій між початковим і приймальним розчинами реагенти дифундують через біокаталітичну мембрану, в якій в результаті каталітичної дії імобілізованої ліпази і відбувається реакція етерифікації.

Ступінь конверсії олеїнової кислоти визначали за наступним рівнянням:

$$CK = (1 - \frac{C_s}{C_i}) \cdot 100 \%,$$

де  $C_i$  — концентрація олеїнової кислоти у початковому розчині, а  $C_s$  — сума концентрацій олеїнової кислоти у початковому розчині та приймальній фазі через заданий час.

Оскільки при дифузії через мембрану можливий перенос олеїнової кислоти в приймальну фазу без трансформації, то, щоб оцінити ступінь конверсії олеїнової кислоти, для аналізу періодично відбирались зразки об'ємом 1 мл як з початкового розчину, так і з приймальної фази. Концентрацію олеїнової кислоти в пробах визначали титруванням 10 мМ розчином гідроксиду калію в *n*-бутанолі, використовуючи фенолфталеїн як індикатор.

Знімки поверхонь вихідних мембран та мембран з імобілізованою ліпазою одержали на атомно-силовому мікроскопі Explorer (TMX 2000) від Veeco Instruments (USA) за методикою, описаною в роботі [9].

**Синтез бутилолеату на біокаталітичних мембранах з нековалентно імобілізованою ліпазою.** Найпростіший спосіб одержання мембран з імобілізованою ліпазою полягає в проведенні адсорбції ферменту на їх поверхні [10]. Ліпаза адсорбується на поверхні мембран завдяки комбінації ван-дер-ваальсових, гідрофобних та електростатичних сил. Як правило, адсорбовані ліпази не придатні до використання у водних системах через можливу десорбцію, але в органічних розчинниках фермент практично не розчиняється і залишається адсорбованим на поверхні.

При вивченні процесу адсорбції ферменту на поверхні мембран було встановлено, що для досягнення адсорбційної рівноваги при заданих концентраціях розчину ліпази необхідно 8 год. Як видно із рис. 1, ізотерми адсорбції ліпази на поверхні мембран мають типовий Ленгмюрівський характер. При цьому величина адсорбції ліпази на поліефірсульфонової мембрані РМ30 вища порів-

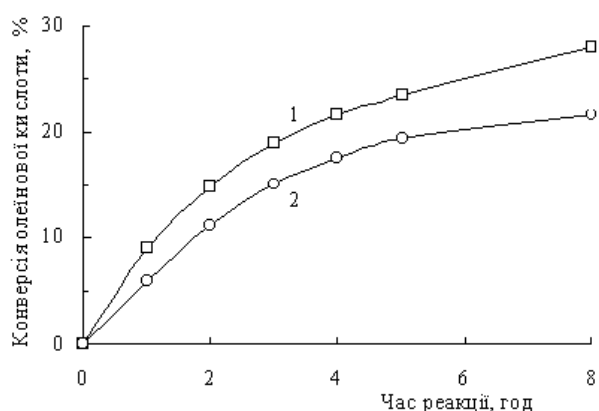
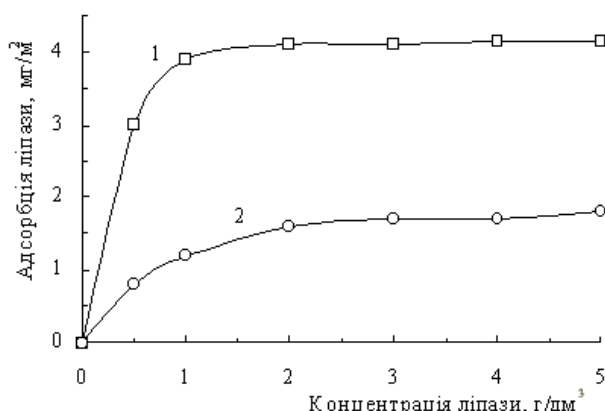


Рис. 1. Ізотерми адсорбції ліпази на мембранах PM30 (1) та C030F (2). pH 7; температура 25 °C; час адсорбції 8 год.

Рис. 2. Залежність ступеня конверсії олеїнової кислоти від часу етерифікації на мембранах PM30 (1) та C030F (2) з адсорбованою ліпазою. Величина адсорбції ліпази на мембранах PM30 та C030F — 4.15 та 1.7 мг/м<sup>2</sup>.

няно з аналогічною для целюлозної мембрани C030F. За хімічним складом поліефірсульфонова мембрана має на своїй поверхні як полярні, так і неполярні ділянки і загалом є більш гідрофобною, ніж целюозна мембрана. Раніше [11] було встановлено, що чим гідрофобніша мембрана, тим краще відбувається зв'язування протеїну з неполярними ділянками на її поверхні. Кількість ліпази, адсорбованої на поверхні мембрани PM30, приблизно відповідає ємності адсорбованого моношару, яка для ліпази із *S.rugosa* має значення 3.3 мг/м<sup>2</sup> [12].

Реакційний профіль синтезу бутилOLEАТУ в мембранному біореакторі з адсорбційно-імобілізованою ліпазою показаний на рис. 2. Через

8 год реакції іммобілізовані ліпазою мембрани PM30 та C030F забезпечують ступінь конверсії олеїнової кислоти на 28 та 21 % відповідно. Краща трансформація реагентів на біокаталітичній мембрані PM30, очевидно, пов'язана з більшою кількістю адсорбованого ферменту, хоча загалом слід зазначити, що ступінь конверсії олеїнової кислоти на обох біокаталітичних мембранах був невисоким. Це, очевидно, пов'язано з низьким завантаженням мембран адсорбованою ліпазою. Разом з тим, як видно з табл. 1, швидкість реакції вища для ліпази, іммобілізованої на поверхні целюлозної мембрани C030F. Отже, у цьому випадку не спостерігалось активації ліпази гідрофобнішим носієм (поліефірсульфонова мембрана

Т а б л и ц я 1

Залежність масової швидкості реакції (мкмоль/год·мг ліпази)/швидкості реакції на одиницю площі мембрани (мкмоль/год·см<sup>2</sup> мембрани) від часу реакції етерифікації для біокаталітичних мембран, одержаних за допомогою різних методів іммобілізації ліпази

| Біокаталітична мембрана (метод іммобілізації / завантаження ліпази, мг/м <sup>2</sup> ) | Час реакції етерифікації, год |                               |                               |                               |                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                                                                                         | 1                             | 2                             | 3                             | 5                             | 8                             |
| PM30 (адсорбція/4.2)                                                                    | 0.219 / 0.046                 | 0.178 / 0.038                 | 0.151 / 0.032                 | 0.112 / 0.023                 | 0.084 / 0.018                 |
| C030F (адсорбція/1.7)                                                                   | 0.352 / 0.030                 | 0.329 / 0.028                 | 0.298 / 0.026                 | 0.228 / 0.019                 | 0.162 / 0.014                 |
| PM30 (фільтрування через пористу основу/680)                                            | 2.5·10 <sup>-3</sup> / 0.087  | 1.91·10 <sup>-3</sup> / 0.066 | 1.62·10 <sup>-3</sup> / 0.056 | 1.41·10 <sup>-3</sup> / 0.049 | 1.31·10 <sup>-3</sup> / 0.045 |
| C030F (фільтрування через пористу основу/680)                                           | 1.91·10 <sup>-3</sup> / 0.066 | 1.54·10 <sup>-3</sup> / 0.054 | 1.52·10 <sup>-3</sup> / 0.052 | 1.34·10 <sup>-3</sup> / 0.046 | 1.31·10 <sup>-3</sup> / 0.044 |
| C030F (ковалентна іммобілізація без спейсера /9.0)                                      | 0.110 / 0.026                 | 0.044 / 0.020                 | 0.041 / 0.019                 | 0.035 / 0.016                 | 0.025 / 0.011                 |
| C030F (ковалентна іммобілізація зі спейсером/6.0)                                       | 0.101 / 0.031                 | 0.083 / 0.026                 | 0.074 / 0.023                 | 0.058 / 0.018                 | 0.043 / 0.013                 |

PM30) порівняно з більш гідрофільним (целюлозна мембрана C030F), про можливість чого зазначалось при вивченні каталітичних властивостей ліпази, іммобілізованої на поверхні полімерних матеріалів різної хімічної природи [5].

Для збільшення завантаження мембрани ліпазою використовували інклюзію ферменту в поруватій структурі мембрани за допомогою фільтрування. Цей метод ґрунтується на тому, що обидві мембрани (PM30 та C030F) є асиметричними композитними ультрафільтраційними мембранами. Композитна структура мембрани дозволяє локалізувати ліпазу між непроникним для ліпази активним шаром, через який молекули ферменту не можуть пройти, оскільки межа молекулярно-масового затримування мембран (10 кДа) нижча, ніж молекулярна маса ліпази (50–60 кДа), і проникним для ферменту широкопористим підтримуючим шаром мембрани. Мембрана завантажується ліпазою при фільтруванні водного розчину ферменту у напрямку від підтримуючого до активного шару (зворотне фільтрування).

Як видно із рис. 3, за допомогою інклюзії ліпази в поруватій структурі були одержані високоефективні біокаталітичні мембрани для синтезу бутилолеату. Значно вищі значення конверсії олеїнової кислоти на цих мембранах порівняно з мембранами з адсорбованою ліпазою (рис. 2), очевидно, пояснюються більшим завантаженням мембран ліпазою. Разом з тим, як видно із табл. 1, вищі значення питомої активності ліпази (залежність ступеня конверсії від завантаження ферменту) були одержані для мембран з адсорбованою ліпазою. Ці дані свідчать про суттєві обмеження в ма-

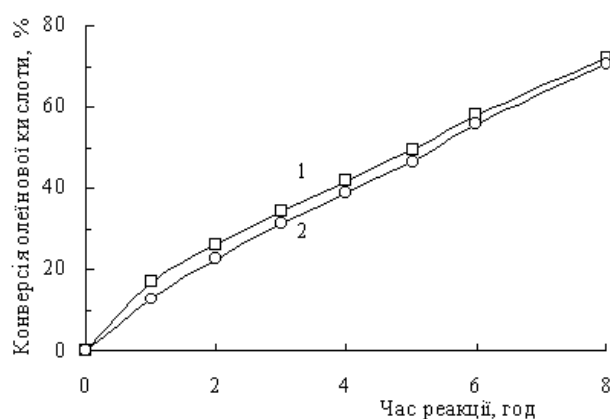


Рис. 3. Залежність ступеня конверсії олеїнової кислоти від часу етерифікації на біокаталітичних мембранах PM30 (1) та C030F (2) з ліпазою, іммобілізованою в підтримуючому пористому шарі. Завантаження ліпази 0.68 г ліпази/м<sup>2</sup>.

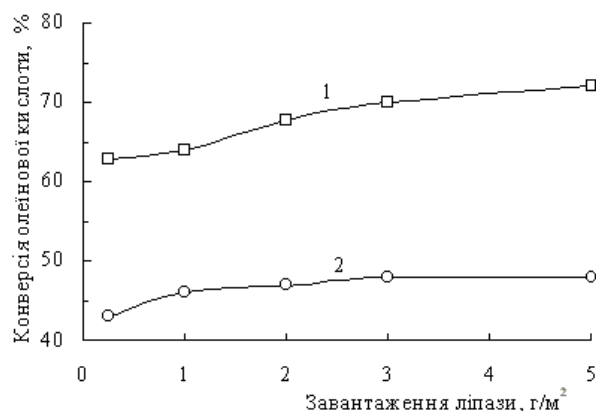


Рис. 4. Залежність ступеня конверсії олеїнової кислоти від величини завантаження ліпазою біокаталітичної мембрани. Іммобілізацію ліпази проводили фільтруванням розчину ферменту через підтримуючий (1) або активний (2) шар PM30 мембрани. Час етерифікації 8 год.

сопереносі реагентів, коли ліпаза інклюдована в порувату структуру мембрани. Таким чином, інклюзія ліпази в поруватій структурі дозволяє одержати біокаталітичні мембрани, що забезпечують вищу ступінь конверсії в реакторі завдяки кращій хімічній трансформації реагентів на одиниці площі мембрани, проте ефективність ліпази як каталізатора в цьому випадку нижча у порівнянні з ліпазою, іммобілізованою при адсорбції.

Щоб дослідити вплив величини завантаження ліпази на ступінь конверсії олеїнової кислоти, були одержані мембрани з різним завантаженням ферменту в їх поруватій структурі (рис. 4). Для порівняння також були приготовані мембранні зразки з ліпазою, яка іммобілізована тільки на поверхні активного шару мембрани. Це досягалось фільтруванням ліпази через мембрану у напрямку від активного шару до підтримуючого (звичайний тип фільтрування). Було встановлено, що коефіцієнт затримування ліпази на мембрані (відношення концентрації ліпази у фільтраті до її концентрації у початковому розчині) є однаковим і не залежить від орієнтації мембрани (звичайний чи зворотний тип фільтрування). Це дозволило одержати мембрани з еквівалентним завантаженням ліпази у поруватій структурі, а також на поверхні активного шару (після фільтрування через мембрану однакових об'ємів розчину ліпази при звичайному або зворотному типі фільтрування).

Із рис. 4 (крива 1) видно, що зростання кількості ліпази на поверхні мембрани в діапазоні від 0.024 до 0.68 г ферменту на см<sup>2</sup> приводить лише до незначного підвищення ступеня конверсії олеїнової кислоти. Це означає, що коли фермент знахо-

Т а б л и ц я 2

Структурно-морфологічні характеристики мембран з іммобілізованою ліпазою

| Тип мембрани                                                      | Поверхнева шорсткість, нм | Загальна площа поверхні, $\text{\AA}^2$ | Середній діаметр пор, $\text{\AA}$ |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| PM30 (активний шар)                                               | 0.42                      | 428420                                  | $13.85 \pm 0.10$                   |
| PM30 з іммобілізованою ліпазою (фільтрування через активний шар)  | 0.13                      | 335080                                  | $8.25 \pm 0.16$                    |
| C030F (активний шар)                                              | 0.76                      | 468800                                  | $12.55 \pm 0.15$                   |
| C030F з іммобілізованою ліпазою (фільтрування через активний шар) | 0.36                      | 436190                                  | $5.43 \pm 0.18$                    |
| C030F з ковалентно іммобілізованою ліпазою (без спейсера)         | 0.29                      | 487500                                  | $4.52 \pm 0.13$                    |
| C030F з ковалентно іммобілізованою ліпазою (зі спейсером)         | 0.30                      | 652200                                  | $5.61 \pm 0.17$                    |

диться на поверхні мембрани у вигляді шару певної товщини, то тільки та частина ферменту, яка розміщена на зовнішній стороні цього шару і контактує з розчином, задіяна у реакції етерифікації. Таке припущення підтверджується даними, наведеними в табл. 1, які свідчать про зменшення питомої активності ферменту зі збільшенням кількості іммобілізованої на мембрані ліпази. Зменшення активності ферменту, очевидно, пояснюється як погіршенням доступу реагентів до каталітично активних центрів ліпази в товщі осаженного на мембрані ферменту, так і зменшенням розміру пор активного шару мембрани внаслідок осаження ферменту, що впливає на швидкість масопереносу реагентів через мембрану.

Дані, наведені на рис. 4, свідчать про вищі значення ступеня конверсії олеїнової кислоти для мембрани з ліпазою, іммобілізованою в поруватій структурі, порівняно з ліпазою, що нанесена на її поверхню. Вища швидкість етерифікації на мембрані з інклюзованим ферментом, очевидно, пояснюється топологічно кращим розподілом ліпази всередині поруватої структури мембрани, коли фермент іммобілізований на стінках пор фактично по всій товщині мембрани. Таке розміщення ферменту є оптимальнішим у порівнянні з ліпазою, яка знаходиться у формі гелю на поверхні активного шару мембрани.

Структурно-морфологічні характеристики поверхні мембран з іммобілізованою ліпазою, які одержані за допомогою методу атомно-силової мікроскопії, наведені в табл. 2. Як і очікувалось, значення середнього діаметру пор для вихідних мембран з однаковими величинами межі молекулярно-масової затримки є досить близькими. Проте поверхня мембрани PM30 є гладшою порівняно з мембраною C030F, про що свідчать відповідні значення величин шорсткості. В свою чергу

іммобілізація ліпази приводить до зменшення розміру пор і шорсткості поверхні біокаталітичних мембран.

**Синтез бутилолеату на біокаталітичних мембранах з ковалентно іммобілізованою ліпазою.** Реакційні профілі синтезу бутилолеату за допомогою мембран з ковалентно іммобілізованою ліпазою показані на рис. 5. Порівняння даних, наведених на рис. 2 і 5, свідчать, що ковалентно іммобілізована ліпаза характеризується меншою каталітичною активністю в реакції етерифікації, ніж адсорбований фермент. Це, очевидно, є наслідком жорсткого приєднання ліпази до мембрани через ковалентні зв'язки, що суттєво деформує четвертинну структуру ферменту і веде до втрати каталітичної активності. Разом з тим, ступінь конверсії олеїнової кислоти на біокаталітичних мембранах при введенні проміжного (між поверхнею мембрани і ліпазою) гексаметилендіамінового спей-

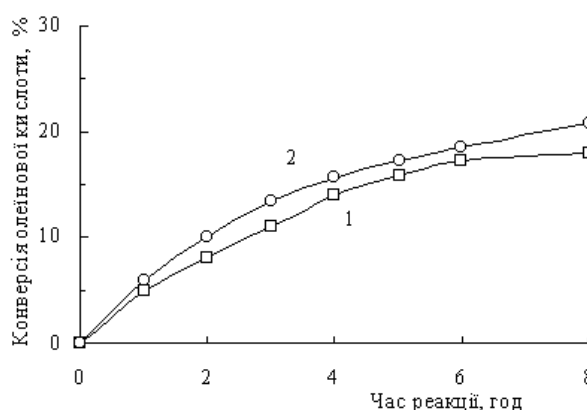


Рис. 5. Ступінь конверсії олеїнової кислоти від часу синтезу на біокаталітичних C030F мембранах з ковалентно іммобілізованою ліпазою зі спейсером (1) та без нього (2).

сера вищий порівняно з мембраною з ковалентно іммобілізованою ліпазою без спейсера (рис. 5). Слід зазначити, що кількість іммобілізованої ліпази на мембрані без спейсера була більшою, ніж для мембрани зі спейсером ( $9 \pm 1.0$  і  $6 \pm 0.5$  мг/м<sup>2</sup> відповідно). Таким чином, мембрани з ліпазою, іммобілізованою через проміжний спейсер, характеризувались вищим ступенем конверсії олеїнової кислоти в порівнянні з мембранами без нього, навіть при меншому завантаженні ферменту. Це, очевидно, пояснюється позитивним впливом введеної проміжної ланки, яка виступає в об'єм розчину і в такий спосіб мінімізує взаємодію між ферментом і поверхнею мембрани, що може впливати на структуру активного центру ферменту і його каталітичну активність [13].

Знімки поверхонь C030F мембран з ковалентно іммобілізованою ліпазою наведені на рис. 6. Із табл. 2 видно, що середній діаметр пор для них близький до аналогічного для мембранних зразків з ліпазою, нанесеною на поверхню мембрани при фільтруванні. Одержані дані є дещо несподіваними, оскільки величина ковалентно іммобілізованої ліпази набагато менша, ніж кількість ліпази, яка осаджується на поверхні мембрани при фільтруванні  $9.0 \pm 1.0$  мг ліпази/м<sup>2</sup> та  $0.68 \pm 0.05$  г ліпази/м<sup>2</sup> відповідно. Можна припустити, що, незалежно від методу іммобілізації ліпази, як РМ30, так і C030F мембрани покриваються шаром іммобілізованого ферменту. При цьому величина завантаження ліпази визначає в основному товщину нанесеного шару ферменту і меншою мірою впливає на структурно-морфологічні характеристики поверхні мембрани.

Цікаво зазначити, що шорсткість поверхні мембран з ковалентно іммобілізованою ліпазою менша порівняно з аналогічною при іммобілізації шляхом фільтрування (табл. 2). Імовірно, жорстке багатоточкове зв'язування ферменту при ковалентній іммобілізації приводить до розпластання

його молекули на поверхні мембрани, в результаті чого згладжується її шорсткість. Така деформація структури ліпази негативно впливає на її каталітичну активність. Як відзначалось, введення спейсера сприяє підвищенню ефективності біокаталітичної мембрани в процесі синтезу, очевидно, завдяки кращому збереженню структури ферменту при іммобілізації. До певної міри це підтверджується слабшим згладжуванням шорсткості поверхні мембрани при іммобілізації зі спейсером (табл. 2). В свою чергу, іммобілізація ліпази на мембрані при фільтруванні практично не впливає на глобулярну структуру ферменту і величина шорсткості поверхні у цьому випадку є найвищою.

Таким чином, встановлено, що за допомогою інклюзії ліпази в широкопоруватому підтримуючому шарі мембрани можна одержати високоактивні біокаталітичні мембрани, здатні до 70—72 %-ї конверсії олеїнової кислоти при синтезі бутилолеату протягом 8 год. Для порівняння, біокаталітичні мембрани з адсорбованою чи ковалентно іммобілізованою ліпазою при тих самих умовах забезпечують ступінь конверсії ліпази 22—28 і 18—21 % відповідно. Значно вища конверсія субстрату на мембрані з ліпазою, іммобілізованою шляхом інклюзії в поруваті структуру, порівняно з мембранами з адсорбованою ліпазою є результатом вищого завантаження мембрани ліпазою. Разом з тим каталітична активність адсорбованої ліпази вища, ніж інклюзованої, що свідчить про суттєві обмеження масопереносу при високих завантаженнях ферменту.

Показано, що інклюзія ліпази у широкопористому підтримуючому мембранному шарі дозволяє одержати мембрани з вищою каталітичною активністю в порівнянні з мембранами, в яких фермент іммобілізовано на поверхні активного шару мембрани. Таким чином, розподільчий профіль ліпази в мембрані відіграє важливу роль для ефективного використання іммобілізованого ферменту.

Встановлено, що ковалентно іммобілізована на мембрані ліпаза є каталітично менш активною, ніж адсорбований фермент. Це, очевидно, пояснюється конформаційними змінами четвертинної структури ліпази при ковалентному зв'язуванні, що приводить до часткової втрати її активності. Введення проміжного гексаметилендіамінового спейсера між поверх-

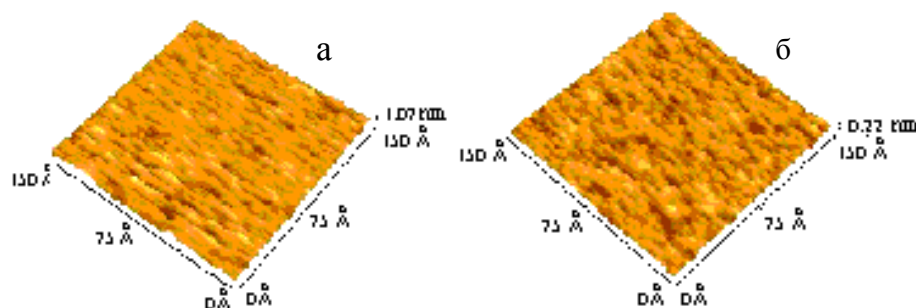


Рис. 6. Знімки поверхні C030F мембрани з ковалентно іммобілізованою ліпазою: а — без спейсера; б — зі спейсером.

нею мембрани і ковалентно іммобілізованим ферментом дозволяє підвищити каталітичну активність ліпази в реакції синтезу бутилолеату.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы свойства биокаталитических мембран с иммобилизованной липазой в реакции синтеза бутилолеата при эстерификации олеиновой кислоты с *n*-бутанолом в изооктане. Биокаталитические мембраны были получены ковалентной или нековалентной (адсорбция, инклюзия в пористой структуре) иммобилизацией липазы на композитных ультрафильтрационных мембранах C030F и PM30. Установлено, что инклюзия липазы в пористом поддерживаемом слое мембран позволяет получить биокаталитические мембраны, которые обеспечивают конверсию олеиновой кислоты на уровне 70—72 % при проведении каталитического процесса на протяжении 8 ч. Показано, что для эффективного использования фермента важное значение имеет как метод иммобилизации, так и профиль распределения иммобилизованной на мембране липазы.

**SUMMARY.** The catalytic properties of lipase-immobilized membranes have been studied in reaction of butyloleate synthesis through esterification of oleic acid with *n*-butanol in isooctane. Biocatalytic membranes were prepared by both covalent and non-covalent (adsorption, inclusion of enzyme in membrane structure) lipase immobilization on composite ultrafiltration membranes C030F and PM30. It was found that the lipase inclusion in the wide porous supporting layer of membrane was the most efficient method in preparing highly effective biocatalytic

membranes. The degree of oleic acid conversion using these membranes was about 70—72 % with a reaction time of 8 hours. It was shown that the distribution profile of the lipase in the membrane was important for the effective enzyme utilization.

1. Villeneuve P., Muderhwa J.M., Graille J., Haas M.J. // *J. Molec. Catal. B: Enzymatic*. -2000. -9. -P. 113—148.
2. Balcao V.M., Paiva A.L., Malcata F.X. // *Enzyme Microb. Technol.* -1996. -18. -P. 392—416.
3. Sakaki K., Giorno L., Drioli E. // *J. Membrane Sci.* -2001. -184. -P. 27—38.
4. Hilal N., Nigmatullin R., Alpatova A. // *Ibid.* -2004. -238. -P. 131—141.
5. Fernandez-Lafuente R., Armisen P., Sabuquillo P. et al. // *Chem. Phys. Lipids*. -1998. -93. -P. 185—197.
6. Sirkar K.K., Shanbhad P.V., Kovvali A.S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* -1999. -38. -P. 3715—3721.
7. Molinari R., Santoro M.E., Drioli E. // *Ibid.* -1994. -33. -P. 2591.
8. Giorno L., Molinari R., Natoli M., Drioli E. // *J. Membrane Sci.* -1997. -125. -P. 177—187.
9. Bowen W.R., Hilal N., Lovitt R.W., Williams P.M. // *Colloid Interface Sci.* -1996. -180. -P. 350—359.
10. Tsai S.-W., Shaw S.-S. // *J. Membrane Sci.* -1998. -146. -P. 1—8.
11. Matthiasson E. // *Ibid.* -1983. -16. -P. 23—32.
12. Pronk W., van't Riet K. // *Biotechn. Appl. Biochem.* -1991. -14. -P. 146—153.
13. Stark M.B., Holmberg K. // *Biotechn. Bioeng.* -1989. -34. -P. 942—954.

Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України, Київ

Центр водоочисних технологій Ноттингемського університету, Великобританія

Надійшла 27.01.2006

УДК 546.431'814

**С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус**

## **ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА BaSnO<sub>3</sub> ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Синтезирован наноразмерный гомогенный порошок станната бария BaSnO<sub>3</sub> золь-гель методом. Особенности синтеза — получение однофазного порошка станната бария при относительно невысокой температуре (1000 °С) с использованием в качестве исходных реагентов SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и BaCO<sub>3</sub>. Методом инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового и дифференциально-термического анализов установлено, что формирование BaSnO<sub>3</sub> начинается при температуре 700 °С, а однофазным продукт становится после термообработки при 1000 °С. Полученный станнат бария характеризуется псевдокубической структурой типа перовскита с параметром элементарной ячейки  $a=4.1160(3)$  Å.

Станнат бария используется в различных отраслях техники при изготовлении керамических материалов, в частности конденсаторов с высокими

удельными характеристиками [1, 2], при разработке нелинейных материалов [3], сенсоров влажности воздуха и т.п. [4, 5].

© С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус, 2007

При синтезе  $\text{BaSnO}_3$  методом твердофазных реакций в качестве исходных реагентов обычно используют  $\text{SnO}_2$  и  $\text{BaCO}_3$ . В этом случае однофазный продукт образуется при высокой температуре ( $1400^\circ\text{C}$ ) [3].

Станнат бария  $\text{BaSnO}_3$  можно получить золь-гель методом при относительно низкой температуре, применяя в качестве исходных реагентов алкоксиды металлов  $[\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ ,  $[\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$  [6, 7]. Однако синтез исходных реагентов в этом случае сложный и синтезированные реагенты чувствительны к влаге. Это затрудняет получение однофазного продукта.

Поэтому цель данной работы — синтез станната бария золь-гель методом с использованием в качестве исходных компонентов  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Нанокристаллический порошок  $\text{BaSnO}_3$  синтезировали золь-гель методом по технологии [8, 9]. Для синтеза 0.1 моль  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) растворяли в изопропиловом спирте ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  ч.д.а. —  $\text{Pr}^i\text{OH}$ ) и добавляли 4 моль этиленгликоля ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  ч.д.а. — EG), а затем — 1 моль безводной лимонной кислоты ( $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$  ч.д.а. — CA). В полученную суспензию приливали растворитель — изопропиловый спирт и выдерживали раствор при температуре  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 1 ч до полной гомогенизации системы. Затем в раствор добавляли 0.1 моль безводного  $\text{BaCO}_3$  (х.ч.), состав перемешивали, нагревали до температуры  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  и выдерживали до образования комплексов  $\text{Ba}^{+2}$  и  $\text{Sn}^{+4}$  [10–12]. Раствор выдерживали при температуре  $135 \pm 5^\circ\text{C}$  до завершения процесса полимеризации комплексов металлов [8, 13]. Пиролиз геля осуществляли при температуре  $350 \pm 10^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Полученный продукт перетирали и прокаливали в тигле из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в воздушной атмосфере в интервале температур  $500\text{--}1000^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q-1000 ОД-102, скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Фазовый состав полученных продуктов определяли по дифрактограммам порошков, снятых на дифрактометре ДРОН-4-07 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Параметры кристаллической решетки и координаты атомов однофазного продукта уточняли по методу Ритвельда на углах  $2\theta$  в интервале от  $10^\circ$  до  $150^\circ$ . Для получения ИК-спектров в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  применяли спектрометр Specord M-30. При этом порошки синтезированного материала запрессовывали в таблетки с бромидом калия. Размеры частиц порошка  $\text{BaSnO}_3$  устанавливали с помощью сканирую-

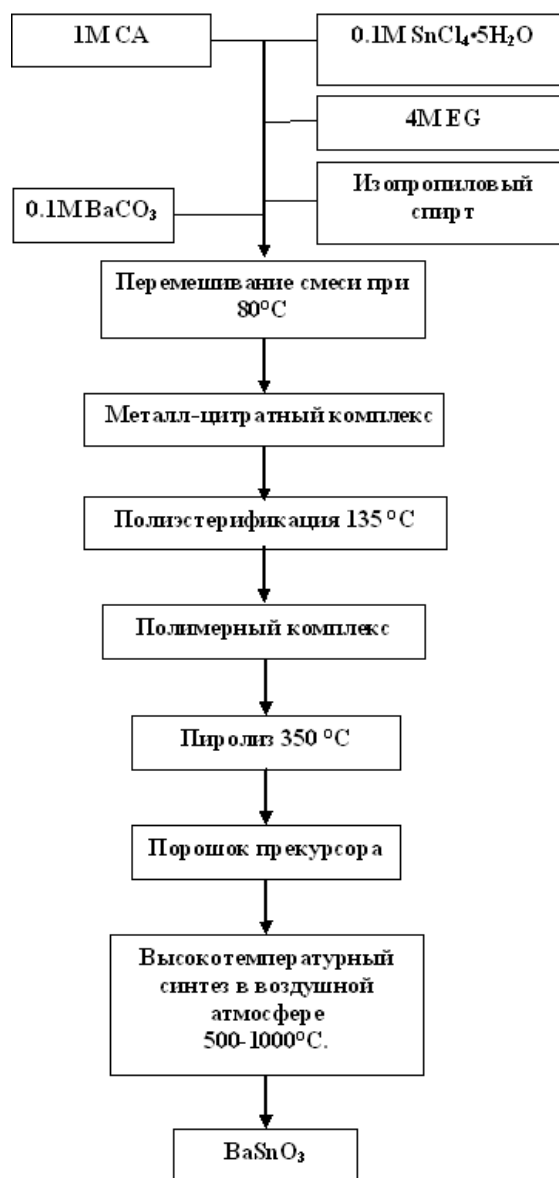
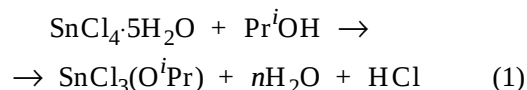


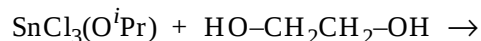
Рис. 1. Схема золь-гель синтеза  $\text{BaSnO}_3$ .

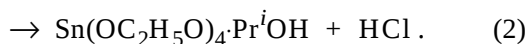
щего электронного микроскопа JSM-T20 (JEOL, Япония).

В соответствии с рис. 1 [8, 9] при растворении хлорида олова в изопропиловом спирте:

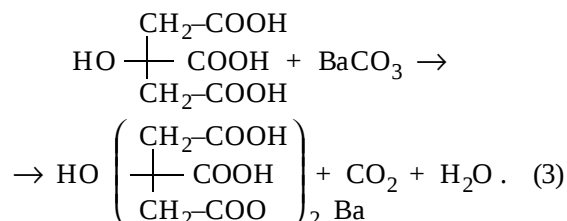


образуется частично замещенный алкоксид олова [12], который при добавлении этиленгликоля формирует устойчивый комплекс (реакция (2)), о чем свидетельствует появление прозрачного раствора:

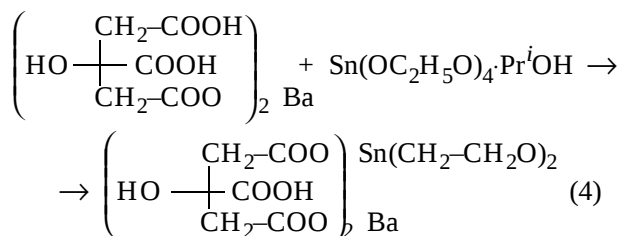




При добавлении карбоната бария выделяется углекислый газ — образуется комплекс бария с лимонной кислотой:



При нагревании смеси до 80 °С происходит полиэстерификация комплексов лимонной кислоты и этиленгликоля по реакции (4), о чем свидетельствуют появление геля светло-желтого цвета и исчезновение запаха этиленгликоля.



При дальнейшем нагревании в интервале температур 80—135 °С в течение более 2 ч вязкость геля увеличивается, постепенно приобретая вид резиновой массы коричневого цвета. Повышение температуры до 350 °С приводит к пиролизу геля.

Результаты дифференциально-термических исследований синтезированного продукта представлены на рис. 2. На кривой ТГ находятся три области потери массы — в интервале температур 20—200, 250—600 и 650—750 °С. Небольшая потеря массы, которая наблюдается на кривой ТГ в диапазоне 20—200 °С, свидетельствует о потере сорбционной воды в геле. Потеря массы в диапазоне 250—600 °С сопровождается интенсивным

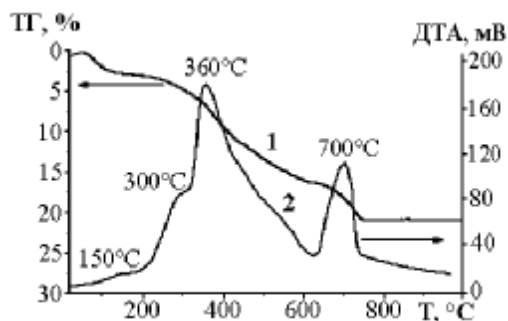


Рис. 2. Деривотограмма прекурсора для получения  $\text{BaSnO}_3$ : 1 — ТГ; 2 — ДТА.

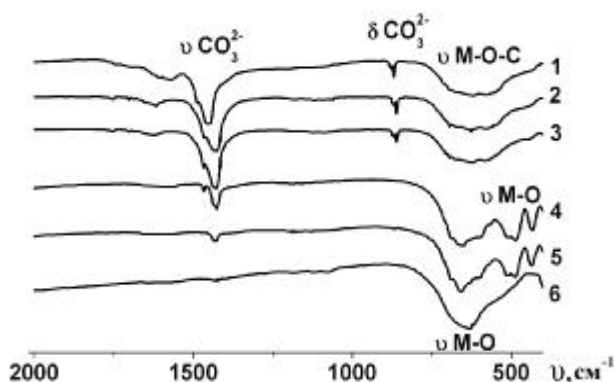


Рис. 3. ИК-спектр поглощения прекурсора для получения образцов  $\text{BaSnO}_3$  при разных температурах термообработки: 350 (1); 600 (2); 700 (3); 800 (4); 900 (5); 1000 °С (6).

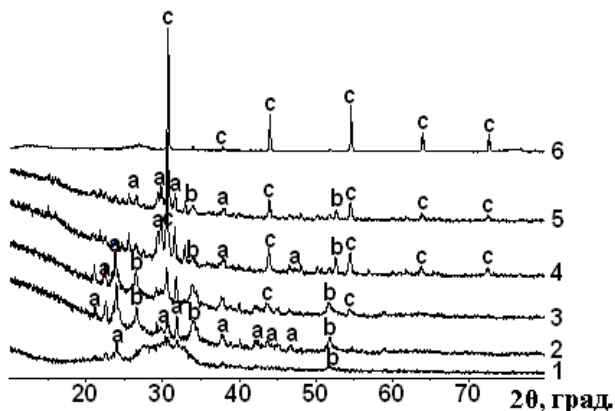


Рис. 4. Рентгенограммы прекурсора для получения  $\text{BaSnO}_3$  при разных температурах термообработки: 350 (1); 600 (2); 700 (3); 800 (4); 900 (5); 1000 °С (6); а —  $\text{BaCO}_3$ ; б —  $\text{SnO}_2$ ; с —  $\text{BaSnO}_3$ .

экзотермическим эффектом при 360 °С, что связано с образованием карбоната бария. Это подтверждается результатами инфракрасной спектроскопии (рис. 3) и рентгенофазового анализа (рис. 4). Так, на ИК-спектрах в области 1430 и 860  $\text{cm}^{-1}$  располагаются полосы поглощения, которые относятся соответственно к валентным и деформационным колебаниям карбонатных групп. При 500—750  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается уширенный пик, соответствующий валентным колебаниям  $\text{M-O-C-O}$  [14].

Синтезированный продукт после пиролиза геля при температуре 350 °С является рентгеноаморфным, по результатам рентгенофазового анализа (рис. 3). Однако после термообработки при температуре 600 °С на рентгенограмме присутствуют пики двух фаз  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{SnO}_2$ .

Потеря массы на кривой ТГ (рис. 1) в области температур 650—750 °С связана с разложением

карбоната бария. Экзотермический эффект на кривой ДТА при температуре 700 °С указывает на начало образования BaSnO<sub>3</sub>. При этом на ИК-спектрах наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в области 1430 и 860 см<sup>-1</sup>. Увеличение температуры термообработки до 800—900 °С приводит к исчезновению полос поглощения валентных и деформационных колебаний карбонатных групп при 1430 и 860 см<sup>-1</sup>, в области 300—750 см<sup>-1</sup> наблюдается несколько пиков, которые относятся к валентным колебаниям М–О. Эти изменения связаны с разложением карбоната бария и началом образования стannата бария, что подтверждается данными дифференциально-термического и рентгенофазового анализов (рис. 4).

Однофазный BaSnO<sub>3</sub>, по данным рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии, образуется после термообработки при 1000 °С.

Рентгенограмму полученного однофазного образца (рис. 5) использовали для уточнения параметров элементарной ячейки методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Результаты расчетов, представленные в таблице, показали, что параметры элементарной ячейки образца, синтезированного золь–гель методом, несколько больше по сравнению с литературными данными для образцов, полученных твердофазным методом [15]. Повышение температуры спекания образца до 1400 °С приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, что объясняется увеличением степени кристалличности образца.

Для определения размеров частиц были проведены электронно-микроскопические исследования порошка BaSnO<sub>3</sub> (рис. 6). Как показали результаты исследований, образец имеет кубическую

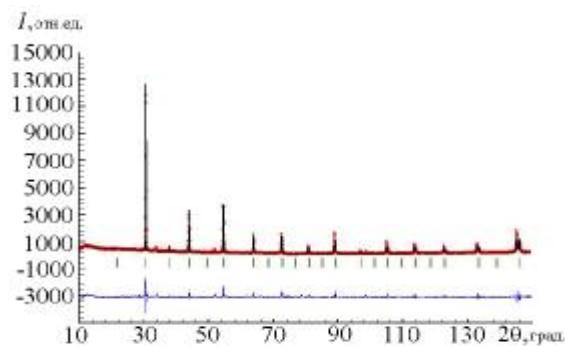


Рис. 5. Рентгенограмма образца BaSnO<sub>3</sub> после термообработки при 1000 °С и результаты расчета методом полнопрофильного анализа.

структуру частиц с размерами порядка 40 нм.

Таким образом, в результате проведенных исследований с использованием дифференциально-термического анализа, инфракрасной спектроскопии, рентгеновского анализа были определены режимы синтеза наноразмерного порошка стannата бария BaSnO<sub>3</sub> золь–гель методом. Образование BaSnO<sub>3</sub> после разложения прекурсора начинается при температуре 700 °С, а однофазным продукт становится после термообработки при 1000 °С и имеет размеры частиц порядка 40 нм, которые характеризуются псевдо-кубической струк-

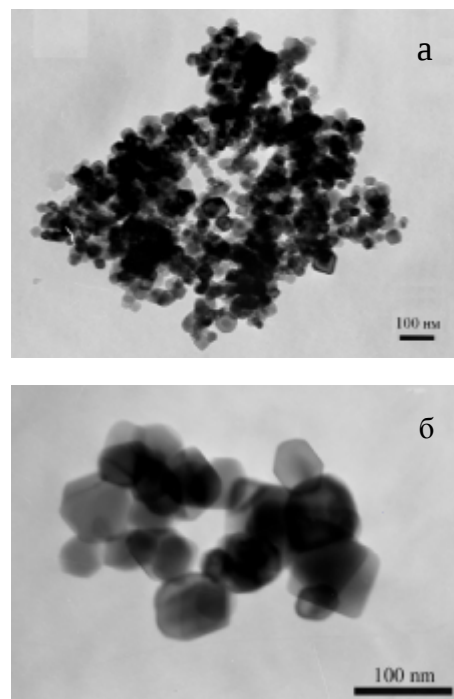


Рис. 6. Электронные микрофотографии порошка BaSnO<sub>3</sub>.

Параметры элементарной ячейки образцов BaSnO<sub>3</sub>\*, полученных разными методами

| Параметры            | Твердофазный метод [15]** | Золь–гель метод |           |
|----------------------|---------------------------|-----------------|-----------|
|                      |                           | 1000 °С         | 1400 °С   |
| $a$ , Å              | 4.1085(15)                | 4.1160(3)       | 4.1152(3) |
| $V$ , Å <sup>3</sup> | 69.35(7)                  | 69.731(1)       | 69.692(1) |
| $R_B$                | —                         | 7.47            | 5.7       |
| $R_f$                | —                         | 6.65            | 7.8       |
| $\chi$               | —                         | 1.24            | 6.72      |

\* Позиции и координаты атомов в структуре BaSnO<sub>3</sub> ( $Pm\bar{3}m$ ): Ba 1b (0.5, 0.5, 0.5); Sn 1a (0, 0, 0); O 3d (0.5, 0, 0); \*\* R-факторы не приведены.

турой перовскита с параметрами элементарной ячейки  $a=4.1160(3)$  Å. Золь-гель метод позволяет синтезировать однофазный  $\text{BaSnO}_3$  при относительно низких температурах с использованием  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaCO}_3$  в качестве исходных реагентов.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано нанорозмірний гомогенний порошок станату барію  $\text{BaSnO}_3$  золь-гель методом. Особливість синтезу — отримання однофазного порошку станату барію при відносно невисокій температурі ( $1000^\circ\text{C}$ ) з використанням як вихідних реагентів  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{BaCO}_3$ . Методом інфрачервоної спектроскопії, рентгенофазового та диференціально-термічного аналізів встановлено, що формування  $\text{BaSnO}_3$  починається при температурі  $700^\circ\text{C}$ , а однофазним продукт стає після термообробки при  $1000^\circ\text{C}$ . Отриманий станат барію характеризується псевдокубічною структурою типу перовскіту з параметром елементарної комірки  $a=4.1160(3)$  Å.

**SUMMARY.** Nanosizes homogeneous barium stannate powder,  $\text{BaSnO}_3$  has been synthesized using sol-gel method. The synthesis feature is the preparation of single phase barium stannate powder at the relatively low temperature ( $1000^\circ\text{C}$ ) using  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{BaCO}_3$  as initial reagents. Infra-red spectroscopy, X-ray powder diffraction and differential-thermal analysis shown that the formation of  $\text{BaSnO}_3$  starts at  $700^\circ\text{C}$ . After the heat treatment at  $1000^\circ\text{C}$ , the synthesized barium stannate was single-phase

and characterized by pseudocubic perovskite structure with unit cell parameter of  $a=4.1160(3)$  Å.

1. Subbarao E.C. // *Ferroelectrics*. -1981. -35. -P. 143—148.
2. Vivekanandan R., Kutty T.R.N. // *Ceram. Int.* -1988. -14. -P. 207—216.
3. Hennings D. // *Int. J. High Technol. Ceramics*. -1987. -3. -P. 91—111.
4. Zhou Zhi-Gang, Zhao Gang, Wei Ming, Zhang Zhong-Tai // *Sensors and Actuators*. -1989. -19. -P. 71—81.
5. Zhou Z., Zhao G. // *Ferroelectrics*. -1990. -101. -P. 43—54.
6. Zhai Jiwei, Shen Bo, Yao Xi, Zhang Liangying // *Mater. Res. Bull.* -2004. -39. -P. 1599—1606.
7. Day V.W., Eberspacher T.A., Frey M.H. et al. // *Chem. Mater.* -1996. -8. P. 330.
8. Kakihana M. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* -1996. -6. -P. 4—57.
9. Pat. U.S. -Publ. July, 1967.
10. Yoshino N., Kondo Y., Yoshino T. // *Synthesis in inorganic and metal-organic chemistry*. -1973. -4, № 3. -P. 397—405.
11. Bradley D.C., Cardwell E.V., Wardlaw W. // *J. Chem. Soc.* -1957. -P. 4775—4778.
12. Bradley D.C., Cardwell E.V., Wardlaw W. // *Ibid.* -1957. -P. 3039—3042.
13. Kakihana M., Yoshimura M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* -1999. -№ 72. -P. 1427—1443.
14. Драго Р. Физические методы в химии. -М.: Мир, 1981. -Т. 1.
15. Megaw H.D. // *Proceed. Phys. Soc.* -1946. -58. -P. 133—152.

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

Поступила 15.03.2006

УДК 546.47'48'49'682'221.1

**В.И. Пехньо, Л.Б. Харьков, Д.И. Дзанашвили, Т.А. Марсагишвили, Р.Г. Тушурашвили, Ц.М. Басиладзе, Н.В. Путкарадзе, О.Г. Янко**

## **СИНТЕЗ ТИОИНДАТОВ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ (II) МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ \***

Методом соосаждения сульфидов синтезированы тиюиндаты  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{HgIn}_2\text{S}_4$ . Исследованы их химический состав, ИК-спектроскопические, рентгенофазовые характеристики, а также термическое поведение и изменение электропроводности при воздействии гамма-излучения. Радиационная стойкость полученных соединений укладывается в ряд  $\text{HgIn}_2\text{S}_4 < \text{ZnIn}_2\text{S}_4 < \text{CdIn}_2\text{S}_4$ .

Растущие потребности в материалах для электронной, оптоэлектронной и нелинейной техники ставят вопрос о дальнейшем интенсивном развитии работ в области синтеза и изучения свойств новых халькогенидных соединений, в частности,

двойных сульфидов на основе редких элементов. Поэтому синтез и изучение физико-химических свойств тиюиндатов таких элементов, изыскание путей их возможного практического применения является актуальной проблемой.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Украинского научно-технологического центра (грант Gr-91(j)).

© В.И. Пехньо, Л.Б. Харьков, Д.И. Дзанашвили, Т.А. Марсагишвили, Р.Г. Тушурашвили, Ц.М. Басиладзе, Н.В. Путкарадзе, О.Г. Янко, 2007

Имеющиеся в литературе работы по исследованию реакций образования тиосолей индия разделяются на два основных способа их проведения. Первый — высокотемпературное твердофазное взаимодействие элементов и соответствующих сульфидов в эквимольных соотношениях [1—3]. Однако процесс сплавления реагентов требует применения специальной аппаратуры и больших энергетических затрат. Второй способ — соосаждение продуктов из растворов солей индия и соответствующих металлов [4, 5]. Преимуществом этого способа синтеза следует считать быстроту проведения реакции и легкость технического осуществления.

Цель данной работы — изучение реакций образования тиноидатов цинка, кадмия и ртути (II) методом соосаждения и исследование их свойств различными физико-химическими методами.

Известно, что реакция соосаждения зависит от многих факторов, в том числе от структуры сульфидов (кристаллическая или аморфная), условий образования осадков и процесса их "старения" [6]. Поэтому оптимальный режим синтеза тиноидатов был установлен путем использования большого числа комбинаций соотношений между сульфидами и разных условий (температура, кислотность, режим сушки).

В качестве исходных реагентов применялись сульфид натрия —  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  марки х.ч., хлорид индия —  $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и растворимые в воде хлориды и ацетаты цинка, кадмия и ртути (II).

Для осуществления контроля за протеканием химических реакций, установления состава синтезированных тиосолей и исследования их свойств использовали методы: рН-метрии (ОРЕ 204/1), рентгенофазового (дифрактометр рентгеновский Дрон-3М), термического анализа (дериватограф Паулик-Паулик-Ердей MOM Q-1500 D, диапазон температур 20—1000 °С), ИК-спектроскопии (спектрометр Specord M-80, диапазон 4000—200  $\text{см}^{-1}$ , образцы в виде таблеток с KBr) и различные методики химического анализа. Серу и индий определяли гравиметрическим методом осаждением сульфата бария и гидроокиси индия соответственно, металлы — объемными и гравиметрическими методами. Радиационную стойкость соединений исследовали путем облучения (мощность дозы 0.1 кГр/ч) с помощью гамма-установки пресованных образцов в специальном держателе, подсоединенных к цифровому омметру токоподводами.

С целью количественного соосаждения тиноидатов металлов была подобрана оптимальная кислотность раствора и синтез проводили при не-

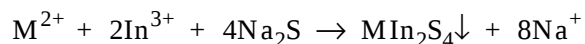
прерывном контроле рН реакционной среды.

Предварительно были изучены условия реакции осаждения сульфида индия из растворов. Установлено, что индивидуальный  $\text{In}_2\text{S}_3$  осаждается при рН 1—2. Увеличение рН приводит к образованию форм сульфида, содержащих  $\text{OH}^-$ -группы, а уменьшение — к неполному осаждению ионов  $\text{In}^{3+}$ , что связано с растворимостью сульфида индия в сильнокислой среде.

Произведения растворимости сульфидов цинка ( $1.2 \cdot 10^{-28}$ ), кадмия ( $4 \cdot 10^{-53}$ ) и ртути ( $1.4 \cdot 10^{-27}$ ) делают их практически нерастворимыми в сильнокислой среде при рН 1—2 [7] и благоприятствуют их полному осаждению при добавлении насыщенного раствора сульфида натрия к растворам солей этих металлов.

Противоположность кислотно-основных свойств перечисленных сульфидов относительно сульфида индия предполагает при их совместном осаждении образование химических соединений — тиноидатов соответствующих элементов.

В результате проведенных исследований установлено, что при соосаждении тиноидатов цинка, кадмия и ртути из образованных соединений наиболее устойчивыми являются соединения состава  $\text{MIn}_2\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg (II)}$ ). Основываясь на этих данных, синтез тиноидатов цинка, кадмия и ртути проводили согласно реакции:



следующим образом. Свежеприготовленные растворы солей этих металлов и индия смешивали в стехиометрическом соотношении и подкисляли раствором  $\text{HCl}$  (1:1) до соответствующего рН (для цинка — 2.0, для кадмия — 1.5, для ртути — 1.0). Затем из бюретки при постоянном перемешивании (магнитная мешалка) по каплям добавляли насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{S}$ . Выпавшие из реакционной смеси осадки тиноидатов отфильтровывали, промывали разбавленной  $\text{HCl}$  и водой и высушивали при 70—80 °С.

Получаемые в таких условиях продукты являлись мелкодисперсными и рентгеноаморфными. Их перевод из аморфного состояния в кристаллическое осуществляли нагреванием в струе  $\text{CO}_2$  при 210—220 °С. Рентгенограммы полученных таким образом тиноидатов находились в хорошем соответствии с рентгенограммами эталонных аналогов  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{HgIn}_2\text{S}_4$  из картотеки ASTM (табл. 1). Данные химического анализа (табл. 2) подтверждают результаты рентгенофазового.

Для интерпретации ИК-спектров полученных тиноидатов использован фрагментарный подход,

Т а б л и ц а 1

Данные рентгенофазового анализа тиоиндатов цинка, кадмия и ртути

| Тиоиндат цинка |         | ASTM-23-295,<br>ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> |         | Тиоиндат кадмия |         | ASTM-27-60,<br>CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> |         | Тиоиндат ртути |         | ASTM-27-317,<br>HgIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> |         |
|----------------|---------|--------------------------------------------------|---------|-----------------|---------|-------------------------------------------------|---------|----------------|---------|--------------------------------------------------|---------|
| $d_{\alpha}/n$ | $I/I_0$ | $d_{\alpha}/n$                                   | $I/I_0$ | $d_{\alpha}/n$  | $I/I_0$ | $d_{\alpha}/n$                                  | $I/I_0$ | $d_{\alpha}/n$ | $I/I_0$ | $d_{\alpha}/n$                                   | $I/I_0$ |
| 6.10           | 20      | 6.09                                             | 25      | 6.26            | 15      | 6.26                                            | 16      | 4.22           |         | 6.26                                             | 2       |
| 3.70           | 8       | 3.75                                             | 10      | 5.10            | 10      |                                                 |         | 3.78           |         | 3.835                                            | 65      |
| 3.50           | 12      |                                                  |         | 3.83            | 40      | 3.83                                            | 40      | 3.27           |         | 3.271                                            | 100     |
| 3.33           | 10      |                                                  |         | 3.27            | 100     | 3.27                                            | 100     | 3.13           |         | 3.131                                            | 12      |
| 3.19           | 100     | 3.19                                             | 100     | 3.13            | 15      | 3.131                                           | 8       |                |         | 2.713                                            | 16      |
| 3.06           | 15      | 3.06                                             | 10      | 2.71            | 25      | 2.712                                           | 25      | 2.21           |         | 2.213                                            | 30      |
| 2.96           | 8       |                                                  |         | 2.21            | 15      | 2.213                                           | 14      | 2.08           |         | 2.087                                            | 45      |
| 2.65           | 15      |                                                  |         | 2.08            | 40      | 2.087                                           | 40      | 1.91           |         | 1.918                                            | 55      |
| 2.54           | 10      |                                                  |         | 1.91            | 60      | 1.916                                           | 50      | 1.73           |         | 1.715                                            | 4       |
| 2.41           | 8       | 2.417                                            | 6       | 1.86            | 30      | 1.833                                           | 2       | 1.64           |         | 1.655                                            | 16      |
| 2.20           | 10      | 2.156                                            | 8       | 1.71            | 10      | 1.715                                           | 4       | 1.62           |         | 1.635                                            | 4       |
| 2.04           | 45      | 2.04                                             | 50      | 1.65            | 10      | 1.654                                           | 12      |                |         | 1.566                                            | 4       |
| 1.87           | 65      | 1.874                                            | 75      |                 |         |                                                 |         |                |         | 1.450                                            | 12      |
| 1.79           | 10      | 1.79                                             | 10      |                 |         |                                                 |         |                |         | 1.413                                            | 20      |

Т а б л и ц а 2

Данные химического анализа тиоиндатов цинка, кадмия и ртути

| Соединение                       | M (Zn, Cd, Hg), % |           | In, %   |           | S, %    |           | Окраска   |
|----------------------------------|-------------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|-----------|
|                                  | Найдено           | Вычислено | Найдено | Вычислено | Найдено | Вычислено |           |
| ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> | 15.11             | 15.45     | 54.57   | 54.25     | 30.32   | 30.30     | Белая     |
| CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> | 22.04             | 23.90     | 49.30   | 48.83     | 28.66   | 27.27     | Оранжевая |
| HgIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> | 36.42             | 35.91     | 40.88   | 41.12     | 22.70   | 22.97     | Черная    |

основанный на сравнении с известными в литературе [8] спектрами ZnS, CdS, HgS, InS. В спектре ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> широкая и сильная полоса поглощения 320 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям связи Zn–S. Из-за наложения в виде плеча на этой полосе в области 240 см<sup>-1</sup> проявляются валентные колебания связи In–S. ИК-спектр CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> содержит сильные полосы поглощения 290<sup>-1</sup> и 255—245 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям связей Cd–S и In–S соответственно. Аналогично спектр тиоиндата ртути (II) содержит полосы поглощения валентных колебаний Hg–S (средней интенсивности 345 и 280 см<sup>-1</sup>) и In–S (сильной — 240 см<sup>-1</sup>).

Синтезированные тиоиндаты цинка, кадмия и ртути (II) были исследованы термографически. На термограмме тиоиндата цинка при температуре 400 °C отмечается экзоэффект, который, по-види-

мому, является суммой двух эффектов: эндоэффекта разложения тиоиндата цинка и экзоэффекта окисления серы. При дальнейшем нагревании образца идут процессы окисления металлов. Конечными продуктами этих процессов являются оксиды цинка и индия, что подтверждается рентгенофазовым анализом нагретого до 1000 °C образца тиоиндата цинка. Тиоиндат кадмия при термообработке ведет себя аналогично. Его разложение начинается экзоэффектом при 330 °C. Конечными продуктами при 1000 °C по данным рентгенофазового анализа являются оксиды кадмия и индия.

Термическое поведение тиоиндата ртути (II) несколько отличается от поведения цинкового и кадмиевого аналогов. Разложение и одновременное окисление тиоиндата ртути начинается при 400 °C. Однако рентгенофазовый анализ нагретого до 1000 °C образца указывает на наличие только од-

Т а б л и ц а 3

Зависимость электрического сопротивления тииндатов от поглощенной дозы гамма-излучения

| D, КГр | R, мОм                           | R, кОм                           |                                  |
|--------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|        | CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> | HgIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> | ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> |
| 0      | 2.25                             | 64.81                            | 72.27                            |
| 0.25   | 2.20                             | 70.17                            | 78.95                            |
| 0.50   | 2.03                             | 78.47                            | 83.44                            |
| 0.75   | 1.85                             | 86.55                            | 86.40                            |

ной фазы — оксида индия. Очевидно, что ртуть после разложения тииндата, как и ожидалось, полностью испаряется.

Исследована радиационная стойкость синтезированных тииндатов. При облучении гамма-лучами тииндата кадмия значение электрического сопротивления уменьшалось (табл. 3), причем этот процесс продолжался в течение 15 мин после прекращения облучения. Относительное изменение электрического сопротивления тииндата кадмия составило 5 %. В случае тииндатов цинка и ртути значения сопротивления увеличивались, а после прекращения облучения — не изменялись (табл. 3). Относительное изменение электрического сопротивления для соединения цинка составило 24 %, для соединения ртути — 41 %.

Таким образом, облучение исследованных соединений приводит к изменению значения их сопротивления и, следовательно, их электропроводности, то есть по своей радиационной стойкости

они образуют ряд  $\text{HgIn}_2\text{S}_4 < \text{ZnIn}_2\text{S}_4 < \text{CdIn}_2\text{S}_4$ .

**РЕЗЮМЕ.** Методом співосадження сульфідів синтезовано тіїндати  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  та  $\text{HgIn}_2\text{S}_4$ . Досліджено їх хімічний склад, ІЧ-спектроскопічні, рентгенофазові характеристики, а також термічну поведінку та зміну електропровідності при дії гама-випромінювання. Радіаційна стійкість одержаних сполук складає ряд  $\text{HgIn}_2\text{S}_4 < \text{ZnIn}_2\text{S}_4 < \text{CdIn}_2\text{S}_4$ .

**SUMMARY.** The thioindates  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  and  $\text{HgIn}_2\text{S}_4$  have been synthesized by the coprecipitation of sulfides. Their chemical composition, IR spectroscopic, X-ray phase characteristics, as well as their thermal behavior and conductivity variation under the action of gamma radiation have been investigated. The radiation stability of the compounds obtained decreases in the order  $\text{HgIn}_2\text{S}_4 < \text{ZnIn}_2\text{S}_4 < \text{CdIn}_2\text{S}_4$ .

1. Чаус И.С., Коваль Л.Б., Шека И.А. // Укр. хим. журн. -1975. -**41**, № 9. -С. 914—917.
2. Hoppe R., Lidecke W., Frorath F. // Z. anorg. allg. Chem. -1961. -**309**, № 1—2. -S. 49—54.
3. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. -М.: Высш. шк., 1965. -С. 284.
4. Руднев Н.А., Малофеева Г.И. Современные методы анализа. -М.: Наука, 1965. -С. 262.
5. Руднев Н.А., Малофеева Г.И. // Журн. неорган. химии. -1963. -**8**, № 7. -С. 1777—1780.
6. Руднев Н.А., Джумаев Р.М. // Там же. -1966. -**11**, № 5. -С. 1084—1090.
7. Крешков А.П. Основы аналитической химии. -М.: Химия, 1976. -Т. 1. -С. 382.
8. Nyquist R.A., Kagel R.O. Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45  $\text{cm}^{-1}$ ). -New York: Academ. Press Inc., 1971. -P. 251—255.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев  
Институт неорганической химии и электрохимии  
им. Р. Агладзе АН Грузии, Тбилиси

Поступила 23.12.2005

УДК: 54-143:546.31.654.16

Н.В. Файдюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук

## ПОВЕДІНКА ТРИФТОРИДУ ЛАНТАНУ В ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗПЛАВІ ФТОРИДІВ ЛІТІЮ ТА НАТРІЮ

Методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів досліджено поведінку  $\text{LaF}_3$  у розплавленій суміші  $\text{NaF—LiF}$ . Показано, що закономірності фазових перетворень, характерні для бінарних систем  $\text{MF—LaF}_3$  (де М — Na, Li), зберігаються і в потрійній системі  $\text{NaF—LiF—LaF}_3$ . У досліджених розрізах виявлено наявність фази складу  $\text{NaLaF}_4$ . Фторид літію не утворює сполук з трифторидом лантану.

© Н.В. Файдюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук, 2007

Аналіз літературних даних [1, 2] показав, що деякі потрійні системи фторидів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та лужних металів останнім часом привертають до себе увагу, оскільки проявляють властивості, що можуть бути використані при створенні приладів оптичної електроніки, квантових генераторів. Основою для дизайну цих матеріалів та оптимізації складу є результати дослідження фазових рівноваг у даних системах. Відповідні діаграми стану необхідні також для моделювання поведінки трансуранових елементів, при переробці відпрацьованого ядерного палива по фторидній технології [2].

Раніше [1] було показано, що для переважної більшості бінарних систем  $\text{MF}—\text{LnF}_3$  (де  $\text{M}—\text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, NH}_4$ ;  $\text{Ln}—\text{Sc, РЗЕ}$ ) характерні сполуки складу  $\text{MLnF}_4$ , однак відмічено, що фторид літію утворює комплекси не з усіма фторидами РЗЕ. Системи  $\text{LiF}—\text{LnF}_3$  (де  $\text{Ln}—\text{La}—\text{Nd}$ ) є евтектичними і лише починаючи з  $\text{SmF}_3$  спостерігається досить вузька температурна область утворення  $\text{LiSmF}_4$ . Починаючи з  $\text{ErF}_3$  по  $\text{LuF}_3$  включно, в бінарних системах  $\text{LiF}—\text{LnF}_3$  утворюється сполука складу  $\text{LiLnF}_4$ , яка має інконгруентний характер плавлення [3]. В міру наближення до ербію перитектична точка зміщується в сторону збільшення концентрації фториду літію [4], причому температура плавлення евтектичних сумішей  $\text{LiF}—\text{LnF}_3$  знижується із зменшенням радіусу фториду рідкісноземельного елемента.

У системі  $\text{NaF}—\text{LaF}_3$ , на відміну від  $\text{LiF}—\text{LaF}_3$ , евтектична точка якої характеризується складом 86 % мол.  $\text{LaF}_3$  та температурою плавлення  $750^\circ\text{C}$ , утворюється сполука  $\text{NaLaF}_4$ , яка має інконгруентний характер плавлення (рис. 1). Евтектика складу 29 % мол.  $\text{LaF}_3$  плавиться при температурі  $725^\circ\text{C}$ . Склад суміші, що містить 36 % мол.  $\text{LaF}_3$ , відповідає перехідній точці і має температуру плавлення  $785^\circ\text{C}$  [5]. Система  $\text{NaF}—\text{LiF}$  утворює евтектику наступного складу (% мол.):  $\text{NaF}(39)—\text{LiF}(61)$  з температурою плавлення  $652^\circ\text{C}$  [6].

Інформація про фазові рівноваги в потрійних системах  $\text{NaF}—\text{LiF}—\text{LnF}_3$  вкрай обмежена. Відомо, що в системах  $\text{NaF}—\text{KF}—\text{MF}_3$  (де  $\text{M}—\text{La, Y}$ ),  $\text{NaF}—\text{M}^{\text{I}}\text{F}—\text{M}^{\text{II}}\text{F}_4$  ( $\text{M}^{\text{I}}—\text{Li, K}$ ,  $\text{M}^{\text{II}}—\text{U, Th}$ ) тверді розчини утворюються на основі фаз  $\text{NaF} \cdot \text{La(Y)F}_3$ ,  $2\text{NaF} \cdot \text{U(Th)F}_4$  [7]. Система  $\text{LiF}—\text{NaF}—\text{ThF}_4$  характеризується наявністю трьох евтектичних точок (% мол.):  $30—56.5—13.5$ ;  $43.5—32.5—24$ ;  $54.5—13.5—32$  з температурами плавлення  $505$ ,  $509$  та  $525^\circ\text{C}$  [8]. В евтектиці складу (% мол.)  $17 \text{ LaF}_3$ ,  $25 \text{ NaF}$  та  $58 \text{ KF}$  системи  $\text{NaF}—\text{KF}—\text{LaF}_3$  ( $t_{\text{пл}}=563^\circ\text{C}$ ) сходяться поля кристалі-

зації  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$  та твердих розчинів  $\text{NaLaF}_4$  і  $\text{KLaF}_4$  [5].

У даному повідомленні приведені результати досліджень хімічної поведінки трифториду лантану в розплаві фторидів натрію та літію.

Поляризуюча сила ( $er^2$ ) в ряду  $\text{LiF}—\text{NaF}—\text{KF}—\text{RbF}—\text{CsF}$  зменшується із збільшенням радіусу лужного металу, тому слід очікувати, що утворення сполук  $\text{MLnF}_4$  у бінарних системах буде найбільш характерним з фторидами лужних металів, катіони яких мають невисоку поляризуючу силу, оскільки вони сприяють збільшенню енергії зв'язку  $\text{Ln}—\text{F}$  в комплексному аніоні  $[\text{LnF}_4]^-$ . Дане припущення підтверджується результатами дослідження бінарних систем  $\text{MF}—\text{LnF}_3$  [1]. Приймаючи до уваги те, що літій має найбільшу поляризуючу силу, в потрійній системі  $\text{NaF}—\text{LiF}—\text{LaF}_3$  слід очікувати утворення головним чином сполуки складу  $\text{NaLaF}_4$ .

Взаємодію в системі  $\text{NaF}—\text{LiF}—\text{LaF}_3$  досліджували методом диференціально-термічного аналізу на дериватографі Q-1500 в атмосфері аргону. Швидкість нагрівання досліджуваних зразків складала  $5—10$  град./хв. Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням методом порошку. В дослідженнях використовували відповідні реактиви кваліфікації ч.д.а., х.ч.

Синтез досліджуваних зразків проводили в корундових чи скловуглецевих тиглях в атмосфері аргону, температура експерименту не перевищувала  $700—980^\circ\text{C}$ . Зразки масою  $0.5—0.6$  г відпалювали в інтервалі температур  $625—650^\circ\text{C}$  протягом  $5—10$  год.

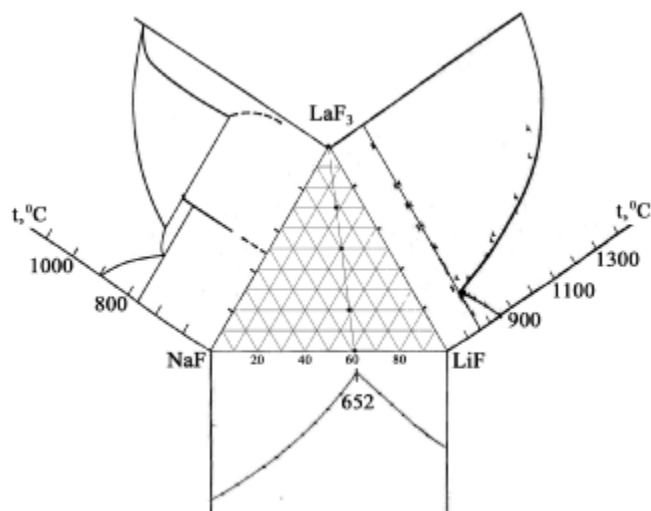


Рис. 1. Потрійна діаграма стану системи  $\text{NaF}—\text{LiF}—\text{LaF}_3$  та її бінарні розрізи.

Хімічну поведінку трифториду лантану в розплаві фторидів лужних металів досліджували на фоні попередньо приготовленої суміші (% мол.) NaF(39)—LiF(61), температура плавлення якої складала 650 °C [9]. Вміст фториду РЗЕ відносно суміші NaF—LiF становив 10, 20, 50 та 70 % мол. (рис. 1).

Раніше [10] було показано, що наявність в суміші фторидів натрію, літію трифториду лантану до 50 % мас. зменшує температуру плавлення до 625 °C. Збільшення концентрації LaF<sub>3</sub> до 70—75 % мол. приводить до підвищення температури плавлення, яка наближається до температури плавлення LaF<sub>3</sub>. Було помічено, що суміші, які містили 70—75 % мол. LaF<sub>3</sub> при ізотермічній витримці 5—10 год в інтервалі температур 960—980 °C не змінювали агрегатного стану. При збільшенні тривалості витримки до 20—25 год при температурі 1000 °C в ній відмічена поява білих кристалів, які за результатами рентгенофазового аналізу відповідають сполуці NaLaF<sub>4</sub>. Не виключено, що дані кристали утворилися внаслідок твердофазної реакції між складовими компонентами досліджуваної системи.

Суміші NaF—LiF—LaF<sub>3</sub>, в яких концентрація трифториду лантану становила 10, 20, 50 % мол., мають температуру плавлення 625—630 °C. На кривих нагрівання (рис. 2) в інтервалі температур 625—645 °C реєстрували ендоефект плавлення вихідної суміші та ендоефект, який, очевидно, вказує на температурну область стійкості сполуки NaLaF<sub>4</sub> (рис. 2, крива 2). Помічено, що температура даних термoeфектів зростає із збільшенням концентрації трифториду лантану в системі і наближається до температури плавлення LaF<sub>3</sub>.

РФА продуктів взаємодії в потрійній системі показав, що при концентрації трифториду РЗЕ 10, 20, 50 % мол. основним компонентом досліджуваних зразків є сполука, яка відповідає формулі NaLaF<sub>4</sub> з параметрами кристалічної ґратки:  $a=6.181$ ,  $c=9.54$  Å, що добре узгоджується з літературними даними [11], та фторид літію, що не ввійшов до її складу. Порівняння результатів аналізу зразків з різним вмістом трифто-

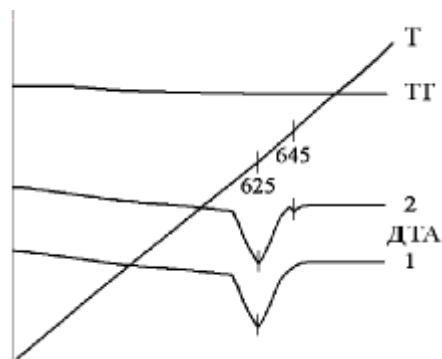


Рис. 2. Криві ДТА зразка системи складу NaF—LiF—LaF<sub>3</sub>, концентрація трифториду лантану в суміші (% мол.): 1 — 10; 2 — 50.

риду рідкісноземельного металу (таблиця) підтверджує висунуті нами раніше припущення про те, що температура плавлення сумішей, концентрація трифториду РЗЕ в яких становила близько 70—75 % мол., наближається до температури плавлення чистого LaF<sub>3</sub>, оскільки в останніх виявлено присутність не лише фториду лужного металу, але й тригалогеніду РЗЕ.

Порівняльний аналіз бінарних систем MF—

**Результати РФА досліджуваних сумішей з різним вмістом трифториду лантану (концентрація LaF<sub>3</sub>, % мол.)**

| NaF—LiF—LaF <sub>3</sub> (C <sub>LaF<sub>3</sub></sub> =50) |                       |            | NaF—LiF—LaF <sub>3</sub> (C <sub>LaF<sub>3</sub></sub> =70) |                       |            |                  |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------|------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------|------------|------------------|
| Експериментальні дані                                       | Літературні дані [11] |            | Експериментальні дані                                       | Літературні дані [11] |            |                  |
|                                                             | NaLaF <sub>4</sub>    | LiF        |                                                             | NaLaF <sub>4</sub>    | LiF        | LaF <sub>3</sub> |
| 5.37 (38)                                                   | 5.38 (65)             | —          | 5.38 (29)                                                   | 5.38 (65)             | —          | —                |
| 3.12 (100)                                                  | 3.11 (100)            | —          | 3.69 (45)                                                   | —                     | —          | 3.68 (40)        |
| 3.09 (85)                                                   | 3.09 (100)            | —          | 3.60 (57)                                                   | —                     | —          | 3.58 (30)        |
| 2.68 (25)                                                   | 2.69 (16)             | —          | 3.23 (100)                                                  | —                     | —          | 3.23 (100)       |
| 2.32 (8)                                                    | —                     | 2.33 (95)  | 3.10 (36)                                                   | 3.11 (100)            | —          | —                |
| 2.19 (70)                                                   | 2.20 (90)             | —          | 2.57 (14)                                                   | —                     | —          | 2.57 (12)        |
| 2.03 (84)                                                   | 2.02 (16)             | 2.01 (100) | 2.33 (23)                                                   | —                     | 2.33 (95)  | —                |
| 1.79 (63)                                                   | 1.78 (80)             | —          | 2.20 (22)                                                   | 2.20 (90)             | —          | —                |
| 1.63 (12)                                                   | 1.63 (16)             | —          | 2.08 (71)                                                   | —                     | —          | 2.08 (50)        |
| 1.55 (9)                                                    | 1.54 (12)             | —          | 2.02 (65)                                                   | 2.02 (16)             | 2.01 (100) | 2.03 (50)        |
| 1.48 (8)                                                    | 1.49 (10)             | —          | 1.90 (28)                                                   | 1.91 (16)             | —          | —                |
| 1.44 (24)                                                   | —                     | 1.45 (14)  | 1.83 (25)                                                   | —                     | —          | 1.84 (6)         |
| 1.20 (16)                                                   | —                     | 1.21 (10)  | 1.81 (66)                                                   | —                     | —          | 1.81 (35)        |
|                                                             |                       |            | 1.78 (37)                                                   | 1.78 (80)             | —          | —                |
|                                                             |                       |            | 1.74 (19)                                                   | —                     | —          | 1.74 (20)        |
|                                                             |                       |            | 1.55 (14)                                                   | 1.54 (12)             | —          | —                |
|                                                             |                       |            | 1.45 (17)                                                   | —                     | —          | 1.45 (14)        |
|                                                             |                       |            | 1.43 (26)                                                   | —                     | 1.42 (48)  | —                |

LaF<sub>3</sub> (де М — Li, Na) [1] з отриманими експериментальними даними дає підстави вважати, що на всьому концентраційному проміжку суміші LiF—LaF<sub>3</sub>, на відміну від системи NaF—LaF<sub>3</sub>, комплексоутворення між LiF та LaF<sub>3</sub> не спостерігається. Отримані результати співпадають з встановленими раніше закономірностями поведінки LaF<sub>3</sub> в розплаві фторидів цезію та літію [12].

Таким чином, в ході виконаних експериментальних досліджень поведінки трифториду лантану в розплаві фторидів натрію та літію встановлено, що в дослідженому концентраційному інтервалі фториду РЕ основними сполуками є NaLaF<sub>4</sub> та LiF.

**РЕЗЮМЕ.** Методами дифференціально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов исследовано поведінку LaF<sub>3</sub> в расплавленной смеси NaF—LiF. Показано, что закономерности фазовых превращений, которые являются характерными для бинарных систем MF—LaF<sub>3</sub> (где М — Na, Li), сохраняются и в тройной системе NaF—LiF—LaF<sub>3</sub>. В исследуемых разрезах установлено присутствие фазы состава NaLaF<sub>4</sub>. Фторид лития не образует соединений с трифторидом лантана.

**SUMMARY.** The behaviour LaF<sub>3</sub> in melted mixture NaF—LiF have been investigated by methods of differential thermal analysis (DTA) and X-ray phase analyses. It is shown, that to law of phase changes, which are characteristic for binary mixtures MF—LaF<sub>3</sub> (where М — Na, Li), are conserved and in threefold system NaF—LiF—

LaF<sub>3</sub>. In researched sections presence of a phase of composition NaLaF<sub>4</sub> is established. Lithium fluoride does not form connections with lanthanum trifluoride.

1. Федоров П.П. // Журн. неорганической химии. -1999. -**44**, № 11. -С. 1792—1818.
2. Bowman C.D. // Proc. of the III Intern. Conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. - Praha, June 7–11, 1999.
3. Иванова И.А., Морозов А.М., Петрова М.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. -1975. -**11**, № 12. -С. 2175—2179.
4. Иванова И.А., Петрова М.А., Подколзина И.Г. // Журн. неорганической химии. -1975. -**20**, № 9. -С. 2292, 2293.
5. Бухалова Г.А., Бабаева Э.П., Хлиян Т.М. // Там же. -1965. -**10**, № 9. -С. 2127—2131.
6. Бергман А.Г., Дергунов Е.П. // Докл. АН СССР. -1941. -**31**. -С. 752, 753.
7. Коршунов Б.Г., Сазонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов / Под ред. Б.Г. Коршунова. -М.: Металлургия, 1977.
8. Roy E. Thoma // J. Inorg. Nucl. Chem. -1972. -**34**, № 9. -Р. 2747—2760.
9. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Н.К. Воскресенской. -М.: Ленинград: Изд-во АН СССР, 1961.
10. Савчук Р.М., Нагорный П.Г., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 10. -С. 69—73.
11. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. // Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
12. Бухалова Г.А., Бабаева Э.П. // Журн. неорганической химии. -1965. -**10**, № 8. -С. 1883—1885.

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

Надійшла 22.01.2006

УДК 541.49:546.289

**І.Й. Сейфулліна, О.Е. Марцинко, О.Г. Песарогло, Т.Г. Вербецька**

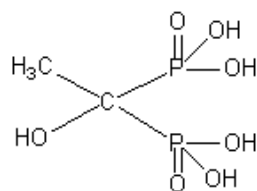
## **РІЗНОМЕТАЛЬНІ ОКСІЕТИЛДЕНДИФОСФОНАТИ ДЕЯКИХ d- ТА s-МЕТАЛІВ**

Вперше шляхом поетапного синтезу з використанням в якості вихідних реагентів триамонійної солі оксіетилдендифосфонової кислоти (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>HOedph та ацетатів металів одержано гомометалічні, а потім на їх основі — гетерометалічні комплекси складу [M<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>-μ-{Ni(NH<sub>4</sub>Oedph)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}]·2H<sub>2</sub>O (М = Mg (I), Ca (II), Zn (III)), M<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(Oedph)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (М = Mg (IV), Ca (V)). Сполуки охарактеризовано сукупністю фізико-хімічних методів дослідження (елементний та рентгенофазовий аналізи, вимірювання магнітної сприйнятливості, термогравіметрія, ІЧ-спектроскопія та спектроскопія дифузного відбиття). Запропоновано схеми їх будови.

Координаційні сполуки на основі оксіетилдендифосфонової кислоти (H<sub>4</sub>Oedph) (схема) ви-

кликають інтерес з точки зору їх застосування в медицині, сільському господарстві, мікробіології.

© І.Й. Сейфулліна, О.Е. Марцинко, О.Г. Песарогло, Т.Г. Вербецька, 2007



Будова гомометалічних оксіетилідендифосфонатів вивчена достатньо повно — визначена структура (мономерна, димерна та полімерно-ланцюгова) біля двох десятків сполук даного класу [1, 2].

Встановлено, що зазначений комплексон є потенційно п'ятидентатним, але через специфічну просторову будову проявляє себе по відношенню до одного катіону металу як тридентатний ліганд. Наявність вакантних донорних центрів вказує на його здатність утворювати поліядерні комплекси, зокрема гетерометалічні. Однак ці дані стосуються лише оксіетилідендифосфонатів бору [3] та германію [4, 5] з деякими *s*- і *d*-металами.

Перспективними для використання в сільському господарстві в якості мікродобрих можна вважати гетерометалічні оксіетилідендифосфонати з мікроелементами (Zn, Ni, Mg, Ca), які містять і нітроген. Тому це дослідження присвячено синтезу та вивченню різнометальних комплексів — продуктів взаємодії триамонійної солі оксіетилідендифосфонової кислоти з солями вказаних металів.

В якості вихідних речовин використовували  $(\text{NH}_4)_3\text{HOedph} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.),  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.),  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.),  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.).

Різнometальні комплекси одержували в дві стадії. На першій було синтезовано одноріднометальні комплекси, а на другій — їх взаємодією з сіллю другого металу — різнometальні. Для розробки оптимальної методики синтезу було перевірено декілька способів, в яких на першій стадії отримували одноріднометальний комплекс з одним комплексоутворювачем, а в других — з іншим. Було встановлено, що незалежно від варіанту синтезу утворюються різнometальні комплекси однакового складу. Найбільший вихід (80—100 %) кінцевих продуктів було отримано за нижченаведеними методиками.

Перша стадія: до розчину триамонійної солі оксіетилідендифосфонової кислоти (0.005 моль (1.3975 г)  $(\text{NH}_4)_3\text{HOedph}$  в 70 мл води) додавали 0.0025 моль (0.6225 г) ацетату нікелю (II) (для синтезу комплексів I—III) або 0.0025 моль (0.5475 г) цинку (II) (комплекси IV, V). Розчини нагрівали при 80—90 °C протягом 40 хв.

Друга стадія: до розчину оксіетилідендифосфонату нікелю додавали наважки, що містили ацетат магнію (I), кальцію (II) або цинку (III), а

до оксіетилідендифосфонату цинку — ацетати магнію (IV), кальцію (V). Суміші перемішували до повного розчинення реагентів та нагрівали при температурі 70—80 °C на протязі 20 хв (кінцевий об'єм розчинів 30 мл).

Через 3—4 год після охолодження розчинів випадали світло-зелені осаді комплексів I та II, а зелений (III) — після додавання до водного розчину 60 мл етилового спирту. Осаді, що утворилися, фільтрували на фільтрах Шотта, промивали етанолом та ефіром, сушили до постійної маси при кімнатній температурі. Для одержання в твердому стані комплексів IV та V їх розчини виливали на чашку Петрі та витримували на протязі 2 діб при кімнатній температурі. Кінцеві продукти представляли собою прозоре "скло".

Зразки для дослідження фізико-хімічними методами отримано подрібненням осадів, які було витримано в ексікаторі над хлоридом кальцію при кімнатній температурі до постійної маси. Вміст цинку, нікелю, магнію, кальцію і фосфору визначено методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою на приборі фірми Perkin Elmer Optima 2000 DV. Вміст нітрогену визначали за К'ельдалем [6].

Рентгенофазовий аналіз було проведено на дифрактометрі ДРОН-0,5 на мідному антикатоді з нікелевим фільтром. Магнітну сприйнятливості виміряно за методом Гуї [7]. В якості стандарту для калібрування використано  $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ . Термогравіметричні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) було записано на дериватографі Q-1500Д в атмосфері повітря. Нагрівання зразків (масою ~150 мг) проведено зі швидкістю 5 град/хв в інтервалі температур 20—500 °C. Еталон — прожарений оксид алюмінію.

Спектри дифузного відбиття (5000—27000  $\text{cm}^{-1}$ ) записано на спектрофотометрі UV VIS NIR Lambda 9 фірми Perkin Elmer, в якості стандарту використано  $\text{MgO}$ . ІЧ-спектри поглинання (400—4000  $\text{cm}^{-1}$ ) зразків вихідної комплексної оксіетилідендифосфонатогерманієвої кислоти та різнometальних комплексів, пресованих з KBr, були записані на спектрометрі Specord IR-75.

За даними рентгенофазового аналізу продуктів синтезу I—V, на відміну від вихідних кристалічних  $(\text{NH}_4)_3\text{HOedph}$  та ацетатів металів, є рентгеноаморфними, що свідчить про їх індивідуальність і чистоту. В результаті хімічного аналізу було встановлено, що мольне співвідношення елементів в молекулах I—V  $\text{M}^{\text{I}}:\text{P}:\text{N}:\text{M} = 1:4:2:2$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ni}$ ,  $\text{M} = \text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Zn}$ ;  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Zn}$ ,  $\text{M} = \text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ). Відповідно останньому сумарно процес у розчині

Т а б л и ц я 1

Склад та значення ефективного магнітного моменту комплексів I—V

| Спо-<br>лука | Брутто-формула комплексів                                                                                         | Знайдено<br>розраховано , % |                       |                     |                       |                     |                       |                       | $\mu_{\text{ef}}$ ,<br>мБ |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
|              |                                                                                                                   | Ni                          | Zn                    | Mg                  | Ca                    | N                   | P                     | H <sub>2</sub> O      |                           |
| I            | C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> O <sub>14</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> NiMg <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | $\frac{8.25}{8.54}$         |                       | $\frac{6.50}{6.95}$ |                       | $\frac{4.00}{4.05}$ | $\frac{17.80}{17.95}$ | $\frac{21.00}{20.84}$ | 2.89                      |
| II           | C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> O <sub>14</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> NiCa <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | $\frac{8.15}{8.16}$         |                       |                     | $\frac{11.0}{11.07}$  | $\frac{3.62}{3.87}$ | $\frac{17.00}{17.15}$ | $\frac{20.00}{19.92}$ | 3.00                      |
| III          | C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> O <sub>14</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> NiZn <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | $\frac{7.50}{7.63}$         | $\frac{16.52}{16.82}$ |                     |                       | $\frac{3.59}{3.62}$ | $\frac{16.00}{16.04}$ | $\frac{18.60}{18.63}$ | 2.91                      |
| IV           | C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> O <sub>14</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> ZnMg <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O |                             | $\frac{10.21}{10.4}$  | $\frac{7.45}{7.68}$ |                       | $\frac{4.40}{4.48}$ | $\frac{19.82}{19.84}$ | $\frac{11.50}{11.52}$ |                           |
| V            | C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> O <sub>14</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> ZnCa <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O |                             | $\frac{9.85}{9.89}$   |                     | $\frac{12.35}{12.18}$ | $\frac{4.18}{4.26}$ | $\frac{18.75}{18.87}$ | $\frac{11.00}{10.96}$ |                           |

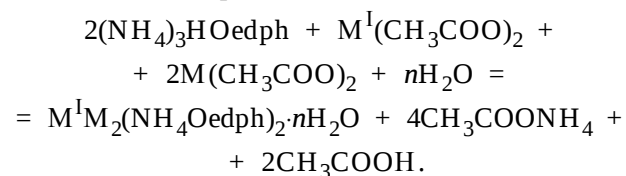
Т а б л и ц я 2

Характер термічного розкладу комплексів I—V

|                                                                                                                                                        | $\Delta t$ (ДТА),<br>°C | $t_{\text{max}}$ (ДТА),<br>°C* | Характер<br>процесу | Втрата маси, % |             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|---------------------|----------------|-------------|
|                                                                                                                                                        |                         |                                |                     | Знайдено       | Розраховано |
| [Mg <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> -μ-{Ni(NH <sub>4</sub> Oedph) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }]·2H <sub>2</sub> O (I)   | 75–90                   | 80 (–)                         | –2H <sub>2</sub> O  | 5.20           | 5.20        |
|                                                                                                                                                        | 90–207                  | 160 (–)                        | –6H <sub>2</sub> O  | 20.30          | 20.55       |
| [Ca <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> -μ-{Ni(NH <sub>4</sub> Oedph) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }]·2H <sub>2</sub> O (II)  |                         |                                | –2NH <sub>3</sub>   |                |             |
|                                                                                                                                                        | 260–330                 | 281 (+)                        | –2H <sub>2</sub> O  | 5.50           | 5.20        |
|                                                                                                                                                        | 70–90                   | 85 (–)                         | –2H <sub>2</sub> O  | 5.00           | 4.98        |
|                                                                                                                                                        | 91–192                  | 155 (–)                        | –6H <sub>2</sub> O  | 20.50          | 19.64       |
| [Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> -μ-{Ni(NH <sub>4</sub> Oedph) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }]·2H <sub>2</sub> O (III) |                         |                                | –2NH <sub>3</sub>   |                |             |
|                                                                                                                                                        | 265–330                 | 291 (+)                        | –2H <sub>2</sub> O  | 5.00           | 4.98        |
|                                                                                                                                                        | 72–93                   | 80 (–)                         | –2H <sub>2</sub> O  | 4.50           | 4.66        |
|                                                                                                                                                        | 93–196                  | 121 (–)                        | –6H <sub>2</sub> O  | 18.50          | 18.37       |
| Mg <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn(Oedph) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (IV)                       |                         |                                | –2NH <sub>3</sub>   |                |             |
|                                                                                                                                                        | 262–350                 | 295 (+)                        | –2H <sub>2</sub> O  | 4.54           | 4.66        |
|                                                                                                                                                        | 60–115                  | 80 (–)                         | –2H <sub>2</sub> O  | 5.75           | 5.76        |
|                                                                                                                                                        | 115–205                 | 150 (–)                        | –2H <sub>2</sub> O  | 11.25          | 11.20       |
| Ca <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn(Oedph) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (V)                        |                         |                                | –2NH <sub>3</sub>   |                |             |
|                                                                                                                                                        | 50–115                  | 80 (–)                         | –2H <sub>2</sub> O  | 5.50           | 5.48        |
|                                                                                                                                                        | 115–200                 | 150 (–)                        | –2H <sub>2</sub> O  | 10.70          | 10.65       |

\* (–) — Ендотермічний, (+) — екзотермічний процес.

можна описати рівнянням:



Комплекси I—V містять воду. Гідратний

вміст розраховано за результатами обробки термогравіметричних кривих (табл. 1).

Отримані величини магнітних моментів  $\mu_{\text{ef}}$  комплексів I—III (табл. 1) вказують на реалізацію для нікелю в них октаедричних поліедрів [8]. Це підтверджує і аналіз спектрів дифузного відбиття I—III, в яких спостерігаються по дві смуги (см<sup>-1</sup>): I — 12900 та 23810, II — 13010 та 23820, III —

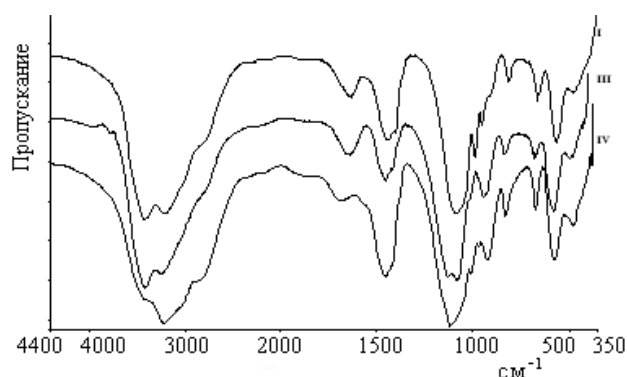
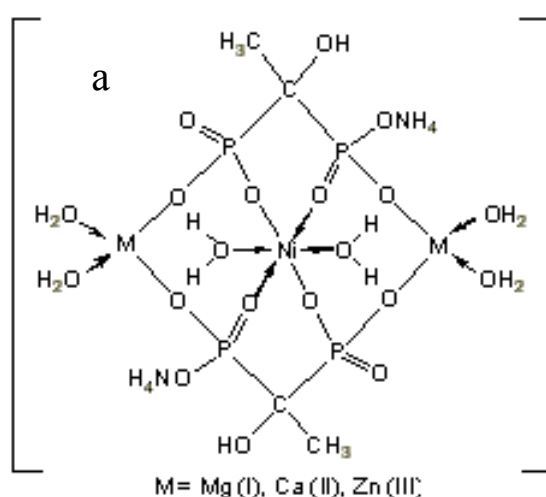
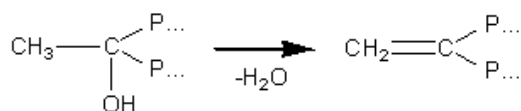


Рис. 1. ІЧ-спектри комплексів I, III та IV.

12470 та 23810, що відповідають переходам  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  та  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(P)$  [9].

Термічний розклад I—III (табл. 2) починається з низькотемпературного ендотермічного ефекту, при якому відокремлюється кристалізаційна вода. Потім в широкому інтервалі температур (90—200 °C) відбувається видалення молекул координованої води та аміаку. Великий температурний інтервал останнього процесу пояснюється особливим способом упаковки молекул води за рахунок утворення сильних внутрішньо- і міжмолекулярних водневих зв'язків, що є характерним для різних комплексоутворювачів металів [10]. Особливістю термічного розкладу сполук I—III є екзотермічний процес [11]:



в інтервалі температур 260—350 °C, в результаті якого відбувається видалення двох молекул води (по одній від кожного ліганду), що узгоджується з втратою маси.

Високотемпературні екзоефекти без втрати маси, що спостерігаються на термограмах I—III після 350 °C, свідчать про протікання енергетично вигідного процесу — розриву зв'язків ліганду з комплексоутворювачами та перебудові молекул. Подальший розпад органічної частини молекул комплексоутворювачів супроводжується горінням.

На відміну від I—III терморозпад сполук IV, V (табл. 2) в інтервалі температур 50—200 °C відбувається ступінчасто — спочатку видаляється кристалізаційна вода, а потім — молекули координованої води та аміаку (по дві). При нагріванні зразків цих комплексів до 200 °C відбувається їх вспучення, тому подальший запис термограм стає неможливим.

В результаті аналізу ІЧ-спектрів комплексів була отримана інформація про спосіб координації ліганду і будову молекул синтезованих сполук. У відповідності з літературними даними ІЧ-спектр кристалічної  $(\text{NH}_4)_3\text{HOedph}$  характеризується наявністю таких найважливіших смуг поглинання:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  — 1205,  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$  — 1070,  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$  — 1150,  $\nu(\text{NH}_4^+)$  — 1425,  $\nu(\text{NH})$  — 3200;  $\nu(\text{OH})$  — 3540,  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$  — 1100 і  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$  — 980  $\text{cm}^{-1}$  [12]. Такий набір свідчить про присутність в аніоні солі двох типів депротонованих фосфонових груп  $\text{PO}_3\text{H}^-$  та  $\text{PO}_3$ . На підставі встановленого складу сполук I—V можна зробити висновок, що їх молекули містять тільки повністю депротоновані фосфонові групи. Так, в ІЧ-спектрах всіх комплексів (на рис. 1

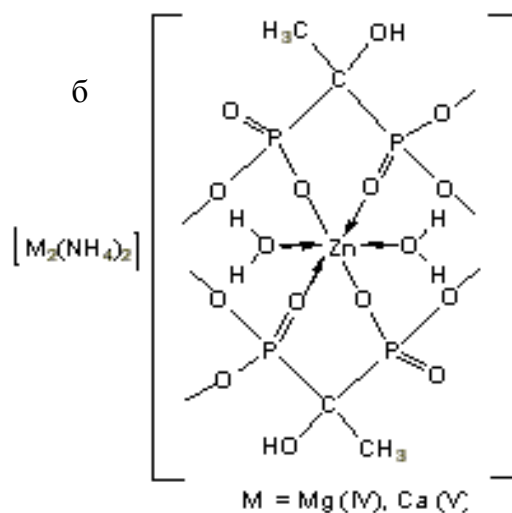


Рис. 2. Схеми будови комплексів I—III (a) та IV—V (б).

для прикладу наведені спектри комплексів I, III, IV) присутні тільки смуги поглинання  $\nu_{as}(\text{PO}_3^-)$  — 1118–1110  $\text{cm}^{-1}$  та  $\nu_s(\text{PO}_3^-)$  — 1050–993  $\text{cm}^{-1}$ .

Таким чином, в комплексах I—V реалізуються однакові зв'язки Ni (Zn) з атомами оксигенів фосфонових груп ліганду, що підтверджується і появою в їх спектрах смуг валентних коливань зв'язків метал—O<sub>фосф</sub> (в області 560—480  $\text{cm}^{-1}$ ).

Про наявність у молекулах всіх комплексів координованої та кристалізаційної води свідчать смуги в ІЧ-спектрах валентних  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  в області 3400  $\text{cm}^{-1}$  та деформаційних коливань  $\delta(\text{HOH})$  = 1647—1637  $\text{cm}^{-1}$  [13]. В спектрах комплексів I—V присутні також смуги  $\nu(\text{NH}_4^+)$  і  $\nu(\text{NH})$ .

На основі сукупності даних хімічного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії, магнетохімії, спектроскопії дифузного відбиття встановлено, що в комплексах I—III доповнення координаційного числа нікелю до 6 відбувається за рахунок двох молекул води. Склад та ступінчастий характер терморозпаду сполук I—III свідчить про те, що дані комплекси є трійдерними, в них аніон оксидетилідендифосфонатонікелату — місток, який зв'язує два гідратованих йони іншого металу (рис. 2, а). Схема будови комплексів надана без урахування водневих зв'язків.

Схожість ІЧ-спектрів сполук I—V дозволяє зробити висновок, що в IV, V реалізується подібний до I—III комплексний аніон цинку. Однак висока розчинність сполук IV, V, гідратний склад, а також термічна поведінка, відмінні від I—III, вказують на їх різну структуру. По всій вірогідності, комплекси IV, V можна розглядати як солі відповідних металів (рис. 2, б).

Запропоновані схеми добре узгоджуються з літературними даними щодо будови одноріднометальних комплексів нікелю та цинку з  $\text{H}_4\text{Oedph}$  [1, 2].

**РЕЗЮМЕ.** Впервые путем постадийного синтеза с использованием в качестве исходных реагентов триаммонийной соли оксидетилідендифосфоновой кислоты  $(\text{NH}_4)_3\text{HOedph}$  и ацетатов металлов получены гомометаллические, а потом на их основе — гетерометаллические комплексы состава  $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_4-\mu-\{\text{Ni}(\text{NH}_4\text{Oedph})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}]$ .

$2\text{H}_2\text{O}$  (M = Mg (I), Ca (II), Zn (III)),  $\text{M}_2(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{Oedph})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Mg (IV), Ca (V)). Соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования (элементный и рентгенофазный анализы, измерения магнитной восприимчивости, термогравиметрия, ИК-спектроскопия и спектроскопия диффузного отражения). Предложены схемы их строения.

**SUMMARY.** In this work for the first time by the step synthesis method using as initial reagents oxyethylidenediphosphonic acid triammonium salt  $(\text{NH}_4)_3\text{HOedph}$  and metal acetates the homometallic and then on their base the heterometallic complexes of the composition  $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_4-\{\text{Ni}(\text{NH}_4\text{Oedph})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Mg (I), Ca (II), Zn (III)),  $\text{M}_2(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{Oedph})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Mg (IV), Ca (V)) have been obtained. The compounds have been characterized by physico-chemical methods of investigation (element and X-ray phase analysis, magnetic susceptibility measurements, thermogravimetry, IR and diffuse reflection spectroscopy). Their structure schemes have been proposed.

1. Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2000. -**45**, № 11. -С. 1816—1822.
2. Сергиенко В.С. // Кристаллография. -2001. -**46**, № 2. -С. 236—246.
3. Костромина Н.А., Крятова О.П., Малетин Ю.А. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 12. -С. 67—75.
4. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 6. -С. 928—937.
5. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Там же. -2005. -**50**, № 6. -С. 572—575.
6. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
7. Кармин В.А. Магнетохимия. -М.: Мир, 1989.
8. Нейдинг Л. Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов. -М.: Мир, 1970.
9. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987.
10. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
11. Афонин Е.Г., Печурова Н.И. // Журн. общ. химии. -1987. -**57**, № 3. -С. 538—544.
12. Бихман Б.И., Уринович Е.М., Киреева А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. -1976. -**21**, № 7. -С. 1867—1870.
13. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.

П.П. Горбик, А.Л. Петрановська, Л.П. Сторожук, Н.Ю. Лук'янова, О.М. Кордубан, С.М. Махно, **О.О. Чуйко**, В.Ф. Чехун, А.П. Шпак

## НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ МАГНЕТИТУ \*

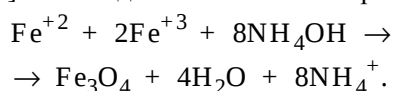
Одержано магніточутливий носій лікарських засобів на основі магнетиту з поліакриламідним шаром. Створено модель магнітокерованого лікарського препарату цитостатичної дії, що містить платидіам, та вивчено її властивості. Досліджено цитотоксичну дію одержаної моделі *in vitro* на клітини лінії MCF 7. Методами ІЧ-Фур'є спектроскопії, рентгенофазового та диференціального термічного аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії вивчено будову полімерного шару при рідинно-фазовому модифікуванні поверхні магнетиту γ-амінопропілтриетоксисиланом.

Розвиток нанотехнологій відкриває реальні перспективи створення унікальних засобів для медицини та біології [1—4]. Їх впровадження становить основу сучасного прогресу в галузях діагностики і терапії захворювань, зокрема, на клітинному рівні.

Аналіз літературних даних свідчить, що дослідження, спрямовані на розробку магнітокерованих лікарських препаратів хіміотерапевтичної, діагностичної та гіпертермічної дії, є актуальними і широко проводяться в розвинених країнах світу, особливо в галузі онкології [5], що обумовило вибір напрямку досліджень, результати яких наведені нижче.

Метою роботи є розробка магніточутливих наноконструкцій на основі високодисперсного магнетиту для застосування в медицині та біології. Напрямок досліджень включає синтез нанорозмірного магнетиту, створення на його основі моделі магнітокерованого лікарського препарату цитостатичної та гіпертермічної дії, модифікацію поверхні магнетиту та її функціоналізацію.

Високодисперсний магнетит одержано за методикою [6] співосадженням солей за реакцією:



Для виготовлення носіїв лікарських препаратів використовували фракцію 30—50 нм, яка відповідає однодоменному стану, з питомою поверхнею  $S = 90\text{—}180 \text{ м}^2/\text{г}$  (визначено за тепловою десорбцією аргону).

Рентгенофазовий аналіз магнетиту проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням мідного випромінювання аноду та Ni-філь-

тру у відбитих променях і фокусуванням рентгенівських променів за Брегом—Брентано.

Перед іммобілізацією лікарського препарату поверхню магнетиту додатково стабілізували, модифікуючи її поліакриламідом (ПАА). Нанесення мономеру акриламід (АА) і зшивального реагенту N,N'-метилен-біс-акриламід на поверхню магнетиту проводили на роторному випаровувачі при 30 °С. Поверхню магнетиту модифікували полімеризацією АА і N,N'-метилен-біс-акриламід у плазмі тліючого НВЧ-розряду при тиску  $1 \cdot 10^{-1}$  Па і потужності випромінювача 20 і 40 Вт [7].

ІЧ-спектри вихідного магнетиту і модифікованого ПАА досліджували за допомогою Фур'є-спектрометра Perkin Elmer (модель 1720X) в діапазоні  $400\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ . Коерцитивну силу магнетит-поліакриламідних частинок визначали балістичним методом.

Для одержання моделі магнітокерованого лікарського засобу (ЛЗ) на нанорозмірні частинки магнетиту з поліакриламідним покриттям адсорбували платидіам, кількість якого визначали атомно-адсорбційним методом за допомогою спектрометра С-115, М-1 (з полум'яним атомізатором) дослідженням контактних рідин після адсорбції.

Адсорбцію платидіаму (Ptd) проводили у середовищі еталонного розчину (Ptd-L) (розчинник — вода для ін'єкцій, концентрація  $C = 1 \text{ мг/мл}$  стандартного препарату) протягом 12 год в динамічному режимі при кімнатній температурі. Термін адсорбції вибирався з огляду на нестійку цитотоксичну активність стандартного розчину Ptd-L при тривалому зберіганні. Кількість адсорбованої речовини на поверхні магнетит-поліакриламідних частинок визначали вимірюванням концентрації  $\text{Pt}^{2+}$

\* Робота виконана в рамках комплексної Програми фундаментальних досліджень НАН України „Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології” (тема „Створення магнітокерованих медико-біологічних наноконструкцій та дослідження їх властивостей”).

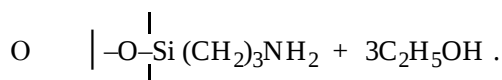
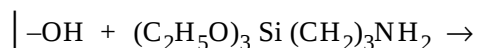
-йонів контактних розчинів до і після адсорбції.

Концентрування магнітних носіїв та їх фіксацію в заданій ділянці моделей кровоносних судин проводили за допомогою постійного магнітного поля відповідних індукції і градієнту.

Модель магнітокерованого лікарського засобу цитотоксичної дії (магніточутливий композит з адсорбованим платидіамом) досліджувалась *in vitro* в Інституті експериментальної патології, онкології та радіобіології (ІЕПОР) ім. Р.Є. Кавецького НАН України. Для досліджень було використано клітинну лінію MCF-7 (рак молочної залози людини) з банку клітинних культур ІЕПОР НАН України.

Клітини лінії MCF-7 (концентрація складала  $1 \cdot 10^5$  клітин/мл в об'ємі 100 мкл) висаджували в 96-лункові пластикові планшети. Клітини культивувались на модифікованому середовищі Dulbecco—ISCOV (Sigma, Germany) із додаванням 10 % ембріональної телячої сироватки та антибіотику гентаміцину в концентрації 40 мкг/мл в стандартних умовах при 37 °С та при насиченні повітря 5 % CO<sub>2</sub>. Після 24-годинної адаптації клітин до умов культивування додавали досліджувані препарати для тестування (кожен в 4 паралелях, в 100 мкл) та інкубували в тих же умовах. Визначення цитотоксичності проводили через 24 год. Ефективність оцінювали за МТТ-колориметричним тестом. В основу методу покладено здатність мітохондріальних ферментів живої клітини перетворювати 3-[4,5-диметилтіазол-2-іл]-2,5-дифенілтетразоліум бромід (МТТ) — сіль жовтого кольору в кристалічний МТТ-формазан лілового кольору [8]. Для цього у лунки 96-лункового планшета додавали 20 мкл розчину МТТ (Sigma) (5 мг/мл фосфатно-сольового буферу) та інкубували протягом 3 год. Після центрифугування планшета (1500 об/хв, 5 хв) за допомогою напівавтоматичного відсмоктувача видаляли супернатант. Для розчинення кристалів формазану в кожен лунку додавали 100 мкл диметилсульфоксиду (Serva). Величину оптичного поглинання розчину вимірювали за допомогою мультилункового спектрофотометра при довжині хвилі 540 нм (ОП<sub>540</sub>).

З метою функціоналізації носіїв та дослідження можливості створення магнітокерованих адсорбентів великої ємності проводили модифікацію поверхні наночастинок магнетиту рідинно-фазовим способом — γ-амінопропілтриетоксисиланом (γ-АПС) у толуолі [9]. Реакцію поліконденсації здійснювали за схемою:



Концентрацію OH<sup>−</sup>-груп на поверхні наночастинок магнетиту розраховували за даними диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГА). Вона складала 2.2 ммоль/г або 24 мкмоль/м<sup>2</sup> при S<sub>пит</sub>=90 м<sup>2</sup>/г.

Одержані зразки досліджували методами дериватографії, рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-Фур'є спектроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Енергія зв'язку Fe2p-, Si2p-, O1s-рівнів досліджувалась на спектрометрі ЕС-2402 з аналізатором РНОІВОS-100 SPECS та магнієвим анодом (ЕМgK<sub>α</sub>=1253.6 еВ).

Для визначення вмісту функціональних груп на поверхні магнетиту використовували диференціальний термічний аналіз (ДТА) в поєднанні з диференціальним термогравіметричним аналізом. Термограми реєстрували на дериватографі Q-1500D фірми МОМ (Будапешт) в інтервалі температур 20—1000 °С за швидкості нагрівання 10 град/хв.

Досліджено кінетику полімеризації АА і N,N'-метилєн-біс-акриламід у зі зміною їх вмісту (до 15 % від маси носія) на поверхні магнетиту при різних значеннях потужності випромінювача. Аналіз кінетичних кривих титрування залишку мономеру в неводному середовищі (метанолі) свідчить, що повна полімеризація біосумісного шару вибраної маси здійснюється протягом 120 с. Аналіз експериментальної залежності питомої намагніченості від напруженості магнітного поля вказує, що приріст маси ПАА покриття на поверхні частинок магнетиту до 50 % мало впливає на його магнітні характеристики.

З метою вивчення можливості використання нанорозмірного магнетиту для створення гіпертермічних зон в певних ділянках організму проведено дослідження нерезонансного (теплого) впливу електромагнітного випромінювання на м'язові тканини тварин (*in vitro*). Вивчено залежність температури м'язових тканин від часу опромінення електромагнітними хвилями довжиною 3 см. Для досліджень використовували зразки м'язових тканин масою 5 г. Площа опромінення складала ~2 см<sup>2</sup>. Встановлено, що у випадку введення у м'язові тканини частинок дисперсного магнетиту (0.1 % мас.) поглинання електромагнітного випромінювання зростає, а швидкість нагрівання збільшується від 3 до 4 К/хв при потужності випромінювання 0.5 Вт.

Як уже відмічалось, в якості лікарського препарату було обрано платидіам. У сучасній хіміо-

терапії комплексні сполуки платини являються одними з найбільш ефективних протипухлинних засобів. Випускається платидіам у формі ліофілізату у флаконах, співвідношення компонентів становить: 10 мг *цис*-платини, 100 мг манітолу і 90 мг хлорного натрію. Платидіам — це порошок злегка жовтуватого кольору, добре розчинний у воді, фізіологічних розчинах і диметилформаміді [10]. Діючою основою препарату є *цис*-платина  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  — жовто-оранжевий порошок, важко розчинний у воді в присутності хлор-йонів, без яких відбувається гідроліз із утворенням токсичних аквакомплексів. Тому його вводять тваринам у черевну порожнину у вигляді масляних суспензій чи в розчинах диметилсульфоксиду (ДМСО) [9].

Платидіам — високотоксична речовина. Параметри його гострої токсичності дуже низькі. Так, летальна доза для гризунів складає 12—14 мг/кг, для собак — біля 2.2 мг/кг, для мавп він ще більш токсичний. Хіміотерапевтичний індекс препарату також низький — порядку 4—8 [10]. Тому локалізація його в зоні ураження може дозволити отримати терапевтичний ефект при значному зменшенні загальної введеної дози і, відповідно, зменшенні токсико-алергічних реакцій організму.

Суттєво, що в структурі *цис*-платини є досить активні молекули аміаку, що можуть виступати як амінні ліганди.

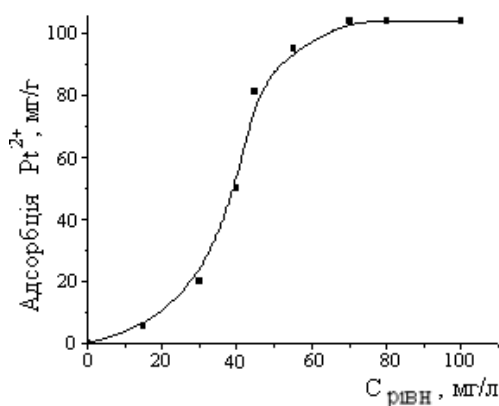


Рис. 1. Ізотерма адсорбції платидіаму на частинках магнетиту з поліакриламідним покриттям.

Адсорбцію платидіаму (рис. 1) на поверхні магнетит-поліакриламідних частинок проводили з водного розчину протягом 20 год у динамічному режимі при кімнатній температурі. S-подібний характер ізотерми свідчить про наявність сумісної адсорбції розчинника (фізіологічний розчин) і розчиненої речовини (платидіам). Такий механізм адсорбції пояснюється більш інтенсив-

ною взаємодією молекул розчиненої речовини і адсорбату. В подібних випадках молекули розчиненої речовини прагнуть розміститися на поверхні у вигляді певних структур — ланцюгів або кластерів [11].

Попередніми дослідженнями встановлено, що застосування розчину платидіаму (Ptd) з концентрацією 1.5 мкг/мл відповідає дозі  $\text{IC}_{50}$  (inhibitable concentration) для клітинної лінії MCF-7. Тому в подальших експериментах *in vitro* використовували виготовлений безпосередньо перед дослідом свіжий розчин Ptd (розчинник — вода для ін'єкцій) вказаної концентрації (доза  $D_3$ ) та послідовно зменшуваних вдвічі концентрацій (доза  $D_2$ ,  $D_1$ , відповідно).

Досліджено також вплив на клітинну лінію: розчину Ptd-L (розчинник — вода для ін'єкцій), виготовленого для адсорбції платидіаму на поверхню магніточутливих наноккомпозитів (концентрація — 1 мг/мл), термін „життя” розчину Ptd-L перед дослідом становив 14 год; магніточутливого носія з біосумісним поліакриламідним покриттям (без платидіаму) FeM; зразків типу V (суха речовина) — магніточутливих носіїв з поліакриламідним покриттям та адсорбованим із розчину Ptd-L протягом 12 год в динамічному режимі при кімнатній температурі платидіамом. Результати досліджень наведено в таблиці.

Застосування Ptd-розчину платидіаму, виготовленого *extempore* в концентраціях  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ , викликає пригнічення росту клітин на 32.5, 44.6, 57.4 % відповідно, причому пригнічення в концентрації  $D_3$  відповідає показнику  $\text{IC}_{50}$  за умов досліду. Застосування розчину Ptd-L, виготовленого для адсорбції (термін використання 14 год), в концентраціях  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  викликає пригнічення росту клітин, відповідно, на 8.7, 19.4, 24.6 %. Це вказує на зниження цитостатичної дії препарату в розчині при тривалому зберіганні. Вивчення впливу магніточутливого нанорозмірного носія з поліакриламідним покриттям FeM на клітинну лінію MCF-7 в досліджуваних концентраціях свідчить про їх біосумісність та відсутність цитостатичної дії. Дослідження зразка типу V (таблиця) показало, що в застосованих дозах  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  він викликає пригнічення росту клітин на 9.7, 18.6, 24.2 %, що відповідає ефекту дії розчину платидіаму Ptd-L, з якого здійснювали адсорбцію лікарського препарату на їх поверхню. Отримані результати свідчать, що при тестуванні вказаного зразка відбувається практично повний вихід платидіаму з магніточутливого носія в культивоване середовище.

**Вплив платидіаму, адсорбованого на феромагнітних носіях, на життєздатність клітин лінії MCF-7**

| Зразки | Кількість клітин, % |           |       |           |       |           |
|--------|---------------------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|
|        | $D_1$               |           | $D_2$ |           | $D_3$ |           |
|        | живих               | загиб-лих | живих | загиб-лих | живих | загиб-лих |
| Ptd    | 67.5                | 32.5      | 55.4  | 44.6      | 42.6  | 57.4      |
| Ptd-L  | 91.3                | 8.7       | 80.6  | 19.4      | 75.4  | 24.6      |
| FeM    | 98.2                | 1.8       | 94.6  | 5.4       | 91.3  | 8.7       |
| V      | 90.3                | 9.7       | 81.4  | 18.6      | 75.8  | 24.2      |

Аналіз отриманих даних свідчить, що підвищення цитостатичної дії магніточутливих нанокompatивів — носіїв препарату платидіам, може бути досягнуто шляхом оптимізації розчинника, часу та температури адсорбції.

З метою функціоналізації поверхні магнетиту та виготовлення магніточутливих адсорбентів великої сорбційної ємності вивчали процеси хімічного модифікування нанорозмірного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $\gamma$ -амінопропілтриетоксисиланом. У результаті модифікування  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисиланом по-

верхня магнетиту набувала основного характеру за рахунок щеплення  $\gamma$ -амінопропільних груп. Одержані зразки досліджували методами дериватографії, рентгеноструктурного аналізу та методом ІЧ-Фур'є спектроскопії та РФС. Із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів показано, що на поверхні магнетиту формується полімерне покриття  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  з достатньо високим ступенем полімеризації.

Результати досліджень методом РФС зразків високодисперсного магнетиту, модифікованого  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисиланом, наведені на рис. 2, а-г. Максимум  $\text{Si}2p$ -лінії з  $E_{3B} = 102$  eV на рис. 2, а відповідає атомам кремнію у фрагменті  $\text{O}-\text{Si}-\text{C}$ , особливість з  $E_{3B} = 103.5$  eV — незначний кількості атомів кремнію у  $\text{SiO}_2$ . На рис. 2, б представлено  $\text{N}1s$ -спектр досліджуваного зразка. Сигнал в області  $E_{3B} = 399.2$  eV відповідає  $\text{C}-\text{NH}_3^+$ -фрагменту, сигнал в області  $E_{3B} = 399.9$  eV пов'язаний з  $\text{C}-\text{NH}_2$ -фрагментом. У високосиметричному фрагменті  $\text{C}-\text{NH}_3^+$  електронна густина на атомі азоту повинна збільшуватись внаслідок зменшення ступеня делокалізації неподільної пари при приєднанні протону  $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+$ , і саме з цим пов'язано енергетичний зсув у бік менших значень  $E_{3B}$  для  $\text{C}-\text{NH}_3^+$  відносно значень  $E_{3B}$  для  $\text{C}-\text{NH}_2$ .

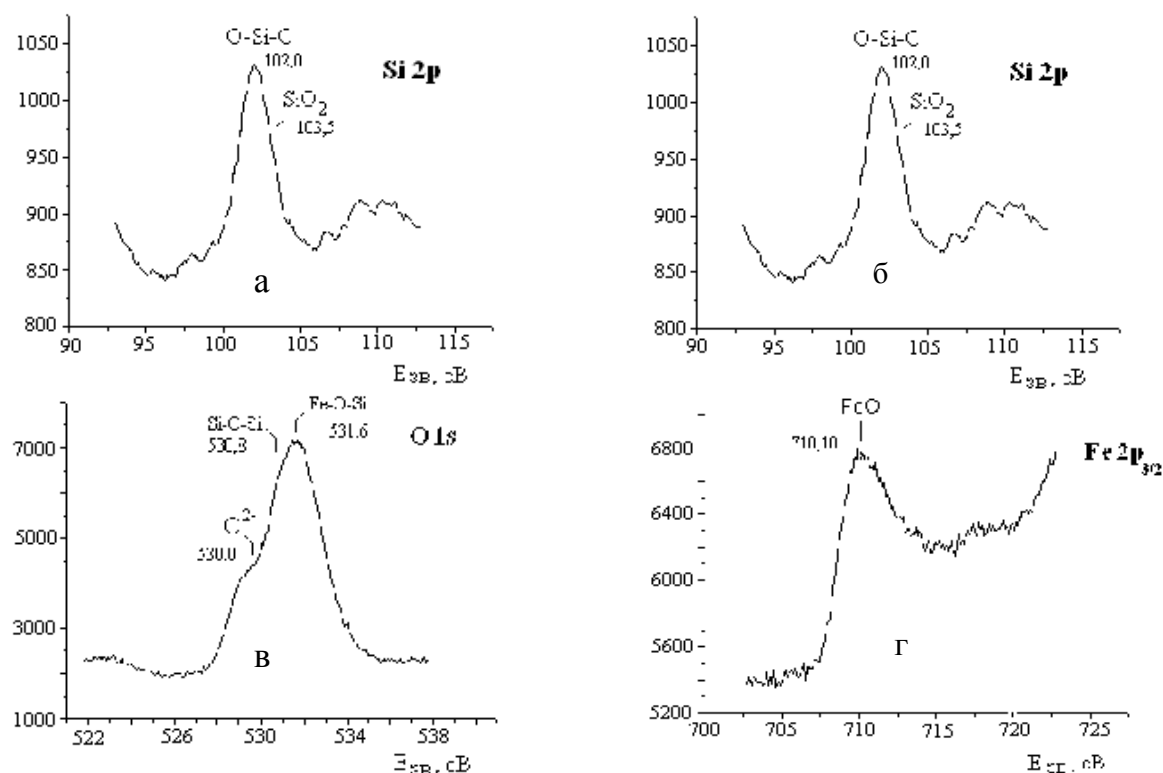


Рис. 2. РФС-спектри високодисперсного магнетиту, модифікованого  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисиланом.

Структура O1s-лінії (рис. 2, в) свідчить про наявність на поверхні досліджуваних наночастинок різних форм кисню: йонів  $O^{2-}$  у ґратці оксидів заліза з  $E_{3B} = 529\text{—}530$  еВ, йонів кисню в Si–O–Si фрагментах з  $E_{3B} = 530.8$  еВ та йонів кисню в Fe–O–Si фрагментах з  $E_{3B} = 531.6$  еВ. Форма та положення максимуму Fe2p-лінії ( $E_{3B} = 710.1$  еВ, рис. 2, з) в зразку 2 відповідає FeO. Це може бути наслідком відновлення основної частини поверхневих йонів  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ -станів.

На підставі аналізу одержаних результатів запропоновано модель поверхні частинок високодисперсного магнетиту, модифікованих  $\gamma$ -АПС (рис. 3). Згідно з наведеною моделлю на поверхні частинок  $Fe_3O_4$  утворюється моношар силоксано-вих зв'язків, у яких атоми кремнію, з одного боку, через кисневі містки хімічно зв'язані з атомами заліза, а з іншого — утримують амінопропільні групи. Концентрація амінопропільних груп становить 2.2 ммоль/г, або 24 мкмоль/м<sup>2</sup> при  $S_{\text{пит}} = 90$  м<sup>2</sup>/г, що відповідає концентрації гідроксильних груп на поверхні вихідного магнетиту. За резуль-

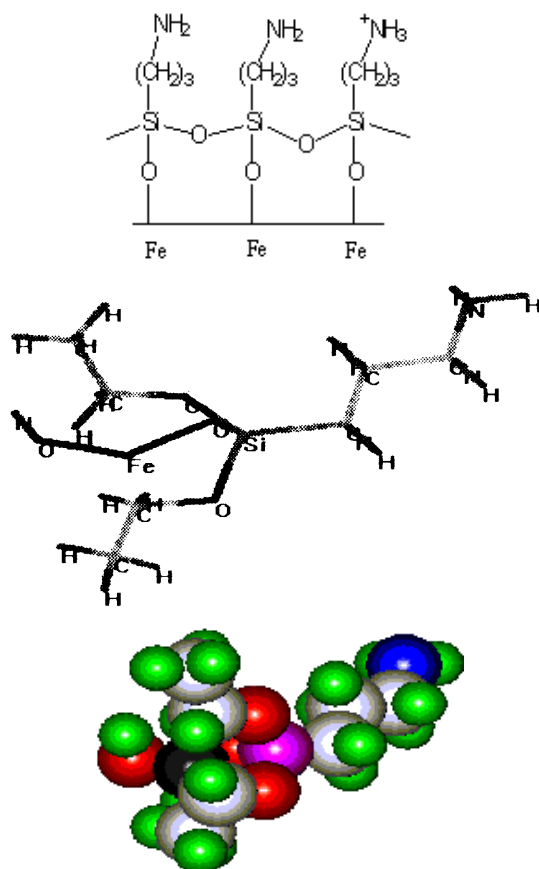


Рис. 3. Моделі поверхні високодисперсного магнетиту, модифікованого  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисиланом.

татами розрахунку середня відстань між вказаними групами становить 0.263 нм.

З використанням програми Hyper chem напівемперичного методу РМ 3 проведено квантово-хімічний розрахунок енергії молекули одержаного зразка, довжини хімічних зв'язків елементів у складі амінопропільної групи на поверхні магнетиту та кутів, що утворені ними. Їх значення порівнюють, відповідно:

$$E = -2595.759 \text{ Дж}, \quad \lambda(\text{N-Si}) = 0.5226 \text{ нм}, \\ \lambda(\text{N-Fe}) = 0.7217 \text{ нм}, \quad \lambda(\text{Si-O-Si}) = 0.2901 \text{ нм}, \\ \angle \text{SiCH}_2\text{CH}_2 = 107.9^\circ, \quad \angle \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 = 111.1^\circ, \\ \angle \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 = 111.1^\circ.$$

Довжина зв'язку  $\lambda(\text{Si-O-Si}) = 0.2901$  нм задовільно узгоджується з розрахованою за експериментальними результатами  $\lambda_{\text{експ}}(\text{Si-O-Si}) = 0.263$  нм.

Таким чином, синтезовано високодисперсний ( $S_{\text{пит}} = 90\text{—}180$  м<sup>2</sup>/г) магнетит. На поверхні зразків однодоменної фракції ( $d \sim 30\text{—}50$  нм) методом полімеризації в НВЧ плазмі отримано покриття з поліакриламідом, на яке іммобілізовано медичний препарат платидіам. Досліджено цитотоксичну дію платидіаму, адсорбованого на магніточутливий носій, на клітинній лінії раку молочної залози людини MCF 7.

Застосування Ptd-розчину платидіаму, приготованого extempore, в концентрації  $D_2$  викликає пригнічення росту клітин на 44.6 %, а в концентрації  $D_3$  — на 57.4 %, що відповідає показнику  $IC_{50}$  за умов досліду.

Застосування FeM-магніточутливого нанорозмірного носія з біосумісним полімерним покриттям у досліджуваних концентраціях викликає пригнічення росту клітин на 1.8, 5.4 та 8.7 % відповідно, що свідчить про відсутність цитотоксичної дії (критерієм цитотоксичного ефекту вважають 25—35 %).

При дослідженні нанокомпозитів — носіїв платидіаму (зразок V) встановлено, що в застосованих дозах відбувається пригнічення росту клітин на 9.7, 18.6 та 24.2 %, що відповідає ефекту дії розчину платидіаму (Ptd-L), виготовленого для адсорбції (термін „життя” розчину 14 год). Отримані результати вказують, що у досліджуваного зразка V відбувається повний вихід платидіаму з поверхні магніточутливого носія в культуральне середовище.

Поверхню високодисперсного магнетиту було модифіковано моношаром  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилану.

З використанням квантово-хімічних розрахунків та комп'ютерного моделювання запропо-

новано модель поверхні наноккомпозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  —  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилан та встановлено кути між хімічними зв'язками амінопропільної групи та їх довжину.

**РЕЗЮМЕ.** Получен магниточувствительный носитель лекарственных средств на основе магнетита с полиакриламидным слоем. Создана модель магнитоуправляемого лекарственного препарата цитостатического действия, который содержит платидиам, и изучены его свойства. Исследовано цитостатическое действие полученной модели *in vitro* на клеточной линии MCF 7. Методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофазового и дифференциального термического анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено строение полимерного слоя при модификации поверхности магнетита  $\gamma$ -аминопропилтриетоксисилоном жидкофазовым методом.

**SUMMARY.** It was obtained magnetic sensitive carrier for medical preparations on the basis of magnetite with polyacrylamide layer. It was created the model of ferred medical preparations with cytostatic effect, which contains platidiam and its properties have been studied. The ferreed drug model of cytostatic action was studied *in vitro* using an MCF-7 cell line (human breast cancer). The structure of polymeric layer was investigated under the fluid-phase modification of magnetite surface by  $\gamma$ -ami-

nopropltriethoxysilan by means of infrared-Fourier spectroscopy, X-ray-phase analysis, differential thermal analysis methods and X-ray photoelectron spectroscopy.

1. Roco M.C., Williams R.S., Alivisatos P. Nanotechnology research directions. Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade. -Dordrecht: Kluwer Academic. Publ., 2002. -P. 156—171.
2. Аляутдин Р.Н., Кройтер Й., Харкевич Д.А. // Экспериментальная и клиническая фармакология. -2003. -66, № 2. -С. 65—68.
3. Горбик П.П., Дубровін І.В., Петрановська А.Л. та ін. // Доп. НАН України. -2005. -№ 4. -С. 224—228.
4. Петрановська А.Л., Федоренко О.М., Горбик П.П. та ін. // Медична хімія. -2005. -7, № 2. -С. 75—78.
5. Levy L., Sahoo Y., Kyoung-Soo Kim, Earl J. Bergey. // Chem. Mater. -2002. -14. - P. 3715—3721.
6. Свиридов В.В. Неорганический синтез. -Минск, 1996.
7. Сальянов Ф.А. Основы физики низкотемпературной плазмы, плазменных аппаратов и технологий. -М.: Наука, 1997.
8. Mosmann T. // J. Immunol. Methods. -1983. -65. -P. 55—63.
9. Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко. -В 2-х т. -Киев: УкрИНТЭИ, 2001.
10. Крис Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. и др. Координационные соединения металлов в медицине. -Киев: Наук. думка, 1986.
11. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. -М.: Мир, 1986.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ  
Інститут експериментальної патології, онкології і радіобіології  
ім. Р.Є. Кавецького НАН України, Київ  
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

Надійшла 13.02.2006

УДК 541.128.13

**О.В. Іщенко, А.В. Яцимирський**

## **ПАЛАДІЄВІ ТА ПАЛАДІЙ-СРІБНІ КАТАЛІЗАТОРИ, НАНЕСЕНІ НА ВУГЛЕЦЕВІ НОСІЇ, В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СО**

Досліджено каталітичну активність та стан поверхні (методами РФС та програмованої термодесорбції) нанесених на вуглецеві носії Pd та Pd-Ag-каталізаторів окиснення СО. Показана перспективність застосування кісткового активованого вугілля (КАВ) як носія для створення високоактивних каталізаторів окиснення СО. В поверхневому шарі системи Pd-Ag—КАВ (Pd:Ag=1:9) утворюються кластери, на яких СО адсорбується у слабкій формі на атомі Pd, а кисень поряд на атомах Ag, що є сприятливим для каталітичного окиснення СО.

Реакція окиснення СО — це поширена реакція гетерогенного каталізу, вивчаючи яку можна наблизитись до з'ясування природи активного центра. З іншого боку, реакція окиснення СО — це екологічно важлива реакція, яка нейтралізує от-

руйний газ шляхом каталітичного процесу. З літератури [1, 2] відомо, що паладій та паладій-срібні каталізатори проявляють високу каталітичну активність в реакції окиснення СО. Було показано [3, 4], що паладій-срібні каталізатори з концент-

© О.В. Іщенко, А.В. Яцимирський, 2007

рацією паладію 10—20 % мас. повністю перетворюють монооксид вуглецю в діоксид вже при кімнатній температурі. Пошук носіїв для цих активних каталізаторів, які б не зменшували високу каталітичну активність, є актуальною задачею.

Поряд з традиційними носіями — силікагелем, алюмогелем, цеолітами тощо в останній час “нове дихання” отримали вуглецеві носії. Це пов’язано з появою їх нових модифікацій, таких як фулени, терморозширений графіт, різні нові форми активованого вугілля. Крім того, суттєвий крок вперед зробила хімія поверхні вуглецевих матеріалів, що дозволяє проводити різноманітне хімічне модифікування поверхні вугілля та отримувати матеріали з наперед заданими властивостями.

Метою даної роботи було дослідження стану поверхні нанесених на вуглецеві носії паладієвого та паладій-срібного каталізаторів у реакції окиснення СО.

Зразки готувалися таким чином. Розраховані кількості паладію та нітрату срібла розчиняли, відповідно, в азотній кислоті та у дистильованій воді. Розчини змішували та отриманою сумішшю просочували вуглецеві носії з наступним відновленням металів розчином гідразин-гідрату. У паладій-срібному каталізаторі кількість паладію становила 10 % мас., а кількість активної каталітичної маси на носії — 4.8–5.0 % мас..

В якості вуглецевих носіїв були використані графіт та кісточкове активоване вугілля (КАВ). Питома поверхня КАВ складала 409 м<sup>2</sup>/г, з яких 225 м<sup>2</sup>/г припадало на мікропори та 184 м<sup>2</sup>/г — на мезо- та макропори. Об’єм мікропор становив 0.15 см<sup>3</sup>/г, мезопор — 0.30 см<sup>3</sup>/г [5]. За адсорбцією азоту питома поверхня графіту ГМЗ 500-250 мала відповідно 1.9 м<sup>2</sup>/г та об’єм пор — 0.79·10<sup>-2</sup> см<sup>3</sup>/г. Графіт зберігав свою стабільність у середовищі кисню до температур 400–420 °С, а КАВ — до 330 °С [6].

Каталітична активність зразків вивчалася на установці проточного типу за атмосферного тиску з хроматографічним аналізом продуктів реакції. Об’ємна швидкість потоку реакційної суміші (2 % об. СО; 20 % об. О<sub>2</sub>; 78 % об. Не) складала 0.1 л/хв. За міру каталітичної активності взята температура стовідсоткового перетворення СО у СО<sub>2</sub> (t<sup>100</sup>).

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) був вивчений стан поверхневого шару каталізаторів. Спектри РФС знімалися на спектромет-

рі Series Kratos Analytical 800 XPS з анодом AlK<sub>α1,2</sub> (hν = 1486.6 eВ). Для обробки спектрів використовувалася програма XPSpeak 4.1. Відносна концентрація поверхневих атомів визначалася за інтенсивністю характерного для них сигналу.

Стан хемосорбованих частинок на поверхні зразків вивчався методом програмованої термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються на комп’ютеризованому мас-спектрометрі МІ 1201. Термодесорбційні спектри (ТДС) знімалися в інтервалі температур від 20 до 800 °С з лінійним нагрівом зразку 10 °С/хв. Після того як зразки досліджувалися у каталітичній установці вони переносилися у кварцеву кювету, проводилася адсорбція СО при 100 °С та знімався ТДС. Енергію активації десорбції (E<sub>d</sub>) розраховували за методом Цветановича [7].

На залежності ступеня перетворення СО від температури для вивчених у цій роботі паладієвих каталізаторів, нанесених на графіт та КАВ, спостерігається гістерезис, що є характерним для всіх паладієвих каталізаторів. Для паладій-срібних каталізаторів, нанесених на графіт та КАВ, температурний гістерезис відсутній. Дані про каталітичну активність (t<sup>100</sup>) наведені в табл. 1, а дані з РФС — у табл. 2. Аналіз значень енергії зв’язку 1s<sub>1/2</sub> електронів кисню, наведених в табл. 2, показав, що в поверхневому шарі вуглецевих носіїв кисень існує у чотирьох формах [8, 9]: приповерхневій (енергія зв’язку 1s<sub>1/2</sub>-електронів кисню дорівнює 529.6—531.0 eВ); адсорбованій (енергія зв’язку 1s<sub>1/2</sub>-електронів кисню — 531.5—532.4 eВ); в складі ОН-груп (енергія зв’язку 1s<sub>1/2</sub>-електронів

Т а б л и ц я 1

Каталітична активність (t<sup>100</sup>) та енергія активації десорбції СО (E<sub>d</sub>) з поверхні вуглецевих носіїв, паладієвих та паладій-срібних каталізаторів, нанесених на ці вуглецеві носії (жирним шрифтом позначені ТД-піки з максимальною інтенсивністю)

| Склад  |        |       | t <sup>100</sup> ,<br>°С | E <sub>d</sub> , кДж/моль |                |                |                |                |            |
|--------|--------|-------|--------------------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|
| Носій  | Pd     | Ag, ^ |                          | α <sub>1</sub>            | α <sub>2</sub> | α <sub>3</sub> | α <sub>4</sub> | α <sub>5</sub> | β          |
|        | % мас. |       |                          |                           |                |                |                |                |            |
| Графіт | —      | —     | —                        | —                         | —              | —              | —              | 192            | <b>281</b> |
| КАВ    | —      | —     | —                        | —                         | —              | 148            | —              | —              | <b>260</b> |
| Графіт | 4.8    | —     | 162                      | —                         | —              | —              | <b>178</b>     | 198            | —          |
| КАВ    | 5.0    | —     | 140                      | —                         | 116, 120       | <b>145</b>     | —              | —              | 250        |
| Графіт | 0.48   | 4.32  | 202                      | —                         | —              | —              | —              | 225            | 269        |
| КАВ    | 0.50   | 4.50  | 90                       | <b>102, 108</b>           | —              | —              | —              | —              | 260        |

Т а б л и ц я 2

Енергії зв'язку остовних електронів і склад поверхні за даними РФС для носіїв, паладієвих та паладій-срібних каталізаторів, нанесених на ці вуглецеві носії

| Склад  |        |      | Енергія зв'язку остовних електронів, еВ (співвідношення форм кисню чи металів, %) |              |              |              |                   |                   |
|--------|--------|------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|-------------------|
| Носій  | Pd     | Ag   | О ( $1s_{1/2}$ )                                                                  |              |              |              | Pd ( $3d_{5/2}$ ) | Ag ( $3d_{5/2}$ ) |
|        | % мас. |      | Приповерхневий                                                                    | Адсорбований | Гідроксидний | Карбоксидний |                   |                   |
| Графіт | —      | —    | 530.5 (23.8)                                                                      | 532.6 (32.6) | 533.7 (25.3) | 535.6 (18.3) | —                 | —                 |
| КАВ    | —      | —    | 530.9 (14.7)                                                                      | 532.0 (34.9) | 533.3 (40.6) | 535.2 (9.8)  | —                 | —                 |
| Графіт | 4.8    | —    | 530.4 (8.8)                                                                       | 531.9 (38.4) | 533.3 (39.8) | 535.2 (13.0) | 336.1             | —                 |
| КАВ    | 5.0    | —    | 530.9 (13.6)                                                                      | 532.1 (22.8) | 533.4 (54.2) | 535.1 (9.4)  | 336.7             | —                 |
| Графіт | 0.48   | 4.32 | 530.0 (8.9)                                                                       | 531.5 (19.3) | 532.7 (38.6) | 535.2 (33.2) | 335.8 (20.8)      | 368.5 (79.2)      |
| КАВ    | 0.50   | 4.50 | 530.9 (11.9)                                                                      | 532.3 (38.5) | 533.6 (39.5) | 535.1 (10.1) | 336.0 (10)        | 368.5 (90)        |

кисню — 532.5–533.6 еВ); в складі карбоксильної групи C=O (енергія зв'язку  $1s_{1/2}$ -електронів кисню — 535.0–535.2 еВ).

Слід відмітити наявність всіх чотирьох форм кисню у поверхневих шарах графіту та КАВ. У графіту більше адсорбованої форми кисню, однакова кількість приповерхневого та кисню у складі гідроксильної групи, менша кількість кисню у складі карбоксильної групи. У поверхневому шарі КАВ спостерігається найбільша кількість кисню у складі гідроксильної групи, менше адсорбованого і значно менше приповерхневого та у складі карбоксильної групи.

У поверхневому шарі нанесених на вуглецеві носії паладієвому та паладій-срібному каталізаторах співвідношення різних форм кисню залишається таким, як і для чистих носіїв. Треба відмітити, що для всіх вивчених зразків максимальна кількість кисню приходить на гідроксильну групу. Для зразка з максимальною каталітичною активністю (Pd-Ag/КАВ) загальна кількість кисню в адсорбованому стані та в складі гідроксильної групи — майже однакова.

За даними РФС вивчених зразків (табл. 2), енергія зв'язку остовних  $3d_{5/2}$ -електронів паладію становить 335.8–336.7 еВ. Згідно з роботою [10], це відповідає дрібнодисперсному металічному паладію, нанесеному на високо розвинуту поверхню носія. Срібло, за даними РФС, знаходиться в окисненому стані (+1) [8, 9]. Для паладій-срібних зразків при синтезі було задано співвідношення Pd:Ag = 1:9. За даними РФС (табл. 2), це співвідношення виконується тільки для зразка (Pd-Ag/КАВ). Для Pd-Ag/графіт воно дещо відрізняється

і складає Pd:Ag = 2:8. Відхилення співвідношення паладію до срібла від заданого відмічалось також у роботах [4, 11].

Дані термодесорбційних досліджень поверхні вивчених зразків наведені у табл. 1. За формою десорбційних піків можна виділити п'ять молекулярних форм СО (асиметрична форма десорбційного піку) та одну дисоціативну форму СО (симетрична форма десорбційного піку). За енергією активації десорбції можна зазначити такі форми СО:  $\alpha_1$  —  $E_d < 100$ –110 кДж/моль;  $\alpha_2$  —  $E_d = 110$ –130 кДж/моль;  $\alpha_3$  —  $E_d = 130$ –160 кДж/моль;  $\alpha_4$  —  $E_d = 160$ –190 кДж/моль;  $\alpha_5$  —  $E_d = 190$ –220 кДж/моль і  $\beta$  —  $E_d > 200$  кДж/моль.

Ці форми можна інтерпретувати таким чином:  $\alpha_1$  — однократно адсорбований СО;  $\alpha_2$  — двократно адсорбований;  $\alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$  — дво- та триточно адсорбований СО [12–16]. Зокрема,  $\alpha_3, \alpha_4$  можуть існувати на кластерах Pd 1–3 нм, а  $\alpha_5$  — на кластерах паладію менших за 1 нм [15]. Енергія адсорбції форм  $\alpha_3, \alpha_4$  є типовою для адсорбції СО на масивному паладію. На поверхні зразків СО також хемосорбується у міцній дисоціативній формі з високими значеннями  $E_d$  ( $\beta$ -форма).

На зразку Pd-Ag/КАВ спостерігається найнижча температура стовідсоткового перетворення СО в СО<sub>2</sub>, де співвідношення паладію до срібла є 1 до 9. Можна припустити, що утворюються кластери, в центрі яких знаходиться атом паладію, оточений атомами срібла. Це дає можливість монооксиду вуглецю адсорбуватися тільки в лінійній одноктоковій формі (дані термодесорбційних досліджень), а кисню адсорбуватися поряд на атомах срібла (за даними РФС срібло знаходиться в

окисненому стані). Утворення такого типу кластерів сприятливо для низькотемпературного окиснення CO [2, 3].

**РЕЗЮМЕ.** Исследована каталитическая активность и состояние поверхности (методами РФС и программированной термодесорбции) нанесенных на углеродные носители Pd и Pd-Ag катализаторов окисления CO. Показана перспективность применения косточкового активированного угля (КАУ) как носителя для создания высокоактивных катализаторов окисления CO. В поверхностном слое системы Pd-Ag/КАУ (Pd:Ag = 1:9) образуются кластеры, на которых CO адсорбируется в слабой форме на атоме Pd, а кислород рядом на атомах Ag, что благоприятно для каталитического окисления CO.

**SUMMARY.** Catalytic activity and surface stage (by XPS and programmed thermodesorption methods) supported on carbon carriers Pd and Pd-Ag catalysts of CO oxidation was investigated. It is shown that stone-fruits activated coal (SAC) is perspective as carrier for creation of high activity catalysts of CO oxidation. Clusters arise in the surface layer of Pd-Ag/SAC system (Pd:Ag = 1:9). CO adsorbs in a weak form on the Pd atom of cluster and oxygen adsorbs on adjacent Ag atoms, it is favorable for CO catalytic oxidation.

1. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. -М.: ИКЦ Академкнига, 2004.
2. *Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др.*

Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа. -Киев: Наук. думка, 2002.

3. *Yatsimirsky V.K., Boldyreva N.A., Ishchenko E.V., Zubkov T.S.* // Europa-CAT-II (Mecc Maastricht, Netherlands). -1995. -S6. -P. 61.
4. *Wouda P.T., Schmid B.T., Nieuwenhuys B.E., Varga P.* // Surf. Sci. -1998. -**417**. -P. 292—300.
5. *Яцимирський В.К., Стукало В.А., Нецименко Н.Я.* // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -1998. -Вип. 35. -С. 9—11.
6. *Яцимирський В.К., Болдырева Н.О., Цатюк Г.Г. та ін.* // Там же. -С. 11—14.
7. *Cvetanovic R.J., Amenomiya Y.A.* // Catal. Rev. -1972. -**6**. -P. 21—49.
8. *Нефедов В.И.* Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
9. *Wagner C.D., Riggs W.M., Devis L.E. et al.* Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. -Perkin-Elmer corp., 1978.
10. *Методы исследования катализаторов.* / Под. ред. Дж. Томаса, Р. Лемберта. -М.: Мир, 1983.
11. *Vasilyev A.D., Bekrenev A.N.* // Appl. Surf. Sci. -2000. -**161**. -P. 14—19.
12. *Dulauret O., Chandes K., Bouly C., Bianchi D.* // J. Catal. -1999. -**188**. -P. 237—251.
13. *Dulauret O., Chandes K., Bouly C., Bianchi D.* // Ibid. -2000. -**192**. -P. 273—285.
14. *Guerrero-Ruiz A., Yang Shuwu, Xin Qin et al.* // Langmuir. -2000. -**16**. -P. 8100—8106.
15. *Gillet E., Di Salvo J.P., El Yakhoulfi M.H., Gillet M.* // Appl. Surf. Sci. -1999. -**142**. -P. 140—145.
16. *Cai Y.Q., Bradshaw A.M., Guo Q., Goodman D.W.* // Surf. Sci. Lett. -1998. -**399**. -P. L357—L363.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 01.02.2006

УДК 541.138.3

А.А. Андрийко, Е.А. Крюкова, Л.Г. Рейтер, В.А. Потаскалов

## О ПРИРОДЕ ЭФФЕКТА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ГРАФИТА ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Co—Ni С ДИЭТАНОЛАМИНОМ \*

Изучен эффект улучшения электрохимических характеристик графита вследствие модифицирования его поверхности продуктами пиролиза полиядерных комплексов Co—Ni с диэтаноломином. Установлено, что этот эффект имеет кинетическую природу и практически не проявляется при медленном разряде или заряде. Показано, что в состав каталитических центров на поверхности, кроме металлов, входят и остатки лигандов, образующихся после пиролиза. Модифицированный таким образом графит может быть рекомендован для использования как анодный материал для аккумуляторов, которые предназначены для работы при высоких скоростях разряда.

Известно, что комплексы *d*-металлов с органическими лигандами часто являются эффективными катализаторами процессов, связанных с переносом электрона. Классическим примером являются  $N_4$ -комплексы, встречающиеся в живой природе, а также их многочисленные синтетические аналоги, описанные в литературе [1, 2].

Кроме  $N_4$ -комплексов, каталитически активными в процессе электровосстановления кислорода являются продукты пиролиза полиядерных биметаллических аминоалкоголятных комплексов, в которых атомы металлов связаны мостиковым атомом кислорода аминокислоты, например,  $Me(NO_3)_2 \cdot 2[Co(Etm)_3]_2$  ( $Me = Zn, Mn, Cu, Ni, Co$ ) [3—5]. Структура одного из таких комплексов описана в литературе [6, 7]. Кроме депротонированного моноэтанолamina (Etm), лигандами в таких соединениях могут быть частично или полностью депротонированный ди- ( $H_2Detm$ ) и триэтанолamin ( $H_3Tetm$ ), а внешнесферными анионами, кроме нитрата, — ацетат или хлорид [8—11].

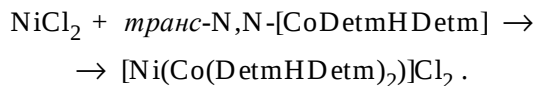
В работе [12] впервые установлено, что обработка графита раствором комплекса  $Ni(NO_3)_2 \cdot 2[Co(Etm)_3]$  с последующей термообработкой в атмосфере аргона при 500 °C улучшает удельную емкость графитового электрода литий-ионного аккумулятора. Впоследствии было показано, что продукты пиролиза аналогичных комплексов с ди- ( $H_2Detm$ ) и триэтаноламином ( $H_3Tetm$ ) также оказывают аналогичное действие [13, 14]. Этот эффект увеличивался при росте токовой нагрузки

ки, а следовательно, можно предположить, что он обусловлен каталитическим действием продуктов пиролиза, а не эффектом восстановления добавки. Лучшие результаты были достигнуты с использованием комплексов  $Ni(II) — 2Co(II)$  с диэтанолaminовыми лигандами.

В настоящей работе продолжено исследование каталитических свойств графитов, модифицированных продуктами пиролиза таких комплексов.

Целью работы было, в частности, выяснить, что является действующим началом наблюдаемого эффекта — продукты пиролиза на поверхности с остатками лиганда или дисперсные металлы, образовавшиеся при восстановлении исходного соединения. Кроме того, представляло интерес установить природу данного явления (имеет ли эффект увеличения емкости материала термодинамическую составляющую или же это в чистом виде электрокатализ реакции интеркаляции лития в матрицу графита).

Аминоалкоголяты кобальта синтезировали по методикам, приведенным в работах [10, 11]. Полиядерные комплексы с остатками диэтанолamina получали согласно реакции:



Путем адсорбции из метанольного раствора комплексы наносили на поверхность графитов. Обработанные комплексами графиты подверга-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины и фонда УНТЦ, проект 2045.

лись пиролизу в инертной атмосфере аргона при температурах 300 и 500 °С в течение 1 ч.

Электрохимические испытания полученных материалов проводили в макетных образцах электрохимических элементов дисковой конструкции типоразмера 2016 относительно литиевого электрода. Элементы собирали по стандартной технологии в сухой атмосфере перчаточного бокса. Собранные элементы тестировали при помощи 32-канального испытательного стенда с компьютерным управлением. Исследования проводились на графитах компании Superior Graphite (США) марок: LBG-73, SLA-1025, SL-20. Проведен также контрольный (“холостой”) опыт, в котором графит марки LBG-73 обработали раствором нитратов никеля и кобальта в мольном соотношении 1:2 с последующей термообработкой в аналогичных условиях. Электрохимические испытания выполняли при разных токовых нагрузках.

При гальваностатических испытаниях полученных образцов графитов уже на первом заряд-разрядном цикле четко проявляется эффект модифицирования. Как видно из рис. 1, наблюдается увеличение емкости, особенно зарядной.

В дальнейших экспериментах было установлено, что влияние модифицирования проявляется в увеличении обратимой емкости при длительном циклировании макетных элементов. На рис. 2 приведены результаты циклирования графита LBG-73. Графиты марок SLA-1025 и SL-20 ведут себя аналогично.

Таким образом, нанесение на поверхность гра-

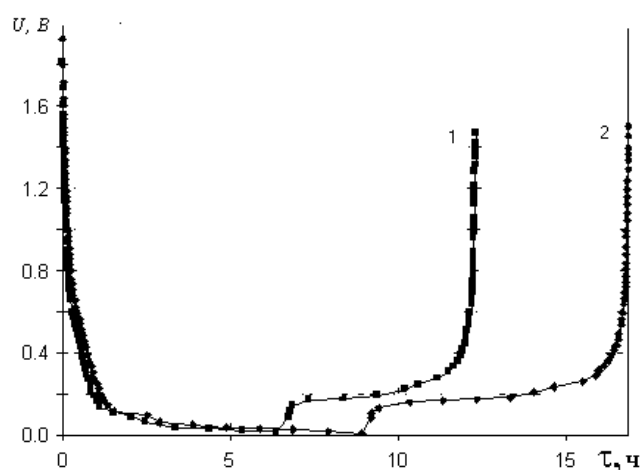


Рис. 1. Заряд-разрядная характеристика элемента на основе графита LBG-73: 1 — исходный; 2 — модифицированный.

фита гетероядерных 2Co—Ni комплексов с последующим пиролизом приводит к улучшению электрохимических свойств анодных материалов.

Данные этих и предыдущих [13, 14] экспериментов позволяют сделать вывод о том, что основным действующим фактором эффекта модифицирования выступают каталитические центры, которые образуются при пиролизе комплекса. Очевидно, что присутствие остатков лигандов есть обязательным условием для образования таких центров. Подтверждением этого является определенная оптимальная температура пиролиза, которая зависит от природы лиганда.

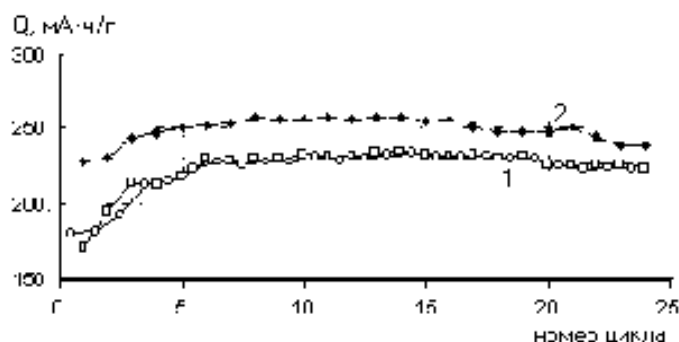


Рис. 2. Изменение заряд-разрядной емкости графита LBG-73 при длительном циклировании током 25 мА/г: 1 — исходный; 2 — модифицированный.

Этот вывод однозначно подтверждает контрольный опыт, в котором графит LBG-73 был обработан раствором, содержащим соли никеля и кобальта в соотношении  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 1:2$ , с последующей термообработкой в инертной атмосфере при 300 и 500 °С. Результаты тестирования этих образцов приведены на рис. 3.

Как видно из диаграммы, нанесенные на графит металлы из нитратных растворов не только не улучшают, а даже несколько ухудшают свойства анодного материала. Это является прямым свидетельством наличия остатков лигандов после пиролиза, играющих решающую роль при формировании активных центров на поверхности графита.

Ранее было показано, что относительный эффект модифицирования увеличивается при возрастании скоростей заряда-разряда. Это позволяет сделать вывод о кинетической природе этого эффекта. Однако остается еще один вопрос — имеет ли эффект увеличения емкости материала также и термодинамическую составляющую за счет электрохимического внедрения лития в остатки пиролизованного комплекса? Для изучения этого вопроса нами были проведены систематические исследования электрохимического поведения модифици-

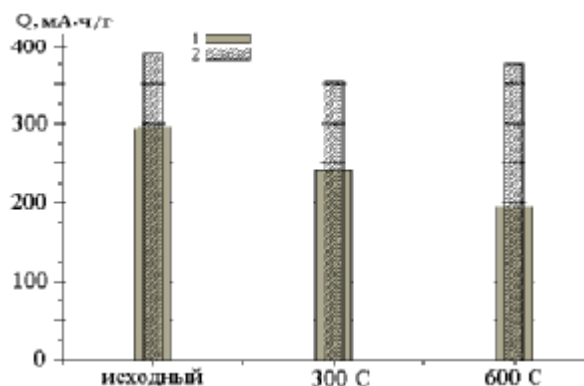


Рис. 3. Обратимая емкость графита LBG-73, обработанного раствором солей  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$  (1:2). Данные, полученные для двух токовых нагрузок: 1 — 32; 2 — 16 мА/г.

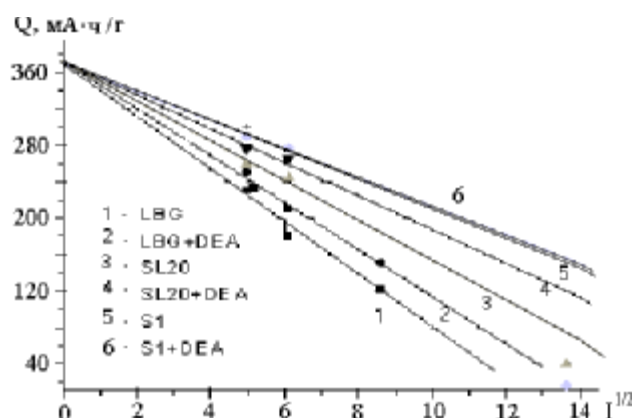


Рис. 4. Зависимость емкости от корня квадратного из удельного рабочего тока для разных типов анодных материалов производства фирмы Superior Graphite Co (США): 1, 3, 5 — исходные, 2, 4, 6 — модифицированные образцы марок LBG-73, SL-20 и S1 соответственно.

рованных материалов в зависимости от тока заряда-разряда. Результаты исследований разных марок графитов представлены на рис. 4.

Как следует из приведенных данных, выигрыш в емкости для модифицированных материалов тем больше, чем выше рабочий ток. При уменьшении тока эффект постепенно уменьшается и совсем исчезает при бесконечно медленном проведении процесса. Экстраполяция зависимостей рис. 4 на нулевой ток дает величину предельной емкости  $Q_0 \approx 372$  мА·ч/г, что практически соответствует теоретическому значению емкости графита ( $\text{LiC}_6$ ). Следовательно, положительный эффект от модифицирования графита продуктами пиролиза комплексов имеет не термодинамическую, а кинетическую природу.

Таким образом, положительный эффект модифицирования графита продуктами пиролиза комплексов имеет не термодинамическую, а исключительно кинетическую природу. Остатки комплексов выступают как катализаторы в электрохимической реакции интеркаляции лития. С практической точки зрения, модифицирование анодных материалов может быть рекомендовано для использования в аккумуляторах, которые предполагается эксплуатировать в жестких режимах при высоких скоростях разряда.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено ефект покращення електрохімічних характеристик графіту внаслідок модифікування його поверхні продуктами піролізу поліядерних комплексів  $\text{Co—Ni}$  з діетаноламіном. Встановлено, що цей ефект має кінетичну природу і практично не проявля-

ється при повільному розряді або заряді. Показано, що до складу каталітичних центрів на поверхні, окрім металів, входять і залишки лігандів, що утворюються після піролізу. Модифікований таким чином графіт може бути рекомендований для використання в якості анодного матеріалу для акумуляторів, що застосовуються для роботи при високих швидкостях розряду.

**SUMMARY.** Improvement of electrochemical behaviour of graphite materials by means of the surface modifying with pyrolyzed Co–Ni trinuclear complexes with diethanolamine has been studied. This effect was established to be of pure kinetic nature and disappear at low rates of charge and discharge. The catalytic centers on the surface were shown to include not only the metals but the fragments of ligands as well. Thus modified, the graphite material can be recommended for the use in the anodes of batteries intended for operation at higher rates conditions.

1. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. -М.: Наука, 1982.
2. Gupta S., Tryk D., Bae J. et al. // J. Appl. Electrochem. -1989. -19, № 1. -Р. 19.
3. Кублановский В.С., Пирский Ю.К. // Журн. прикл. химии. -2001. -27. -С. 1116.
4. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2003. -69. -С. 77.
5. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Вопросы химии и хим. технол. Спец. вып. Электрохимия. -1999. -№ 1. -С. 206.
6. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -1992. -58, № 12. -С. 1047.
7. Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Трачевский В.В. // Координац. химия. -2001. -27, № 1. -С. 57.
8. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. // Журн. неорганической химии. -1974. -19. -С. 2178.

9. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. // Там же. -1967. -12. -С. 2106.
10. Удовенко В.В., Танчик В.М. // Укр. хим. журн. -1972. -38. -С. 534.
11. Удовенко В.В., Степаненко О.Н., Ерошок В.Г. // Журн. неорган. химии. -1974. -19. -С. 2455.
12. Reiter L.G., Potaskalov V.A., Andriiko A.A. et al. NATO-CARWC (Carbon Advanced Research Workshop and Conf.) New carbon-based materials for electrochemical energy storage systems. -Argonne National Laboratory, Oct 19–24, 2003.
13. Андрійко О.О., Потаскалов В.А., Крюкова О.А. та ін. // Тези доп. XVI Укр. конф., з неорган. хімії. -Ужгород, вересень 2004. -ВПЦ “Київський університет”, 2004.
14. Андрійко А.А., Потаскалов В.А., Крюкова Е.А. та ін. // Электрохим. энергетика. -2005. -№ 3. -С. 37—42.

Национальный технический университет Украины  
 “Киевский политехнический институт”  
 Киевский национальный университет технологий и дизайна

Поступила 27.02.2006

УДК 541.135

**Ю.Г. Криштоп, В.В. Трофименко**

## **ЕМКОСТЬ ИЗОТРОПНОГО ПИРОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ ЦИНКА ИЗ ЦИНКАТНОГО РАСТВОРА**

Показано, что процесс заряжения изотропного пироуглеродного электрода в цинкатном растворе в области положительных потенциалов  $E$  относительно равновесного потенциала цинка  $E_p$  определяется адсорбционной псевдоемкостью, обусловленной восстановлением ионов цинка. Образование адатомов цинка не связано с их глубоким взаимодействием с пироуглеродом (эффект "underpotential deposition"), а вызвано катодной составляющей тока, реализующейся в интервале  $E > E_p$ . Термодинамически нестабильное состояние образующихся адатомов приводит к их окислению и снижению величин псевдоемкости по сравнению со значениями в растворе фона.

Углеродные материалы вследствие относительной инертности часто используются в качестве электродов при различных электрохимических исследованиях [1—3], в частности, процессов фазообразования [4]. Поверхность таких электродов содержит различные типы кислородсодержащих соединений углерода [1], которые проявляют электрохимическую активность в широкой области потенциалов, поэтому их емкость отличается от двойнослойной ( $C_{дв.с}$ ) и классифицируется как поляризационная ( $C_p$ ). В условиях образования зародышей металла на углеродных электродах значения  $C_p$ , помимо слагаемых  $C_{дв.с}$  и псевдоемкости  $C_{пс}$ , связанной с восстановлением кислородсодержащих соединений углерода и доноров протона, включают псевдоемкость  $C_{ад}$ , обусловленную накоплением адсорбированных атомов металла. Именно величина  $C_{ад}$  и ее зависимость от условий электролиза служит важным источником информации о стадии кристаллизации. Поэтому определение природы емкости электрода, реализующейся экспериментально, является принципиально необходимым этапом исследования фазообразования.

Подход к определению природы емкости рассмотрен на примере образования зародышей цинка на изотропном пироуглеродном электроде (плотность  $1.87 \text{ г/см}^3$ ) из цинкатного раствора. Доказательство определяющей роли адсорбционной псевдоемкости  $C_{ад}$  в этом процессе было получено сравнением гальваностатических кривых заряжения электрода в растворе щелочи (6 М NaOH) и цинкатном электролите (0.5 М ZnO, 6 М NaOH). В качестве рабочего электрода использовался торец запрессованного в тефлон пироуглеродного стержня (поверхность  $6.15 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ ). Перед измерениями электрод полировался на фетре, смоченном суспензией MgO (при увеличении в 1000 раз дефекты поверхности не наблюдались) и последовательно промывался концентрированной серной кислотой, водой и рабочим раствором. Использовались щелочь квалификации ос.ч. и цинкатный электролит, приготовленный растворением цинка чистотой 99.999 % с последующей очисткой предэлектролизом на платиновых электродах в течение суток. Измерения выполнены в атмосфере аргона при  $25^\circ\text{C}$ .

© Ю.Г. Криштоп, В.В. Трофименко, 2007

Импульсы тока  $i$  задавались от программатора ПР-8, соединенного с цепочкой гальваностатирующих сопротивлений. Кривые заряжения записывали с помощью цифрового осциллографа С9-8. Потенциодинамические зависимости получены с использованием программатора ПР-8, потенциостата ПИ-50-1.1 и двухкоординатного самописца ПДА-1 при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. Значения потенциалов  $E$  в связи со спецификой задачи приведены относительно потенциала цинка в исследуемом электролите ( $E_p = -1.25$  В относительно н.в.э.), который в цинкатном растворе является практически равновесным [5].

Характерные кривые заряжения пироуглеродного электрода в растворе щелочи и цинкатном электролите приведены на рис. 1. Кривая 1, полученная в растворе щелочи, отражает изменение дифференциальной поляризационной емкости пироуглерода  $C_{п1}$ , которая в интервале потенциалов от 0.75 до  $-0.20$  В ( $E_r = 0.75$  В — равновесный потенциал водородного электрода) определяется преимущественно адсорбцией водорода [1]. Для дальнейшего анализа особенно важными являются данные, относящиеся к области равновесного потенциала цинка, то есть значению  $E=0$ . При этом потенциале  $C_{п1}$  составляет 2900 мкФ/см<sup>2</sup>. Можно было ожидать, что в интервале потенциалов  $E>0$  значения  $C_{п1}$  будут определять кривую заряжения и в цинкатном растворе. Однако дифференциальные поляризационные емкости пироуглерода в присутствии ионов цинка  $C_{п2}$  противоречат такому предположению и оказываются в широком диапазоне потенциалов ниже величин  $C_{п1}$  (кривая 2) — при  $E=0$   $C_{п2}=870$

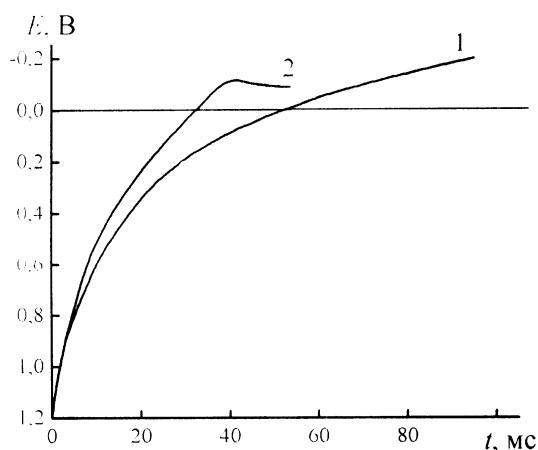


Рис. 1. Кривые заряжения на изотропном пироуглеродном электроде в растворах: 1 — 6 М NaOH; 2 — 0.5 М ZnO, 6 М NaOH.  $i = 19.3$  мА/см<sup>2</sup>.

мкФ/см<sup>2</sup>. Кривая заряжения в цинкатном растворе сохраняет монотонный характер при переходе равновесного потенциала и в области значений  $E<0$  отражает характерную форму гальваностатического транзientа потенциала в процессах фазообразования.

Установленный эффект снижения поляризационной емкости пироуглеродного электрода в цинкатном растворе мог быть следствием адсорбции ионов цинка. Однако высокий отрицательный заряд поверхности пироуглерода в области различия кривых транзientа потенциала ( $E<0.8$  В) исключает положительную адсорбцию преобладающих в растворе ионов  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  [6] (оценка заряда поверхности основана на данных работы [7], согласно которым в щелочной среде (рН 12) потенциал полного нулевого заряда углеродного электрода равен  $-0.05$  В относительно н.в.э.). Это заключение согласуется с приведенной в работе [8] оценкой величин отрицательного поверхностного избытка ионов  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  на отрицательно заряженной поверхности цинкового электрода.

На отрицательно заряженной поверхности могли бы адсорбироваться ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(OH)^+$  и  $Zn(OH)_2$ , которые также находятся в растворе, но вследствие очень низкой концентрации (суммарно для всех не более  $10^{-8}$  моль/л [6]) у этих частиц вряд ли есть преимущества в конкуренции за адсорбционные места с ионами  $Na^+$  (концентрация 6 моль/л). Другой путь снижения величин  $C_{п1}$  до значений  $C_{п2}$  в области  $E>0$  может быть следствием электрохимической активности ионов цинка, которая изменяет маршрут процесса заряжения пироуглеродного электрода. В фоновом растворе емкости  $C_{п1}$  определяются параллельными реакциями восстановления поверхностных кислородсодержащих соединений углерода и, преимущественно [1], доноров протона с токами обмена, не превышающими  $10^{-11}$  А/см<sup>2</sup> (величина рассчитана из соответствующей тафелевской зависимости). Появление в цинкатном растворе дополнительной параллельной стадии восстановления ионов цинка с током обмена порядка  $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> [5, 9] практически блокирует первые две реакции и процесс образования адатомов цинка становится определяющим  $C_{п2}$ . Как известно [4, 10], возможность восстановления ионов металла на чужеродных электродах при потенциалах положительнее термодинамически равновесного обычно связывается с условием "дофазового" образования субатомных слоев металла (underpotential deposition, UPD). Однако циклическая вольтамперо-

грамма (рис. 2) не отвечает предполагаемому эффектом UPD образованию адатомов цинка за счет выигрыша энергии их взаимодействия с пироуглеродом: на кривой десорбции фиксируется единственный пик тока окисления атомов цинка, принадлежащий фазе металла, возникшей в процессе образования и роста зародышей. Фрагменты вольтамперограмм, снятые в более чувствительном масштабе после накопления адатомов при  $E = -0.025$  В (рис. 3), подтверждают отсутствие ожидаемых в соответствии с механизмом UPD дополнительных пиков окисления субатомного слоя цинка. Следует заметить, что, согласно [2], реализация условий UPD образования адатомов цинка на пироуглероде должна быть маловероятным процессом вследствие близости работ выхода электронов из цинка и пироуглерода [11]. Приведенные

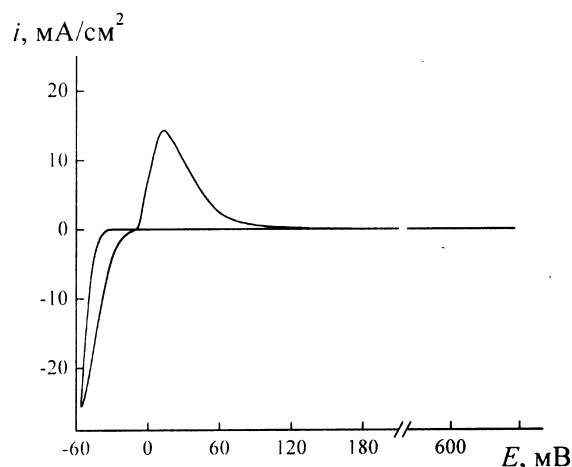


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма пироуглеродного электрода в растворе (0.5 М ZnO, 6 М NaOH).

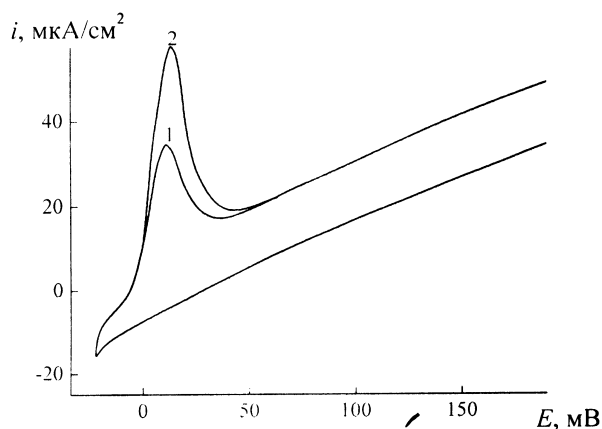


Рис. 3. Фрагменты циклических вольтамперограмм при времени накопления адатомов ( $E = -0.025$  В): 1 — 10; 2 — 20 с.

данные и результаты исследований фазообразования цинка на различных углеродных электродах в щелочных и кислых растворах [12—16] подтверждают это заключение.

Альтернативная причина образования адатомов цинка при значениях  $E > 0$  была исследована с позиций "двух энергетических состояний" [2]. Согласно [2], на чужеродном электроде должно происходить восстановление ионов металла при потенциалах положительнее термодинамически равновесного без выполнения условий UPD, так как определяющие этот процесс псевдоравновесные потенциалы являются функцией активности образующихся адатомов [17]. Действительно, на пироуглеродном электроде до включения тока не было восстановленной формы (атомов цинка), поэтому в момент включения импульса могла реализоваться только катодная составляющая тока восстановления ионов цинка, которая во времени по кинетическим причинам превалировала над возникающей анодной составляющей и определяла поляризационную емкость  $C_{п2}$ . Такое развитие процесса заряжения пироуглеродного электрода в течение импульса тока обуславливалось цепью последовательно чередующихся псевдоравновесных потенциалов, значения которых сдвигаются в область все более отрицательных величин вплоть до достижения термодинамически равновесного потенциала при  $E = 0$ . Восстановление ионов цинка экспериментально начинает проявляться с момента разветвления кривых транзиентов потенциала в фоновом и цинкатном растворах (рис. 1). Если бы такой процесс не происходил при  $E > 0$ , то в области потенциалов перехода кривой транзиента от анодных к катодным значениям наблюдалось бы нарушение экспериментально реализующейся монотонной зависимости производной  $dE/dt$  от  $t$ .

В отсутствие эффекта UPD образующиеся при  $E > 0$  атомы цинка, вероятнее всего, ионизируются, а освобождающиеся при этом электроны смещают потенциал электрода в область отрицательных значений, что и проявляется в снижении поляризационной емкости относительно значений в растворе фона. В отличие от этого, в фоновом растворе электроны связываются стабильными продуктами восстановления доноров протона и поверхностных соединений углерода. Несмотря на окисление адатомов цинка, при потенциалах  $E > 0$  природа поляризационной емкости  $C_{п2}$  и ее заряджение определяются именно реакцией восстановления ионов цинка. При потенциале  $E = 0$ , по видимому, достигается катодная защита адатомов

цинка. Принимая во внимание малые значения двойнослойной емкости изотропного пироуглерода в щелочных растворах (по данным [1],  $C_{\text{дв.с}}$  не превышает 10 мкФ/см<sup>2</sup>), можно с достаточной точностью считать  $C_{\text{п2}} = C_{\text{ад}}$  и использовать поляризационную емкость для определения концентрации адатомов, пересыщения и других характеристик образования зародышей. Следует также учитывать, что незначительные парциальные токи восстановления кислородсодержащих соединений углерода существенно влияют на адсорбционную емкость, число и активность центров фазообразования [4].

Исследование катодного процесса заряжения емкости пироуглеродного электрода в цинкатном растворе показало, что в случае отсутствия условий UPD должно происходить восстановление ионов металла при потенциалах положительнее равновесного, которое может обуславливать псевдоемкость чужеродного электрода. При этом термодинамически нестабильное состояние образующихся адатомов металла приводит к их окислению и снижению величины псевдоемкости относительно значений в растворе фона.

**РЕЗЮМЕ.** Показано, що процес зарядження ізотропного піровуглецевого електроду в цинкатному розчині в області додатних потенціалів  $E$  відносно рівноважного потенціалу цинку  $E_p$  визначається адсорбційною псевдоємністю, що обумовлено утворенням адатомів цинку. Утворення адатомів цинку не пов'язане з їх значною взаємодією з піровуглецем (ефект "underpotential deposition") і визначається катодною складовою струму, що реалізується в інтервалі  $E > E_p$ . Термодинамічно нестабільний стан утворених адатомів веде до їх окиснення та зменшення величини псевдоємності порівняно зі значенням у розчині фону.

**SUMMARY.** It has been shown that charging of a pyrolytic carbon electrode in a zincate solution in the region of positive potentials  $E$  vs. the zinc equilibrium potential  $E_e$  is determined by an adsorption pseudocapacitance

caused by zinc ion reduction. Formation of zinc adatoms is not due to their strong interaction with pyrolytic carbon (underpotential deposition) but is caused by a cathodic current constituent at  $E > E_e$ . A thermodynamically unstable state of the adatoms formed leads to their oxidation and decrease of pseudocapacitance values as compared to ones in a background electrolyte.

1. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.
2. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. -М.: Химия, 1982.
3. McCreery R.L., Cline K.K. // Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. -New York: Dekker, 1996. -P. 293—332.
4. Milchev A. Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth. -Boston: Kluwer, 2002.
5. Hendrikx J., van der Putten A., Visscher W., Barendrecht E. // Electrochim. Acta. -1984. -29, № 1. -P. 81—89.
6. Капитонов А.Г., Образцов В.Б., Пташник Г.А., Данилов Ф.И. // Электрохимия. -1990. -26, № 8. -С. 1031—1034.
7. Фрумкин А.Н., Коробанов А.А., Вилинская В.С., Буриштейн Р.Х. // Докл. АН СССР. -1976. -229, № 1. -С. 153—156.
8. Bockris J. O'M., Nagy Z., Damjanovich A. // J. Electrochem. Soc. -1972. -119, № 3. -P. 285—295.
9. Dirkse T.P., Hampson N.A. // Electrochim. Acta. -1972. -17, № 1. -P. 135—141.
10. Budevski V., Staikov G., Lorenz W.J. Electrochemical Phase Formation and Growth. -Weinheim: VCH, 1996.
11. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. -Киев: Наук. думка, 1981.
12. Despic A.R., Pavlovic M.G. // Electrochim. Acta. -1982. -27, № 11. -P. 1539—1549.
13. McBreen J., Gannon E. // J. Electrochem. Soc. -1983. -130, № 8. -P. 1667—1670.
14. Sonneveld P.J., Visscher W., Barendrecht E. // Electrochim. Acta. -1992. -37, № 7. -P. 1199—1205.
15. Trejo G., Ortega R., Meas Y. et al. // J. Electrochem. Soc. -1998. -145, № 12. -P. 4090—4097.
16. Alvarez A.E., Salinas D.R. // J. Electroanal. Chem. -2004. -566, № 2. -P. 393—400.
17. Брайнина Х.З., Кива Н.К., Белявская В.Б. // Электрохимия. -1965. -1, № 2. -С. 311—315.

Днепропетровский национальный университет

Поступила 19.04.2006

УДК 547.551.42 + 543.257.1

В.М. Брицун, В.О. Дорошук, Н.В. Богдан, В.М. Зайцев, М.О. Лозинський

## ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНОСТІ ТІОАМІДІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ АКТИВНУ МЕТИЛЕНОВУ ГРУПУ

Методом рН-метричного титрування в суміші ДМСО—H<sub>2</sub>O (1:1) і розрахунку за допомогою програми ACDLAB 4.0 були досліджені константи кислотності тіоамідів, що містять активну метиленову групу.

За останні десять років значно збільшилась кількість робіт, присвячених циклоконденсаціям тіоамідів [1]. Особливо велику увагу дослідників привертають тіоаміди оцтової кислоти, які містять у β-положенні електроноакцепторні групи — 3-оксо-3-R<sup>1</sup>-N-R<sup>2</sup>-пропантіоаміди [2—5], 2-арилсульфоніл-N-R-тіоацетаміди [6], N-R-2-ціантіоацетаміди [7]. Це пов'язано з тим, що такі тіоаміди мають 4 реакційних центри і є перспективними вихідними для синтезу різноманітних гетероциклів — тіопіран-4-онів [2—4], піперидин-2-тіонів [3, 4], тiazолідин-4,5-діонів [5], 1,3-тіазин-4-онів [3, 6], пірролів [7].

Реакційна здатність метиленової групи вищевказаних тіоамідів у реакціях з електрофільними реагентами залежить від її кислотності. Це пояснюється тим, що СН-кислоти у присутності основ генерують карбаніони [8], які є інтермедіатами багатьох реакцій. Тому дослідження констант дисоціації ( $K_a$ ) тіоамідів має не тільки теоретичний, а й практичний інтерес.

Як правило, в хімічній літературі для зручності наводяться показники констант дисоціації  $pK_a$  ( $pK_a = -\lg K_a$ ). Розмір значення  $pK_a$  дозволяє прогнозувати реакційну здатність амбідентних субстратів у реакціях з електрофільними реагентами, а також сприяє вирішенню проблем кето-єнол-єнтіольної таутомерії.

Разом з тим константи дисоціації тіоамідів досліджені недостатньо: в роботі [9] кислотні властивості тіоамідів вивчались спектрофотометричним методом, а в статтях [10—12] — потенціометричним титруванням в суміші ДМСО (етанол)—вода. Але  $pK_a$  тіоамідів, які містять активну метиленову групу, досліджувались

тільки в роботі [12] на прикладі однієї речовини — N-феніл-3-оксобутантіоаміду.

У зв'язку зі збільшенням кількості робіт, в яких як субстрати були використані тіоаміди з активною метиленовою групою [2—7], виникла потреба провести вимірювання  $pK_a$  ряду вищевказаних тіоамідів, що містять замісники різної природи як біля N-атома, так і біля метиленової групи.

За відомими методиками [13—19] нами було синтезовано ряд тіоамідів (I—XIII) і дослідже-

Т а б л и ц я 1

Показники констант кислотності ( $pK_a$ ) тіоамідів I—XIII, виміряні методом рН-метричного титрування

| Сполука | Структура                                     |                                                          | $pK_a$ , виміряні у середовищі ДМСО—H <sub>2</sub> O (1:1) | Константи Гаммета, $\sigma$ [20] |
|---------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------|
|         | R <sup>1</sup>                                | R <sup>2</sup>                                           |                                                            |                                  |
| I       | CH <sub>3</sub> C=O                           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                            | 8.28 ± 0.03 *                                              | 0.000                            |
| II      | CH <sub>3</sub> C=O                           | <i>n</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 7.04 ± 0.02                                                | 0.778                            |
| III     | CH <sub>3</sub> C=O                           | <i>m</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 7.74 ± 0.01                                                | 0.430                            |
| IV      | CH <sub>3</sub> C=O                           | <i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 7.78 ± 0.01                                                | 0.373                            |
| V       | CH <sub>3</sub> C=O                           | <i>n</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 8.13 ± 0.01                                                | 0.062                            |
| VI      | CH <sub>3</sub> C=O                           | <i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 8.53 ± 0.01                                                | -0.268                           |
| VII     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C=O             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                            | 7.25 ± 0.02                                                |                                  |
| VIII    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C=O             | CH <sub>3</sub>                                          | 8.49 ± 0.01                                                |                                  |
| IX      | <i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO  | CH <sub>3</sub>                                          | 8.04 ± 0.02                                                |                                  |
| X       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                            | 10.03 ± 0.04                                               |                                  |
| XI      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> | H                                                        | 11.56 ± 0.08                                               |                                  |
| XII     | N≡C                                           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                            | 8.95 ± 0.01                                                |                                  |
| XIII    | N≡C                                           | H                                                        | 9.46 ± 0.03                                                |                                  |

\*  $pK_a$  сполуки I в розчині ДМСО—H<sub>2</sub>O (9:1) 8.50 [12].

Т а б л и ц я 2

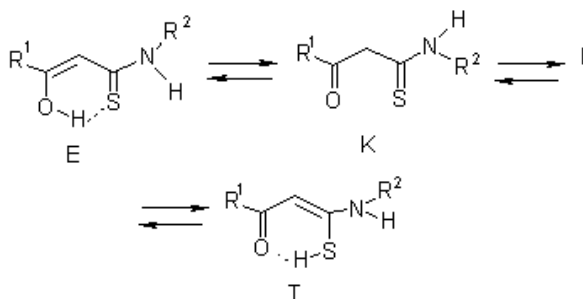
Показники констант кислотності ( $pK_a$ ) тіоамідів I—XII, розраховані по програмі ACDLAB 4.0 для водного середовища

| Сполука | Значення $pK_a$  |                     |                      |
|---------|------------------|---------------------|----------------------|
|         | Кето-форма (К) * | Енольна форма (Е) * | Енольна форма (Т) ** |
| I       | $10.63 \pm 0.7$  | $11.21 \pm 0.6$     | $7.58 \pm 0.3$       |
| II      | $9.23 \pm 0.6$   | $10.21 \pm 0.7$     | $8.17 \pm 0.3$       |
| III     | $9.97 \pm 0.7$   | $10.55 \pm 0.7$     | $8.25 \pm 0.3$       |
| IV      | $10.12 \pm 0.7$  | $10.70 \pm 0.7$     | $8.27 \pm 0.3$       |
| V       | $10.55 \pm 0.6$  | $11.13 \pm 0.7$     | $8.35 \pm 0.3$       |
| VI      | $10.63 \pm 0.7$  | $11.03 \pm 0.7$     | $8.36 \pm 0.3$       |
| VII     | $10.60 \pm 0.7$  | $10.95 \pm 0.6$     | $7.50 \pm 0.3$       |
| VIII    | $12.47 \pm 0.8$  | $12.82 \pm 0.7$     | $5.47 \pm 0.2$       |
| IX      | $12.35 \pm 0.7$  | $12.75 \pm 0.7$     | $5.28 \pm 0.3$       |
| X       | $10.14 \pm 0.7$  | —                   | $6.32 \pm 0.3$       |
| XI      | $12.24 \pm 0.7$  | —                   | $4.29 \pm 0.2$       |
| XII     | $10.09 \pm 0.6$  | —                   | $4.56 \pm 0.2$       |
| XIII    | $12.18 \pm 0.3$  | —                   | $4.88 \pm 0.3$       |

\* Рівновага типу  $NH = N^- + H^+$ ; \*\* типу  $SH = H^+ + S^-$ .

но константи їх дисоціації як одноосновних кислот. Кислотність отриманих сполук вивчалась рН-метричним титруванням у суміші ДМСО— $H_2O$  (1:1), а також розраховувалась за допомогою програми ACDLAB 4.0.

Результати експериментальних вимірювань і теоретичних розрахунків у вигляді  $pK_a$  наведені в табл. 1 і 2, а крива потенціометричного титрування розчину тіоаміду (I) зображена на рис. 1. У зв'язку з тим, що 3-оксипропантіоаміди (I—IX) можуть існувати в кетонній (К), енольній (Е) і, можливо, ентіольній формі (Т) [13], розрахунки за програмою ACDLAB 4.0 були проведені для різних типів дисоціації (табл. 2).



Експериментальні дані свідчать, що всі досліджені сполуки є слабкими кислотами ( $pK_a =$

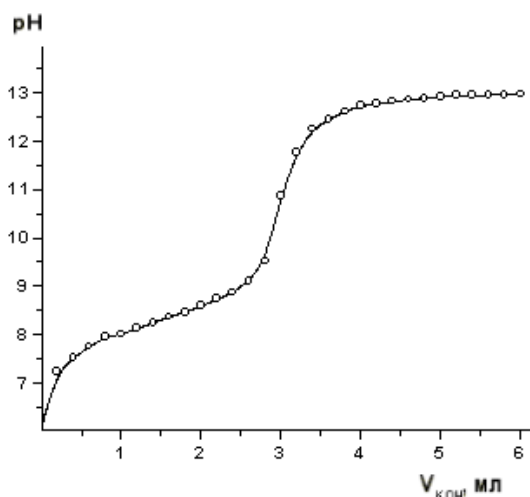


Рис. 1. Крива потенціометричного титрування тіоаміду (I) в середовищі ДМСО—вода (1:1) водним (0.033 н.) розчином КОН ( $V_0 = 10$  мл;  $C_1 = 0.01$  М).

7.04—11.56), які, в залежності від природи замісників біля C(2) і N-атомів, відрізняються між собою за силою приблизно в 50000 разів. Слід зазначити, що пропантіоаміди (I—IX), які мають в положенні 2 ацетильну або ароільну групу, є більш кислими, ніж тіоаміди (X—XIII), які містять в цьому ж положенні фенілсульфонільну або ціаногрупу ( $pK_a$  відповідно 7.04—8.53 і 8.95—11.56). Імовірно, підвищена кислотність тіоамідів (I—IX) пояснюється тим, що їх аніони можуть стабілізуватися за рахунок мезомерії (перерозподілу електронної густини між S, N і O-атомами).

Природа замісників біля N-атома також впливає на кислотність тіоамідів:  $pK_a$  тіоацетоаміду (XI) приблизно в 50 разів більша, ніж  $pK_a$  N-фенілтіоацетаміду (X) (відповідно 11.56 і 10.03).

Розрахунки за програмою ACDLAB 4.0 (табл. 2) показують, що з усіх варіантів депротонізації тіоамідів (I—XIII) найнижчими значеннями  $pK_a$  (тобто найбільшою кислотністю) характеризуються їх тіольна форма, а найбільшими значеннями — енольна форма. Найближчими результатами теоретичних розрахунків до експериментальних даних  $pK_a$  є значення кислотності меркапто-форм (I—XIII).

Якщо меркапто-форма є найкислішою з усіх таутомерних форм тіоамідів (I—IX), то тіолят-аніони, відповідно, є найменш основними з усіх можливих аніонів тіоамідів і повинні найлегше утворюватися і, відповідно, алкілюватися (ацилюватися). Це підтверджується експериментальними даними, наприклад [5]. Тому, ймовірно, параметри титрування тіоамідів (I—XIII) як однооснов-

них кислот стосуються переходу кетонної (єнольної) форми в тіюлят-аніон. З цим припущенням узгоджується також той факт, що кислотність амідів приблизно в 10—100 разів нижча, ніж кислотність однотипних за будовою тіюамідів [12].

На рис. 2 нами показана залежність  $pK_a$  тіюамідів (I—VI) від констант Гаммета ( $\sigma$ ). Графік показує, що ця залежність є лінійною, і дозволяє методом апроксимації визначати  $pK_a$  тіюамідів, які не титрувалися, але для яких відомі значення  $\sigma$ .

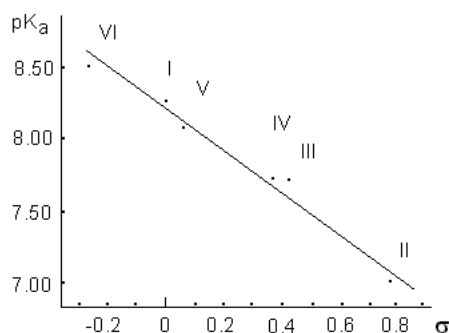


Рис. 2. Графік залежності  $pK_a$  тіюамідів I—VI від констант Гаммета ( $\sigma$ ).

Отримані нами експериментальні значення  $pK_a$  дозволяють зробити висновок, що кислотність метиленової групи є вирішальним фактором, який впливає на напрямок взаємодії тіюамідів (I—XIII) з такими 1,3-діелектрофілами, як 3-арил-2-пропеноїлхлориди [3, 4, 6]. При  $pK_a$  11.56 реакція взагалі не відбувається [6], при  $pK_a$  8.95—10.03 утворюються лише продукти взаємодії по S і N-атомам (1,3-тіазин-4-они) [6], і лише при  $pK_a$  7.04—8.49 тіюаміди (I—IX) циклоацилюються також по C-атому з утворенням похідних тіюпірану і піперидин-2-тіону [3, 4].

Таким чином, нами виміряні  $pK_a$  ряду 2-R-тіюацетамідів і показаний їх взаємозв'язок з константами Гаммета. Також встановлено, що розмір величини  $pK_a$  дозволяє оцінювати і передбачувати реакційну здатність активної метиленової групи вищевказаних тіюамідів при взаємодії з електрофільними реагентами.

Сpektри ЯМР  $^1H$  записані на приладі Varian-300 (робоча частота 300 МГц, внутрішній стандарт ТМС) в розчині ДМСО- $d_6$ . ІЧ-спектри зареєстровані на приладі UR-20 в таблетках КВг.

Тіюаміди (I—IX) синтезували за методикою [13], а тіюамід (XIII) — за прописом [14]. Температури плавлення, дані елементного аналізу і ЯМР  $^1H$ -та ІЧ-спектри сполук I, II, V, VII, VIII, XIII відповідають описаним в роботах [13, 14].

*N*-(*m*-Трифторметилфеніл)-3-оксобутантіюамід (III). Вихід 65 %, т.пл. 82—84 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3230, 3000, 1630, 1560, 1470, 1400, 1340, 1310. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\sigma$ , м.ч.): 2.01 с (3H,  $CH_3$ ), 5.75 с (1H,  $CH=$ ), 7.52—7.65 м (2H, *m*- $C_6H_4$ ), 8.06 д (1H, *m*- $C_6H_4$ ,  $J=7.8$  Гц), 8.38 с (1H, *m*- $C_6H_4$ ), 11.26 с (1H, NH), 14.18 с (1H, OH) (єнольна форма). К-форма: 2.24 с (3H,  $CH_3$ ), 4.02 с (2H,  $CH_2$ ), 7.52—7.65 м (2H, *m*- $C_6H_4$ ), 8.06 д (1H, *m*- $C_6H_4$ ,  $J=7.8$  Гц), 8.38 с (1H, *m*- $C_6H_4$ ), 11.92 с (1H, NH) (кетона форма). Співвідношення кето-єнольної форм 61:39.

Знайдено, %: С 50.82; Н 4.05; N 5.52.  $C_{11}H_{10}F_3NOS$ . Розраховано, %: С 50.57; Н 3.86; N 5.36.

*N*-(*m*-Хлорфеніл)-3-оксобутантіюамід (IV). Вихід 58 %, т.пл. 68—70 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3280, 3200, 3100, 1700, 1590, 1560, 1480, 1420, 1310. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\sigma$ , м.ч.): 1.99 с (3H,  $CH_3$ ), 5.72 с (1H,  $CH=$ ), 7.28 м (1H, *m*- $C_6H_4$ ), 7.41 м (1H, *m*- $C_6H_4$ ), 7.68 д (1H, *m*- $C_6H_4$ ,  $J=8.4$  Гц), 8.14 с (1H, *m*- $C_6H_4$ ), 11.13 с (1H, NH), 14.19 с (1H, OH) (єнольна форма). К-форма: 2.23 с (3H,  $CH_3$ ), 4.00 с (2H,  $CH_2$ ), 7.28 м (1H, *m*- $C_6H_4$ ), 7.41 м (1H, *m*- $C_6H_4$ ), 7.68 д (1H, *m*- $C_6H_4$ ,  $J=8.4$  Гц), 8.14 с (1H, *m*- $C_6H_4$ ), 11.80 с (1H, NH) (кетона форма). Співвідношення кето-єнольної форм 62:38.

Знайдено, %: С 52.61; Н 4.17; N 6.37.  $C_{10}H_{10}ClNOS$ . Розраховано, %: С 52.75; Н 4.43; N 6.15.

*N*-(*p*-Метоксифеніл)-3-оксобутантіюамід (VI). Вихід 67 %, т.пл. 60—62 °С (літ. 56—58 °С [15]). ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3320, 3000, 1630, 1450, 1400, 1370, 1320, 1300. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\sigma$ , м.ч.): 1.97 с (3H,  $CH_3$ ), 5.66 с (1H,  $CH=$ ), 6.92 д (2H, *p*- $C_6H_4$ ,  $J=9.0$  Гц), 7.40 д (2H, *p*- $C_6H_4$ ,  $J=9.0$  Гц), 10.92 с (1H, NH), 14.19 с (1H, OH) (єнольна форма). К-форма: 2.22 с (3H,  $CH_3$ ), 3.93 с (2H,  $CH_2$ ), 6.92 д (2H, *p*- $C_6H_4$ ,  $J=9.0$  Гц), 7.70 д (2H, *p*- $C_6H_4$ ,  $J=9.0$  Гц), 11.56 с (1H, NH) (кетона форма). Співвідношення кето-єнольної форм 67:33.

Знайдено, %: С 58.88; Н 6.04; N 6.51.  $C_{11}H_{13}NO_2S$ . Розраховано, %: С 59.17; Н 5.87; N 6.27.

*N*-Метил-3-(*n*-хлорфеніл)-3-окспропантіюамід (IX). Вихід 72 %, т.пл. 139—141 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3350, 1630, 1540, 1500, 1420, 1380, 1330. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\sigma$ , м.ч.): 2.99 д (3H,  $NHCH_3$ ,  $J=4.1$  Гц), 6.26 с (1H,  $CH=$ ), 7.51 д (2H, *n*- $C_6H_4$ ,  $J=8.7$  Гц), 7.71 д (2H, *n*- $C_6H_4$ ,  $J=8.7$  Гц), 9.85 с (1H, NH), 14.39 уш. с (1H, OH) (єнольна форма); 2.99 д (3H,  $NHCH_3$ ,  $J=4.1$  Гц), 4.34 с (2H,  $CH_2$ ), 7.55 д (2H, *n*- $C_6H_4$ ,  $J=8.4$  Гц), 7.97 д (2H, *n*- $C_6H_4$ ,  $J=8.4$  Гц), 10.27 с (1H, NH) (кетона форма). Співвідношення кето-єнольної форм 40:60.

Знайдено, %: С 52.92; Н 4.19; N 5.97.  $C_{10}H_{10}ClNOS$ . Розраховано, %: С 52.75; Н 4.43; N 6.15.

2-Фенілсульфоніл-*N*-фенілтіоацетамід (*X*) отримували за методикою [16]. Вихід 39 %, т.пл. 105—106 °C (літ. 125—126 °C [16]). ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3200, 3000, 1630, 1610, 1550, 1500, 1470, 1420, 1320, 1250, 1180. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\sigma$ , м.ч.): 4.77 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.23 м (1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.39 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.62—7.70 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.88 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 11.81 с (1H, NH).

Знайдено, %: C 57.56; H 4.65; N 4.99.  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_2$ . Розраховано, %: C 57.71; H 4.50; N 4.81.

2-(Фенілсульфоніл)тіоацетамід (*XI*) отримували за методикою [17]. Вихід 90 %, т.пл. 173—174 °C (літ. 170 °C [18]). ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3440, 3320, 3220, 1620, 1580, 1450, 1400, 1300, 1230, 1160. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\sigma$ , м.ч.): 4.53 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.62 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.76 м (1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.86 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J=8.4$  Гц), 9.33 с (1H, NH), 9.79 с (1H, NH).

Знайдено, %: C 44.87; H 4.40; N 6.80.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}_2$ . Розраховано, %: C 44.63; H 4.21; N 6.51.

*N*-Феніл-2-ціантіоацетамід (*XII*) отримували за методикою [19]. Вихід 54 %, т.пл. 105—107 °C (літ. 111 °C [18]). ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3300, 3100, 2900, 2280, 1600, 1550, 1500, 1410, 1390, 1290. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\sigma$ , м.ч.): 4.20 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.23 м (1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.41 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.79 д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J=7.9$  Гц), 11.89 с (1H, NH).

Знайдено, %: C 61.10; H 4.73; N 16.13.  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ . Розраховано, %: C 61.34; H 4.58; N 15.90.

Константи дисоціації сполук I—XIII були виміряні методом потенціометричного титрування розчином KOH (0.033 н.) у суміші ДМСО— $\text{H}_2\text{O}$  (1:1,  $C=0.01$  М) при 20 °C з подальшою обробкою кривих титрування за допомогою програми Hyperquad 2000. Теоретичні значення  $pK_a$  тіоамідів I—XIII у воді були розраховані за допомогою програми ACDLAB 4.0.

**РЕЗЮМЕ.** Методом рН-метричного титрування в суміші ДМСО— $\text{H}_2\text{O}$  (1:1) і розрахунок за допомогою програми ACDLAB 4.0 були досліджені константи кислотності ряду тіоамідів, що містять активну метиленову групу.

**SUMMARY.** The constants of the acidity of thioamides containing active methylene group were investigated by pH-metric titration and program ACDLAB4.0.

1. Jagodzinski T.S. // Chem. Rev. -2003. -**1**. -P. 197—213.
2. Gros L., Westerlich S., Wesolowska A., Jagodzinski T.S. // Химия гетероцикл. соединений. -2006. -**2**. -С. 201—204.
3. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. // Журн. орган. химии. -2005. -**41**. -С. 292—296.
4. Брицун В.М., Борисевич А.М., Пироженко В.В., Лозинский М.О. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 5. -С. 50—53.
5. Брицун В.Н., Борисевич А.Н., Самойленко Л.С. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. Хим. -2005. -**3**. -С. 757—760.
6. Брицун В.Н., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. // Химия гетероцикл. соединений. -2005. -**11**. -С. 1702—1704.
7. Adhikari R., Jones D., Liepa A.J., Mackay M.F. // Aust. J. Chem. -1999. -**52**. -S. 63—67; Chem. Abstr. -1999. -**130**. -252211d.
8. Сайкс П. Механизмы органических реакций. -М.: Химия, 1991.
9. Janssen M.J. Rec. Trav. Chim. -1962. -**81**. -S. 650—660.
10. Kjellin G., Sandstrom J. // Acta. Chem. Scand. -1973. -**27**. -P. 209—217.
11. Неплюев В.М., Кухарь В.П., Дубенко Р.Г. и др. // Журн. орган. химии. -1974. -**10**. -С. 765—769.
12. Walter W., Meyer H.W., Lehmann A. // Liebigs Ann. -1974. -**5**. -S. 765—770.
13. Брицун В.М., Борисевич А.М., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 8. -С. 111—116.
14. McCall M.A. // J. Org. Chem. -1962. -**27**. -P. 2433—2436.
15. Ludwig E., Uhlemann E. // Ztschr. fur. Chem. -1976. -**16**. -S. 452, 453.
16. Дубенко Р.Г., Усенко Ю.Н., Пелькис П.С. // Журн. орган. химии. -1968. -**4**. -С. 305—307.
17. Неплюев В.М., Лекарь М.Г., Дубенко Р.Г., Пелькис П.С. // Химия гетероцикл. соединений. -1974. -**12**. -С. 1626—1628.
18. Troger Y. // J. Pract. Chem. -1905. -**71**. -S. 201—204.
19. Грабенко А.Д., Пелькис П.С., Кулаева Л.Н. // Журн. орган. химии. -1962. -**32**. -С. 2248—2255.
20. Справочник химика. -М.;Л.: Химия, 1965. -Т. 3.

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

# РЕАКЦИЯ 1-АРИЛ-3-ХЛОРИЗОХИНОЛИН-4-КАРБАЛЬДЕГИДОВ С 2-(4-ОКСО-3,4-ДИГИДРО-2-ХИНАЗОЛИНИЛ)АЦЕТОНИТРИЛАМИ

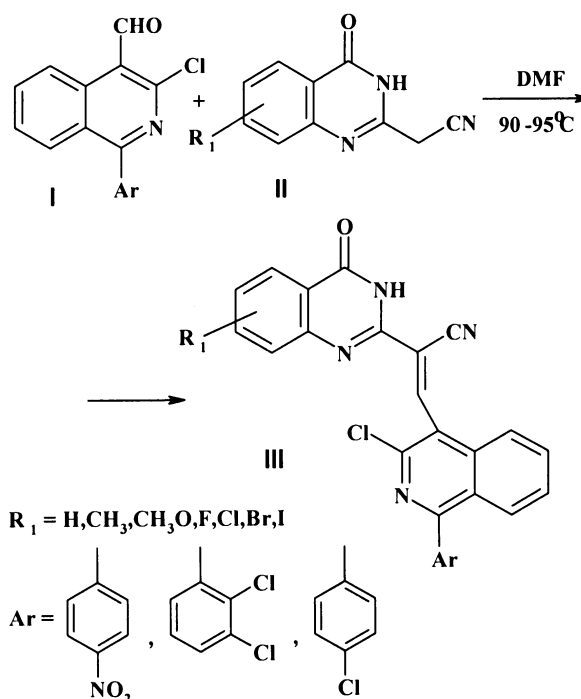
Изучено взаимодействие 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов с метиленактивными азагетарил-ацетонитрилами — 2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)ацетонитрилами. На первой стадии реакции получены 2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[1-арил-3-хлор-4-изохинолил]-2-пропенонитрилы. Установлено, что в результате внутримолекулярного нуклеофильного замещения атома хлора образуются 9-арил-2-оксо-2*H*-бензо-[5,6][1,8]нафтиридино-[1,2-*a*]-хиназолин-15-карбонитрилы — продукты конденсации по N(1)-положению хиназолонового ядра. Направление циклизации и структура продуктов доказаны с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также экспериментов по гомоядерной (COSY, NOESY-1D) и гетероядерной (HMQC, HMBC) корреляции.

Известно, что соединения, содержащие ядро изохинолина, обладают разнообразной биологической активностью, поэтому интерес к ним не угасает. В последние годы появились работы, посвященные синтезу 3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов и изучению свойств данных соединений [1, 2].

Ранее [3] нами было изучено взаимодействие 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов с бензимидазол-2-илацетонитрилами и установлено, что на первой стадии образуются продукты конденсации по типу реакции Кневенегеля, а дальнейшее внутримолекулярное нуклеофильное замещение хлора приводит к 14-арилбензо[*f*]бензо[4,5]-имидазо[1,2-*a*][1,8]нафтиридин-6-карбонитрилам. В данной работе изучено взаимодействие 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов (I) с 2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)ацетонитрилами (II), которые являются близкими структурными аналогами бензимидазол-2-илацетонитрилов, но имеют два неэквивалентных нуклеофильных центра — атомы азота N(1) и N(3) и, следовательно, возможно арилирование по любому из них. Во всех изученных нами ранее конденсациях 2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)ацетонитрилов с *орто*-галогенбензальдегидами [4, 5], 2-хлор-3-хинолинкарбальдегидами, 1-арил-3-метил-5-хлор-1*H*-пиразол-4-карбальдегидами [6] циклизация проходит по атому N(3) хиназолонового цикла.

Установлено, что, как и в случае с бензимидазол-2-илацетонитрилами [3], при нагревании 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидов I и 4-оксо-3,4-дигидрохиназолилацетонитрилов II в диметилформамиде на кипящей водяной бане в течение 2—4 ч образуются продукты конденсации по метиленовой группе — 2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)-3-[1-арил-3-хлор-4-изохинолил]-2-пропенонитрилы (III а–н). После окончания реакции (контроль по ТСХ), при охлаждении реакцион-

ной смеси, продукты III а–н осаждаются из диметилформамида в виде кристаллических высокоплавких соединений желто-оранжевого цвета, пригодных для дальнейших превращений без предварительной очистки:



III а:  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; III б:  $\text{R}_1 = 6\text{-CH}_3$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; III в:  $\text{R}_1 = 6,8\text{-(CH}_3)_2$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; III г:  $\text{R}_1 = 6,7\text{-(CH}_3\text{O)}_2$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; III д:  $\text{R}_1 = 6\text{-F}$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; III е:  $\text{R}_1 = 6\text{-Br}$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; III ж:  $\text{R}_1 = 6\text{-I}$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; III з:  $\text{R}_1 = 7\text{-Cl}$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; III и:  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_4$ ; III к:  $\text{R}_1 = 6\text{-CH}_3$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_4$ ; III л:  $\text{R}_1 = 6,7\text{-(CH}_3\text{O)}_2$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_4$ ; III м:  $\text{R}_1 = 6\text{-F}$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_4$ ; III н:  $\text{R}_1 = 6\text{-CH}_3$ ,  $\text{R} = 2,3\text{-(Cl)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ .

Структура соединений III а–н подтверждает-

ся наличием в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  характерных сигналов — синглета стирильного СН-протона при 8.80—8.88 м.д. и NH-протона хиразолонового ядра в области 12.88—13.2 м.д., а также соответствующими сигналами протонов хиразолонового и изохинолинового ядер. В ИК-спектрах наблюдаются валентные колебания нитрильной группы в области  $2230\text{ см}^{-1}$  и полоса поглощения NH-связи при  $3350\text{ см}^{-1}$ .

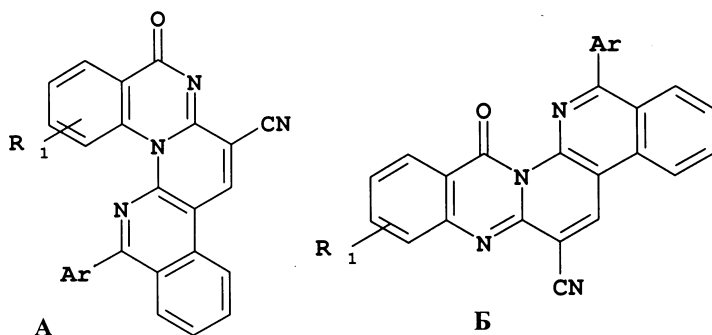
Мы предполагали, что при проведении реакции в жестких условиях — кипячение соединений III в диметилформамиде — приведет, по аналогии с бензимидазол-2-илацетонитрилами, к продуктам внутримолекулярного нуклеофильного замещения атома хлора [3]. Действительно, в процессе нагревания были получены продукты циклизации (соединения IV), которые значительно более высокоплавкие и трудно растворимые по сравнению с исходными соединениями III. Однако осуществить такое превращение удалось не для всех соединений III. С нашей точки зрения, решающим фактором для прохождения циклизации является наличие электроноакцепторной группы ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3$ , Cl) в арильном заместителе изохинолинового альдегида. В то же время необходимо отметить, что при взаимодействии 6-метил- и 6,7-диметоксихиназолил-2-ацетонитрилов с 1-(4-нитрофенил)-3-хлоризохинолон-4-карбальдегидом было зафиксировано (с помощью ТСХ) образование незначительного количества циклического продукта уже на первой стадии реакции.

Учитывая неэквивалентность двух нуклеофильных центров в хиразолоновом фрагменте молекулы N(1) и N(3), можно было ожидать образования одной из двух альтернативных структур А и Б. Естественно, мы ожидали, что и с 1-арил-

3-хлоризохинолин-4-карбальдегидами циклизация пройдет по аналогии с работами [4—6], то есть образуются соединения Б. Однако данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также эксперименты по гомоядерной (COSY, NOESY-1D) и гетероядерной (HMQC, HMBC) корреляции свидетельствуют об атаке по атому N(1) с образованием структуры А.

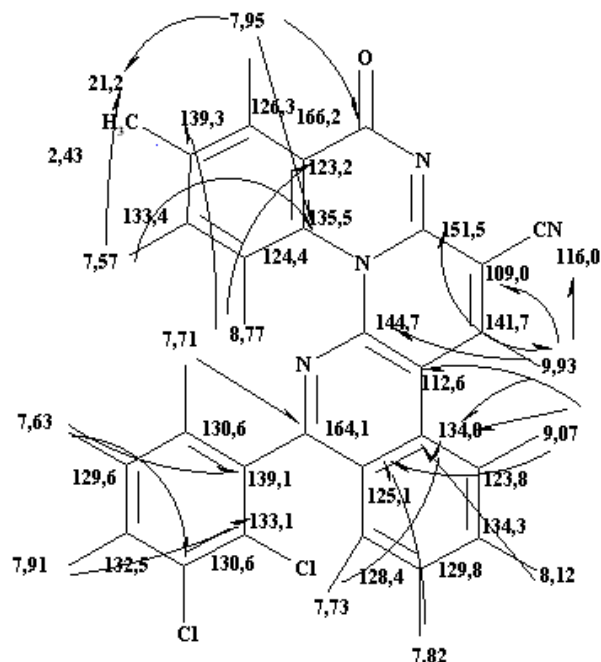
Структуры А и Б различаются тем, что в одной из них (А) находятся два сочлененных фрагмента, имеющих фенантреноподобное расположение ароматических колец, а в другой (Б) — только один такой фрагмент. Известно, что у фенатрена и его гетероциклических аналогов два протона оказываются весьма сближенными в пространстве. Их сближенность в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  проявляется в виде сильных слабopольных сдвигов данных сигналов. Ее можно выявить также и в экспериментах по гомоядерному эффекту Оверхаузера.

В случае наших соединений (IV д, IV ж) в аномально слабом поле имеются три сигнала с химическими сдвигами 9.89 и 9.93 м.д. (синглет), 9.04 и 9.07, 8.64 и 8.77 м.д. (дублеты). Наличие в аномально слабом поле третьего сигнала свидетельствует о присутствии в молекуле второго фенантреноподобного фрагмента, в котором протон 6-Н (структура А) сближен с неподеленной электронной парой атома азота N8, то есть о том, что молекула имеет строение А. Для доказательства этой гипотезы мы, помимо протонного спектра, измеряли спектр на ядрах  $^{13}\text{C}$ , а также провели эксперименты по гомоядерной (COSY, NOESY-1D) и гетероядерной (HMQC, HMBC) корреляции. С помощью спектра COSY удалось проанализировать имеющиеся в протонном спектре спиновые системы и сделать надежные отнесения протонных сигналов. В углеродном спектре (соединения IV ж) имеются 26 сигналов в области слабого поля и сигнал метильной группы при 21.2 м.д. Отнесение сигналов можно провести на основании гетероядерных корреляций. При этом протонированные атомы углерода надежно относятся на основании корреляций в спектре HMQC, где кросс-пики соответствуют наличию корреляций  $^1\text{H}$ — $^{13}\text{C}$  через одну связь. Сигналы четвертичных атомов азота удалось отнести на основании корреляций с протонами через 2—3 химические связи в спектре HMBC. Так, сигнал при 166.2 м.д. можно отнести к атому C2, поскольку для него имеется корреляция с протоном Н3.



IV а:  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{Ar}=4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; IV б:  $\text{R}_1=4,5(\text{CH}_3\text{O})_2$ ,  $\text{Ar}=4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ; IV в:  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{Ar}=4\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_4$ ; IV г:  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ,  $\text{Ar}=4\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_4$ ; IV д:  $\text{R}_1=4,5\text{-(CH}_3\text{O})_2$ ,  $\text{Ar}=4\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_4$ ; IV е:  $\text{R}_1=\text{Br}$ ,  $\text{Ar}=4\text{-(NO}_2\text{)C}_6\text{H}_4$ ; IV ж:  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ,  $\text{Ar}=2,3\text{-(Cl)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ; IV з:  $\text{R}_1=4,5(\text{CH}_3\text{O})_2$ ,  $\text{Ar}=4\text{-(CF}_3\text{)C}_6\text{H}_4$ .

Найденные отнесения сигналов в протонных и углеродных спектрах и важнейшие корреляции, послужившие основанием для отнесений, приведены в табл. 1 и на схеме:



Т а б л и ц а 1

## Отнесение сигналов в протонных и углеродных спектрах синтезированных соединений

| Сигнал<br>протонов<br>$\delta$ , м.д. | Химические сдвиги углеродных<br>сигналов, с которыми имеются<br>корреляции |                                  |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
|                                       | HMQC                                                                       | HMBC                             |
| 9.93                                  | 141.7                                                                      | 1515, 144.7, 116.0, 109.0, 134.0 |
| 9.07                                  | 123.8                                                                      | 134.0, 129.8, 125.1, 112.6       |
| 8.77                                  | 124.4                                                                      | 139.3, 135.5, 123.2              |
| 8.12                                  | 134.3                                                                      | 134.0, 128.4                     |
| 7.95                                  | 126.3                                                                      | 166.2, 21.2, 135.5, 133.4        |
| 7.91                                  | 132.5                                                                      | 133.1, 130.6                     |
| 7.82                                  | 129.8                                                                      | 125.1, 123.8                     |
| 7.73                                  | 128.4                                                                      | 134.3, 134                       |
| 7.71                                  | 130.6                                                                      | 161.4, 132.5, 130.6              |
| 7.63                                  | 129.8                                                                      | 133.1, 130.6, 139.1              |
| 7.57                                  | 133.4                                                                      | 21.2, 135.5, 126.3               |
| 2.43                                  | 21.2                                                                       | 139.3, 133.4, 126.3              |

дихлорфенильного заместителя, что доказывает наличие в молекуле двух фенантреноподобных фрагментов.

Таким образом, впервые получены продукты циклизации по N(1) атому азота хиназолонового ядра 2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)ацетонитрилов при взаимодействии с 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегидами.

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводился методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ—метанол (9:1). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  измерены на спектрометре MERCURY-400 с рабочей частотой для протонов 400 МГц, а для углерода — 100 МГц, в ДМСО- $D_6$ , внутренний стандарт ТМС. Эксперименты по ЯЭО выполнены по методике 1D NOESY со временем смешивания 500 мс. Спектры НМРС получены для 128 инкрементов по 32 скана на инкремент со спектральным диапазоном для протонов 4, а для углерода — 21 кГц. Время смешивания соответствовало  $^1J_{\text{CH}}=140$  Гц. Спектры НМВС получены для 400 инкрементов по 32 скана на инкремент со спектральным диапазоном для протонов 4, а для углерода — 21 кГц. Время смешивания соответствовало  $^{2-3}J_{\text{CH}}=8$  Гц. ИК-спектры записаны на приборе SP 3-300 Pye Unicam. Температуры плавления измерены на малогабаритном нагревательном столе Боззиуса с наблюдательным устройством РНМК 05 фирмы VEB Analytik. Данные

Т а б л и ц а 2

## 2-(4-Оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[1-арил-3-хлор-4-изохинолил]-2-пропенонитрилы III

| Соединение                                                                                                          | Брутто-формула                                              | Найдено<br>вычислено, % |                       | Выход,<br>% | Спектр ЯМР $^1\text{H}$ (ДМСО- $d_6$ ), $\delta$ ,<br>м.д., (КССВ, J, Гц), наиболее<br>характерные сигналы                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                     |                                                             | N                       | Cl                    |             |                                                                                                                                                 |
| 2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III а)                | $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$   | $\frac{12.0}{11.94}$    | $\frac{15.21}{15.11}$ | 76          | Область 7.57–8.22 (12H, м, аромат. протоны), 8.86 (1H, с, =C–H), 13.02 (1H, с, N–H)                                                             |
| 2-(6-метил-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III б)        | $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$   | $\frac{11.63}{11.59}$   | $\frac{14.69}{14.67}$ | 77          | 2.55 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), область 7.61–8.19 (11H, м, аромат. протоны), 8.83 (1H, с, =C–H), 12.93 (1H, с, N–H)                               |
| 2-(6,8-диметил-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III в)    | $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$   | $\frac{11.29}{11.22}$   | $\frac{14.30}{14.26}$ | 77          | 2.54 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 2.62 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), область 7.51–8.19 (10H, м, аромат. протоны), 8.83 (1H, с, =C–H), 12.88 (1H, с, N–H) |
| 2-(6,7-диметокси-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III г)  | $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$ | $\frac{10.62}{10.58}$   | $\frac{13.37}{13.39}$ | 80          | 3.97 (6H, с, $(\text{OCH}_3)_2$ ), область 7.22–8.16 (10H, м, аромат. протоны), 8.80 (1H, с, =C–H), 12.88 (1H, с, N–H)                          |
| 2-(6-фтор-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III д)         | $\text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{FN}_4\text{O}$  | $\frac{11.52}{11.50}$   | $\frac{14.52}{14.55}$ | 78          | Область 7.60–7.93 (11H, м, аромат. протоны), 8.84 (1H, с, =C–H), 13.13 (1H, с, N–H)                                                             |
| 2-(6-бром-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III е)         | $\text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{BrN}_4\text{O}$ | $\frac{10.20}{10.22}$   | —                     | 80          | Область 7.60–8.29 (11H, м, аромат. протоны), 8.86 (1H, с, =C–H), 13.20 (1H, с, N–H)                                                             |
| 2-(6-иодо-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III ж)         | $\text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{IN}_4\text{O}$  | $\frac{9.38}{9.41}$     | —                     | 75          | Область 7.57–8.18 (11H, м, аромат. протоны), 8.86 (1H, с, =C–H), 13.19 (1H, с, N–H)                                                             |
| 2-(7-хлор-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[3-хлор-1-(4-хлорфенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III з)         | $\text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}$   | $\frac{11.10}{11.12}$   | $\frac{21.13}{21.11}$ | 75          | Область 7.55–8.20 (11H, м, аромат. протоны), 8.87 (1H, с, =C–H), 13.18 (1H, с, N–H)                                                             |
| 2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[3-хлор-1-(4-нитрофенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III и)               | $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{ClN}_5\text{O}_3$          | $\frac{14.59}{14.59}$   | $\frac{7.41}{7.39}$   | 85          | Область 7.58–8.48 (12H, м, аромат. протоны), 8.88 (1H, с, =C–H), 13.05 (1H, с, N–H)                                                             |
| 2-(6-метил-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[3-хлор-1-(4-нитрофенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III к)       | $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{ClN}_5\text{O}_3$          | $\frac{14.19}{14.18}$   | $\frac{7.16}{7.18}$   | 83          | 2.54 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), область 7.68–8.46 (11H, м, аромат. протоны), 8.84 (1H, с, =C–H), 12.94 (1H, с, N–H)                               |
| 2-(6,7-диметокси-4-оксо-3,4-дигидро-2-хиназолинил)-3-[3-хлор-1-(4-нитрофенил)-4-изохинолил]-2-пропенонитрил (III л) | $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{ClN}_5\text{O}_3$          | $\frac{13.0}{12.97}$    | $\frac{6.55}{6.57}$   | 85          | 3.96 (6H, с, $(\text{OCH}_3)_2$ ), область 7.20–8.46 (10H, м, аромат. протоны), 8.82 (1H, с, =C–H), 12.9 (1H, с, N–H)                           |

Т а б л и ц а 3

9-Арил-2-оксо-2*H*-бензо[5,6][1,8]нафтиридино-[1,2-*a*]-хиназолин-15-карбонитрилы IV

| Соединение                                                                                                                | Брутто-формула                                                   | Найдено<br>вычислено, % |                       | Выход,<br>% | Спектр ЯМР <sup>1</sup> H (DMSO- <i>D</i> <sub>6</sub> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D), δ, м.д., (КССВ, <i>J</i> , Гц), наиболее характерные сигналы                                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                           |                                                                  | N                       | Cl                    |             |                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 2-оксо-2 <i>H</i> -бензо[5,6][1,8]нафтиридино[1,2- <i>a</i> ]хиназолин-9-(4-хлорофенил)-15-карбонитрил (IV а)             | C <sub>26</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O               | $\frac{12.93}{12.94}$   | $\frac{8.21}{8.19}$   | 65          | Область 7.63—8.26 (10H, м, аромат. протоны), 8.93 (1H, д, <i>J</i> =8.8 Гц, 6-H), 9.01 (1H, д, <i>J</i> =8.8 Гц, 13-H), 9.9 (1H, с, 14-H), в DMSO- <i>D</i> <sub>6</sub>                                                                           |
| 4,5-диметокси-2-оксо-2 <i>H</i> -бензо[5,6][1,8]нафтиридино[1,2- <i>a</i> ]хинолин-9-(4-хлорфенил)-15-карбонитрил (IV б)  | C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>  | $\frac{11.38}{11.37}$   | $\frac{7.21}{7.19}$   | 73          | 3.75 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4.27 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), область 8.22–8.65 (7H, м, аромат. протоны), 8.14 (1H, с, 3-H), 9.02 (1H, д, <i>J</i> =8.0 Гц, 13-H), 9.62 (1H, с, 6-H), 10.17 (1H, с, 14-H), в CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D |
| 9-(4-нитрофенил)-2-оксо-2 <i>H</i> -бензо[5,6][1,8]нафтиридино[1,2- <i>a</i> ]хинолин-15-карбонитрил (IV в)               | C <sub>26</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>    | $\frac{15.77}{15.79}$   | —                     | 62          | Область 7.72–8.48 (10H, м, аромат. протоны), 8.95 (1H, д, <i>J</i> =8.8 Гц, 6-H), 9.06 (1H, д, <i>J</i> =8.8 Гц, 13-H), 9.94 (1H, с, 14-H), в DMSO- <i>D</i> <sub>6</sub>                                                                          |
| 4-метил-9-(4-нитрофенил)-2-оксо-2 <i>H</i> -бензо[5,6][1,8]нафтиридино[1,2- <i>a</i> ]хинолин-15-карбонитрил (IV г)       | C <sub>27</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>    | $\frac{15.32}{15.31}$   | —                     | 60          | 2.57 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), область 7.53–8.11 (8H, м, аромат. протоны), 7.98 (1H, с, 3-H), 8.92 (1H, д, <i>J</i> =8.8 Гц, 6-H), 9.05 (1H, д, <i>J</i> =8.8 Гц, 13-H), 9.93 (1H, с, 14-H), в DMSO- <i>D</i> <sub>6</sub>                        |
| 4,5-диметокси-9-(4-нитрофенил)-2-оксо-2 <i>H</i> -бензо[5,6][1,8]нафтиридино[1,2- <i>a</i> ]хинолин-15-карбонитрил (IV д) | C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub>    | $\frac{13.93}{13.91}$   | —                     | 75          | 3.75 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4.26 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 8.14 (1H, с, 3-H), область 8.21–8.69 (7H, м, аромат. протоны), 9.52 (1H, с, 6-H), 9.09 (1H, д, <i>J</i> =8.8 Гц, 13-H), 10.23 (1H, с, 14-H), в CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D |
| 4-бromo-9-(4-нитрофенил)-2-оксо-2 <i>H</i> -бензо[5,6][1,8]нафтиридино[1,2- <i>a</i> ]хинолин-15-карбонитрил (IV е)       | C <sub>26</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>5</sub> O <sub>3</sub>  | $\frac{13.39}{13.41}$   | —                     | 69          | Область 8.23–8.66 (8H, м, аромат. протоны), 8.85 (1H, с, 3-H), 9.37 (1H, д, <i>J</i> =10.0 Гц, 6-H), 9.09 (1H, д, <i>J</i> =8.8 Гц, 13-H), 10.30 (1H, с, 14-H), в CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>                                                  |
| 4-метил-9-(2,3-дихлорметил)-2-оксо-2 <i>H</i> -бензо[5,6][1,8]нафтиридино[1,2- <i>a</i> ]хинолин-15-карбонитрил (IV ж)    | C <sub>27</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O | $\frac{11.63}{11.64}$   | $\frac{14.71}{14.73}$ | 71          | 2.43 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), область 7.57–8.12 (8H, м, аромат. протоны), 7.95 (1H, с, 3-H), 8.77 (1H, д, <i>J</i> =8.8 Гц, 6-H), 9.07 (1H, д, <i>J</i> =8.8 Гц, 13-H), 9.93 (1H, с, 14-H), в DMSO- <i>D</i> <sub>6</sub>                        |

анализа полученных соединений приведены в табл. 2, 3.

2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хинолинил)-3-[1-арил-3-хлор-4-изохинолил]-2-пропенонитрилы III. К раствору 5 ммоль 2-(4-оксо-3,4-дигидро-2-хинолинил)ацетонитрила II в диметилформамиде добавляли 5 ммоль 1-арил-3-хлоризохинолин-4-карбальдегида I и нагревали на кипящей водяной бане (2—4 ч), контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили.

9-арил-2-оксо-2*H*-бензо[5,6][1,8]нафтиридино-[1,2-*a*]хинолин-6-карбонитрилы IV. 3 Ммоль соединения III в 5 мл диметилформамида кипятили в течение 3—5 ч, хроматографически контролируя полноту прохождения реакции. Реакционную смесь охлаждали, отфильтровывали осадок, промывали ацетоном, сушили. Кристаллизовали из ДМФА.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію 1-арил-3-хлорізохінолін-4-карбальдегідів з метиленактивними азаета-

рилацетонітрилами — 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилами. На першій стадії реакції отримано 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-3-[1-арил-3-хлоро-4-ізохіноліл]-2-пропенонітрили. Встановлено, що внаслідок внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення атома хлору утворюються 9-арил-2-оксо-2*H*-бензо[5,6]-[1,8]нафтиридино[1,2-*a*]-хіназолін-15-карбонітрили — продукти конденсації по N(1)-положенню хіназолінового ядра. Напрямок циклізації та структуру продуктів доведено за допомогою спектроскопії ЯМР  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$ , а також експериментів з гомоядерної (COSY, NOESY-1D) та гетероядерної (HMQC, HMB) кореляції.

**SUMMARY.** The interaction of 1-aryl-3-chloroisoquinoline-4-carbaldehydes with methylene active azahetarylacetonitriles — 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)acetonitriles was studied. It was shown that at the first stage of reaction 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)-3-[1-aryl-3-chloro-4-isoquinolyl]-2-propenenitriles are formed. It was detected that 9-aryl-2-oxo-2*H*-benzo[5,6][1,8]naphthyridino[1,2-*a*]quinazoline-15-carbonitriles are products of con-

densation on N(1) site of quinazoline nuclear as a result of intermolecular nucleophilic substitution of chlorine atom. The direction of cyclization and the structure of the products were confirmed by NMR  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  methods and also with the help of homonuclear (COSY, NOESY-1D) and heteronuclear (HMQC, HMBC) correlation.

1. Bartmann W., Konz E., Ruger W. // Synthesis. -1988. -P. 680—683.
2. Bartmann W., Konz E., Ruger W. // Heterocycles. -1989. -29, № 4. -P. 707—718.
3. Воловченко Т.А., Тарасов А.В., Воловченко Ю.М. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 8. -С. 108—110.
4. Хилія О.В., Воловченко Т.А., Туров А.В., Воловченко Ю.М. // Там же. -2003. -69, № 7. -С. 55—60.
5. Хилія О.В., Воловченко Т.А., Туров А.В., Воловченко Ю.М. // Химия гетероцикл. соединений. -2004. -№ 8. -С. 1226—1232.
6. Хилія О.В., Воловченко Т.А., Воловченко Ю.М. // Химия гетероцикл. соединений. -2006. -№ 10. -С. 1520—1534.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 24.02.2006

УДК 547.512:543.42:541.67

**О.А. Горкуненко, А.Н. Вдовиченко, Л.М. Капкан**

## **ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЯМР $^1\text{H}$ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОПРОПАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ**

Методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии изучен ряд напряженных полициклических углеводородов, содержащих циклопропановый фрагмент. На основании проведенного анализа химических сдвигов сделаны выводы о взаимном пространственном расположении структурных фрагментов в молекулах трициклических углеводородов. Установлена структура моноаддукта эндодидициклопентадиена и дихлоркарбена как продукта транс-присоединения по двойной связи пятичленного цикла.

Полициклические углеводороды, в состав которых входят малые циклы, имеют высокую энтропию образования за счет стерического напряжения в молекуле. В ряде случаев такие соединения достаточно стабильны, что делает их перспективными компонентами реактивных топлив. Хотя методы синтеза полициклических углеводородов, содержащих малые циклы, отработаны на многих примерах, актуальным остается вопрос взаимосвязи пространственного строения обсуждаемых соединений и изменения их физических свойств. Так, для достаточно сложных три- и тетрациклических углеводородов именно пространственная структура определяет комплекс физических свойств, таких как теплота сгорания [1], плот-

ность, температуры кипения и кристаллизации.

Целью данной работы было установление взаимосвязи между химическими сдвигами (х.с.) ЯМР  $^1\text{H}$  и пространственным строением ряда трициклических углеводородов, а также использование полученных закономерностей для определения структуры моноаддукта эндодидициклопентадиена и дихлоркарбена.

Известно, что аномальное экранирование протонов в трехчленных циклах приводит к тому, что сигналы протонов циклопропанового фрагмента в ЯМР-спектрах расположены в значительно более сильном поле, чем в случае других циклических углеводородов. Дополнительный вклад эффектов анизотропного магнитного экранирования

© О.А. Горкуненко, А.Н. Вдовиченко, Л.М. Капкан, 2007

связями других циклических фрагментов молекул приводит к смещению сигнала эндометиленового протона циклопропанового фрагмента в очень сильное поле, вплоть до отрицательных значений х.с. Характерная форма мультиплетов метиленовых протонов циклопропанового фрагмента обусловлена константами спин-спинового взаимодействия  $^2J \sim 4$  Гц,  $^3J \sim 4$  Гц для эндо- и 8 Гц — для экзопротона, которые остаются практически неизменными для соединений всего ряда и обеспечивают надежное отнесение этих сигналов.

Пространственное строение рассмотренных трициклических производных цикlopentadiена, 1,4-циклогексадиена, а также углеводородов, в основе которых имеется пинановый или карановый фрагмент, может быть однозначно определено по данным их ЯМР  $^1H$  спектров. В частности, для трицикло[4,1,0, $^{2,4}$ ]гептана, трицикло[5,1,0, $^{3,5}$ ]октана и их тетрахлорпроизводных (схема 1, соединения 2, 4, 8, 9) протоны метиленовых групп пятичленного и шестичленного циклов эквивалентны, что свидетельствует об их одинаковом магнитном окружении. Отсутствие заметного эффекта ван-дер-ваальсовых взаимодействий эндоме-

тиленового протона циклопропанового фрагмента (схема 1, соединения 2, 3, 9) с другими группами также является доказательством транс-расположения циклопропановых фрагментов относительно друг друга.

Пространственные взаимодействия между эндометиленовым протоном циклопропанового фрагмента и эндопротоном при атоме С-7 в молекуле 2,6,6-триметил-*транс*-трицикло[4,1,0, $^{4,6}$ ]октана (11) вызывают снижение сферической симметрии электронного распределения вокруг рассматриваемых атомов, что сопровождается увеличением парамагнитного вклада в константу экранирования. Для данного соединения сигнал эндометиленового протона циклопропанового фрагмента смещается в слабое поле и характеризуется х.с. в 0.75 м.д. вместо ожидаемого значения, близкого к 0. Это подтверждает выводы о транс-расположении циклопропанового и диметилметиленового фрагмента соединений 10—13 (схема 1), сделанные в работах [2, 3]. Рассмотренный эффект не проявляется в случае 1,4,4-триметил-трицикло[5,1,0, $^{3,5}$ ]октана (13), в котором отсутствует пространственное взаимодействие эндометиленового

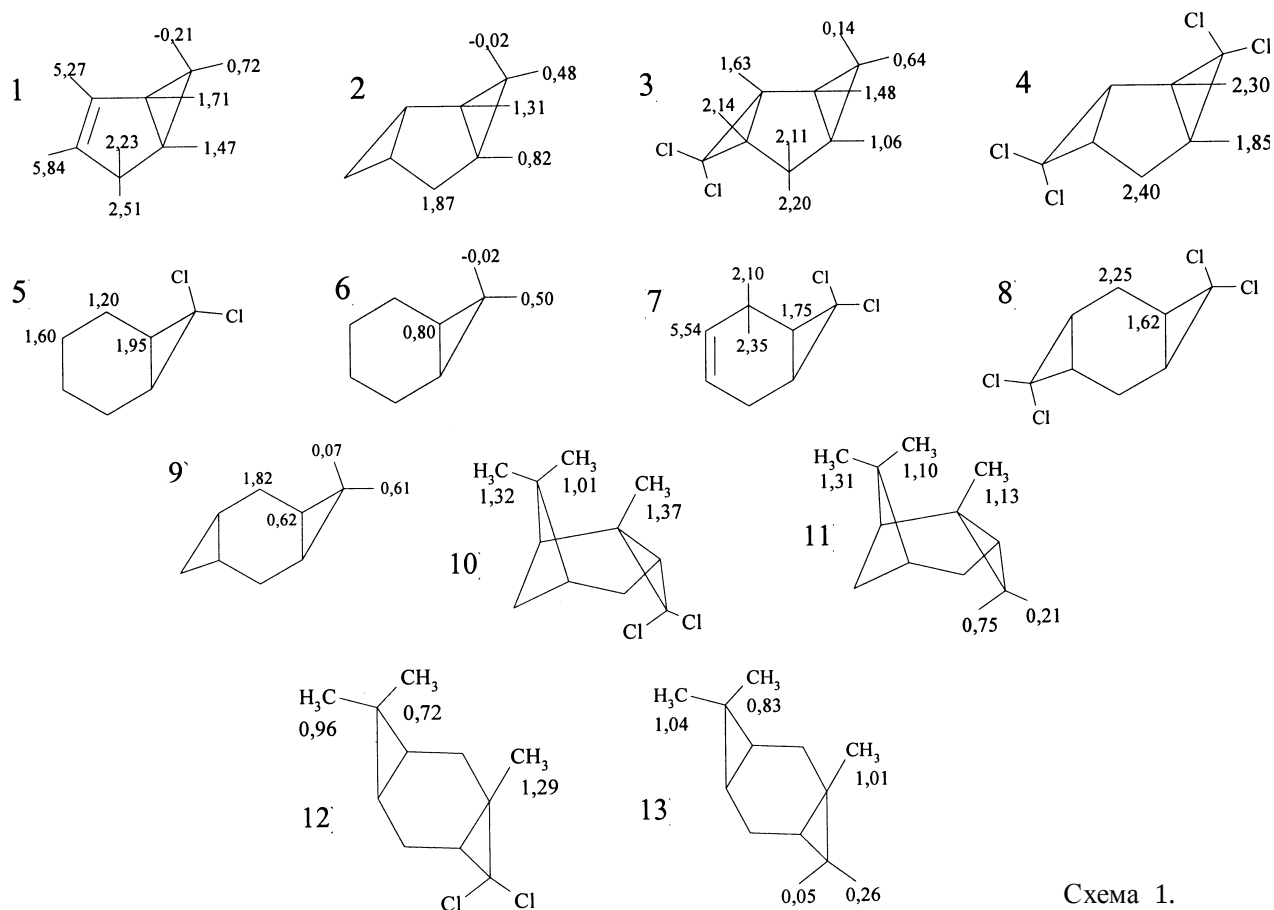


Схема 1.

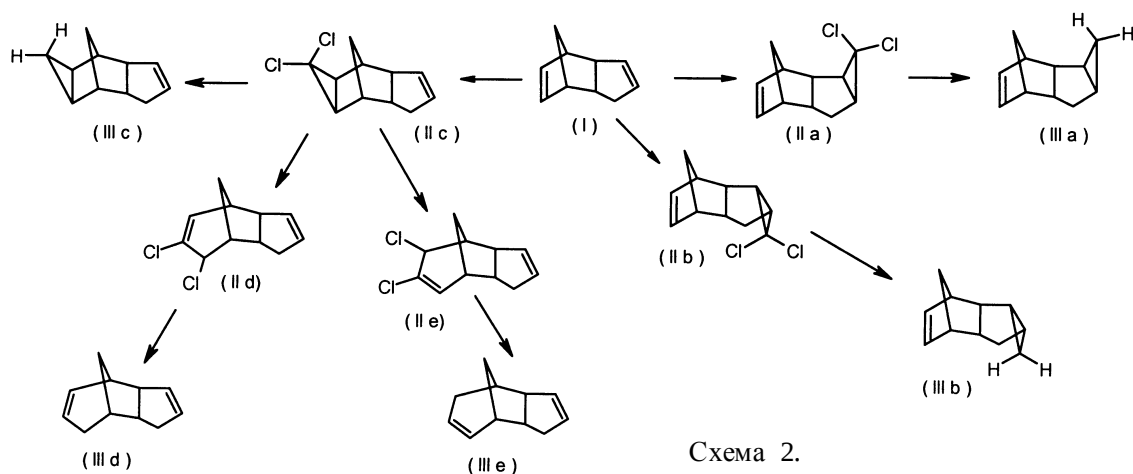


Схема 2.

протона с другими группами.

Рассмотренные выше особенности спектральных характеристик углеводородов, содержащих малые циклы, были использованы нами для установления структуры моноаддукта эндодициклопентадиена и дихлоркарбена. При присоединении дихлоркарбена, генерированного в условиях межфазного катализа, к дициклопентадиену (I) наблюдалось образование моноаддукта только по одной из двух двойных связей (схема 2). При присоединении дихлоркарбена по двойной связи норборненового фрагмента возможно протекание реакции изомеризации, сопровождающейся раскрытием циклопропанового кольца и расширением цикла (II d и II e). Подобная изомеризация может протекать как при нагревании, так и самопроизвольно, в условиях реакции присоединения дихлоркарбена [4]. Восстановление продукта реакции I с дихлоркарбеном натрием в жидком аммиаке приводит к появлению в ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре продукта III двух сильнополюсных мультиплетов (0.38 и -0.33 м.д.), отвечающих метиленовой группе циклопропанового кольца, что свидетельствует об отсутствии реакции, приводящей к структурам II d и II e, а следовательно, — к III d и III e.

Наибольшую чувствительность х.с. к проведенным структурным изменениям следует ожидать для протонов групп, расположенных в непосредственной близости от преобразуемого фрагмента. В соединении I и его производных II и III х.с. протонов метиленового мостика в норборненом фрагменте малочувствительны к изменению структуры молекулы (таблица). Так, разница х.с. ( $\Delta\delta$ ) протонов мостика (таблица, протоны при C-10) в норборненом фрагменте I и его производных II и III отличаются незначительно и составляют 0.21 (I), 0.15 (II) и 0.18 м.д. (III). В случае метиленовых протонов пятичленного цикла

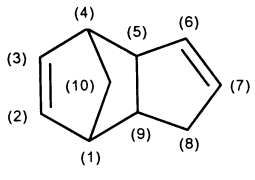
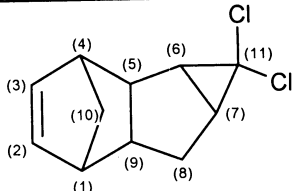
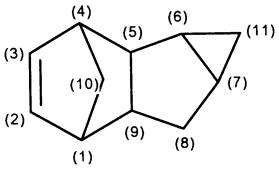
(таблица, протоны при C-8) величина  $\Delta\delta$  изменяется в большем диапазоне, от 0.56 (I) до 0.28 (II) и 0.18 м.д. (III), что качественно может свидетельствовать о присоединении дихлоркарбена по двойной связи пятичленного цикла. Отсутствие слабopольного вклада в константу экранирования эндометиленового протона циклопропанового фрагмента (протон при C-11), характерного для трицикло[3,2,1,0<sup>2,4</sup>]окт-6-ена и тетрацикло[3,3,1,0<sup>2,4</sup>,0<sup>6,8</sup>]нонана [5], является достаточным основанием для отнесения соединения III к структурам III a или III b.

Рассмотрим величины  $\Delta\delta$ , наблюдаемые для метиленовых протонов пятичленного цикла. Для этих протонов величина  $\Delta\delta$  обусловлена только вкладом анизотропного магнитного экранирования соседними связями и группами. В случае соединения I эндометиленовый протон при C-8 в значительной степени экранирован связями норборненового фрагмента. Снижение величины  $\Delta\delta$ , наблюдающееся при введении циклопропанового фрагмента, в соединениях II и III мы связываем с увеличением экранирования экзометиленового протона за счет транс-ориентации циклопропанового кольца (структура III a).

Структура моноаддукта II a и продукта его восстановления III a подтверждается результатами расчета величины  $\Delta\delta$  метиленовых протонов при C-8 и C-11. Использование уравнения Мак-Коннелла [6] демонстрирует наличие значительного слабopольного сдвига эндометиленового протона циклопропанового фрагмента для структуры III c, а также уменьшение величины  $\Delta\delta$  для метиленовых протонов при C-8 для структуры с транс-ориентацией норборненового и циклопропанового фрагментов (III a) относительно структур III b, III c и исходного эндодициклопентадиена.

Спектры изученных нами соединений были записаны в растворе  $\text{CCl}_4$  на ЯМР-спектрометре

Химические сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$  (м.д.) эндодидициклопентадиена (I), моноаддукта I с дихлоркарбеном (II) и продукта восстановления (III)

| Соединение |  |  |  |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 1          | 2.73                                                                              | 2.91                                                                               | 2.78                                                                                |
| 2          | 5.40                                                                              | 6.10                                                                               | 6.07                                                                                |
| 3          | 5.40                                                                              | 6.10                                                                               | 6.07                                                                                |
| 4          | 2.83                                                                              | 2.72                                                                               | 2.62                                                                                |
| 5          | 3.17                                                                              | 2.80                                                                               | 2.48                                                                                |
| 6          | 5.87                                                                              | 1.70                                                                               | 0.85                                                                                |
| 7          | 5.87                                                                              | 1.90                                                                               | 1.05                                                                                |
| 8          | 1.58 (эндо-), 2.14 (экзо-)                                                        | 1.58 (эндо-), 1.86 (экзо-)                                                         | 1.25 (эндо-), 1.43 (экзо-)                                                          |
| 9          | 2.66                                                                              | 2.58                                                                               | 2.34                                                                                |
| 10         | 1.26; 1.47                                                                        | 1.38; 1.53                                                                         | 1.21; 1.39                                                                          |
| 11         |                                                                                   |                                                                                    | -0.33 (эндо-), 0.38 (экзо-)                                                         |

Gemini 200 фирмы Varian. Стабилизация поля обеспечивалась при помощи капилляра с ацетоном- $d_6$ . Концентрация растворенного вещества составляла 30—40 % об., в качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. Отнесение сигналов было проведено методами одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  был изучен ряд напряженных полициклических углеводородов, содержащих циклопропановый фрагмент. На основании данных о химических сдвигах сделаны выводы о взаимном пространственном расположении структурных фрагментов в молекулах три- и тетрациклических углеводородов. Установлена структура моноаддукта эндодидициклопентадиена и дихлоркарбена как продукта транс-присоединения по двойной связи пятичленного цикла.

**РЕЗЮМЕ.** Методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопії вивчено ряд напружених поліциклічних вуглеводнів, що вміщують циклопропановий фрагмент. За даними проведеного аналізу хімічних зсувів зроблено висновки про взаємне просторове розташування структурних фрагментів у молекулах трициклічних вуглеводнів. Встановлено структуру моноаддукту ендодидициклопентадієну і

дихлоркарбену як продукту транс-приєднання по подвійному зв'язку п'ятичленного циклу.

**SUMMARY.** By the method of NMR  $^1\text{H}$  spectroscopy the series of wire-frame polycyclic hydrocarbons, which contain cyclopropane rings, has been studied. On the value of chemical shifts the conclusions about mutual arrangement of framework in molecules of polycyclic hydrocarbons has been done. The structure of monoadduct of endodicyclopentadiene and dichlorocarbene has been determined as a product of trans-addition on the double bond of the cyclopentane fragment.

1. Whyman G.E., Savoskin M.V., Yaroshenko A.P. et al. // J. Molecular Structure (Theochem). -2003. -№ 637. -P. 183—187.
2. Верецагин А.Н., Вульфсон С.Г., Губкина С.Г., Арбузов Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1970. -№ 11. -С. 2467—2473.
3. Наумов В.А., Беззубов В.М. // Докл. АН СССР. -1969. -186, № 3. -С. 599—602.
4. Нефедов О.М., Иоффе А.И., Менчиков Л.Г. Химия карбенов. -М.: Мир, 1990.
5. Volger H.C., Hogeveen H., Gaasbeek M.M.P. // J. Amer. Chem. Soc. -1969. -91, № 1. -P. 218—219.
6. McConnell H.M. // J. Chem. Phys. -1957. -27, № 1. -P. 226—229.

УДК 541.64:536.7

Ю.С. Липатов, Л.Ф. Косянчук, Т.Д. Игнатова, О.И. Антоненко

# **ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЯХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ IN SITU**

Изучены кинетика образования линейных полиуретана и полиметилметакрилата в формирующихся *in situ* ненаполненных и наполненных аэросилом смесях разного состава и фазовое разделение, индуцированное химическими реакциями их образования. Показано, что фазовое разделение в наполненных смесях определяется кинетикой реакций образования обоих компонентов смеси и связано с ростом вязкости реакционной системы при введении в нее наполнителя, а также с изменением термодинамического взаимодействия между компонентами на границе раздела с твердым телом из-за возможной селективной адсорбции этих компонентов на поверхности наполнителя.

В процессе реакционного формирования многих взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) и смесей двух линейных несовместимых полимеров происходит фазовое разделение из-за увеличения молекулярных масс ( $M$ ) обоих компонентов смеси, что приводит к уменьшению конфигурационной энтропии смешения и увеличению параметра термодинамического взаимодействия  $\chi_{12}$ . Кроме чисто термодинамических эффектов, влияющих на конечную морфологию и свойства такого рода систем, существенную роль играют и кинетические условия их формирования. Как правило, эти смеси образуются по реакциям, протекающим по разным механизмам (реакции полимеризации и полиприсоединения). Поэтому, варьируя концентрации инициатора полимеризации, катализатора, соотношение исходных компонентов в смеси, можно изменять и параметры фазового разделения (время его начала и скорость) и тем самым влиять на конечные свойства рассматриваемых систем [1, 2].

Известно, что введение наполнителя в реакционные системы, из которых формируются многокомпонентные полимерные смеси, влияет на кинетику их формирования [3, 4] и процессы фазового разделения [5], что отражается на конечных свойствах получаемых композиций [4, 6]. В частности, изучено влияние разного количества аэросила на кинетику одновременного формирования смеси линейных полиметилметакрилата (ПММА) и полиуретана (ПУ) на основе олиготетраметиленгликоля с  $M=1000$  (ОТМГ), гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и диэтиленгликоля (ДЭГ) со-

става ПУ/ПММА=50/50 и процессы фазового разделения, протекающие в ходе реакции [5]. Показано, что с увеличением содержания наполнителя происходит незначительное ускорение реакции полимеризации ММА и заметное замедление реакции образования ПУ. При этом наблюдается возрастание времени начала фазового разделения и уменьшение его скорости, что связано не только с резким увеличением вязкости системы при введении наполнителя, но и с возможной селективной адсорбцией компонентов уретанообразования на его поверхности.

Для более полного понимания взаимосвязи кинетики формирования наполненных смесей двух линейных несовместимых полимеров и процессов фазового разделения целесообразно провести такие исследования смесей при варьировании концентраций инициатора, катализатора, наполнителя в системе, а также проследить влияние на эти процессы изменения химической природы, по крайней мере, одного из компонентов смеси. С этой целью изучалась кинетика образования смеси линейных ПУ и ПММА при нескольких соотношениях исходных компонентов в присутствии разного количества аэросила и ее влияние на происходящее в процессе реакции фазовое разделение. В качестве ПУ выбран полимер на основе олигооксипропиленгликоля с  $M=1000$ , толуилендиизоцианата и бутандиола.

Основными реагентами в работе были олигооксипропиленгликоль с  $M=1000$  (ОПГ) фирмы Rakita (Польша), смесь 2,4-2,6-толуилендиизоцианата (65/35) (ТДИ) (Россия), метилметакрилата

(ММА) (Россия) и 1,4-бутандиола (БД) (Украина).

ММА отмывали от стабилизатора, осушали и перегоняли ( $T_{\text{кип}}=373\text{ К}$ ,  $n_D^{20}=1.414$ ). ТДИ перегоняли в вакууме ( $T_{\text{кип}}=393\text{ К}$  при  $p=10\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{25}=1.566$ ). ОПГ сушили в вакууме при температуре  $353\text{—}358\text{ К}$  в течение 5 ч и хранили в атмосфере сухого аргона. БД сушили над молекулярными ситами и перегоняли в вакууме при следующих условиях:  $T_{\text{кип}}=393\text{ К}$ ,  $p=10\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20}=1.446$ .

Инициатор радикальной полимеризации динитрил азодиизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из этанола, сушили в вакууме (1—2 мм рт.ст.) при комнатной температуре до постоянной массы, хранили в склянке из темного стекла. Аэросил марки А-175 с удельной поверхностью  $175\text{ м}^2/\text{г}$  (АЭ) прокаливали при  $1073\text{ К}$  в течение 6 ч. Полимерную смесь ПУ—ПММА получали при одновременном формировании полимеров. ПУ синтезировали из макродиизоцианата на основе ОПГ и ТДИ, взятых в соотношении 1:2, и БД как удлинителя цепи. В готовую уретановую смесь вводили рассчитанное количество ММА с растворенным в нем инициатором. Концентрации катализатора уретанообразования (дибутилдилаурината олова) [Кт] составляли  $0.3\cdot 10^{-5}$  и 0, а инициатора [I] —  $1.5\cdot 10^{-2}$  и  $3.0\cdot 10^{-2}$  моль/л.

Аэросил вводили в реакционную смесь и тщательно перемешивали в течение 20 мин. При таком способе введения наполнителя в реакционную смесь без инициатора и катализатора седиментация аэросила в течение длительного времени (более 8 ч) не наблюдалась. Совместные реакции полимеризации ММА и полиприсоединения с образованием ПУ проходили при температуре  $333\text{ К}$ . Кинетические исследования проводили на микрокалориметре ДАК-1-1А. Разделение кинетических процессов уретанообразования и полимеризации ММА осуществляли, как описано в работе [7].

Фазовое разделение в полимеризующейся системе изучали методом светорассеяния [8]. Для этого реакционные смеси помещали между двумя пластинками в виде сэндвича с прокладками на периферии с тем, чтобы устранить контакт с воздухом, испарение компонентов в процессе реакции и обеспечить постоянную толщину образца. Времена начала фазового разделения находили по изломам на графиках зависимостей интенсивности светорассеяния от времени реакции. Поскольку временные зависимости логарифмов интенсивности светорассеяния на начальных стадиях реакции во всех случаях были линейны, что согласно

[9, 10] является одним из критериев спиновального механизма фазового распада, данные светорассеяния были обработаны и интерпретированы в рамках теории Кана—Хилларда для расчета так называемого фактора усиления  $2R(q)$  ( $q$  — волновое число), который характеризует скорость нарастания флуктуаций концентрации при изотермическом фазовом разделении.

Нашей задачей было исследование влияния кинетики одновременного формирования ПУ и ПММА в наполненных различным количеством аэросила смесях разного состава при изменении кинетических условий (количества инициатора полимеризации ММА и катализатора уретанообразования) на процессы фазового разделения.

Поскольку кинетические закономерности образования ПУ и ПММА в ненаполненных и наполненных смесях всех составов оказались однотипны, мы ограничились иллюстрацией кинетических кривых одной из них. На рис. 1 приведены кинетические кривые образования ПУ и ПММА в ненаполненной и наполненных 1, 2, 5 % мас. аэросила смесях при соотношении ПУ/ПММА = 60/40, а на рис. 2 — изменения максимальной скорости полимеризации ММА при введении таких же количеств наполнителя в смесь этого же состава. Все параметры кинетики образования ненаполненных и наполненных 1, 2, 5 % мас. аэросила смесей составов ПУ/ПММА = 70/30, 60/40 и 50/50 сведены в таблицу.

Проследим поведение ПУ-компоненты в присутствии наполнителя. Из рис. 1 и таблицы видно, что с увеличением содержания аэросила происходит значительное снижение скорости образо-

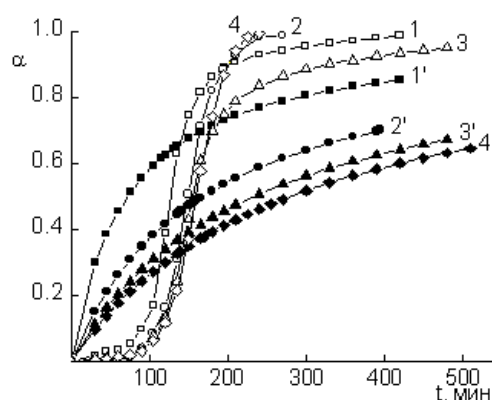


Рис. 1. Кинетические кривые образования ПММА (1—4) и ПУ (1'—4') в смесях исходного состава ПУ/ПММА = 60/40: ненаполненной (1, 1') и наполненных 1 % (2, 2'), 2 % (3, 3') и 5 % (4, 4') аэросила. Концентрация инициатора 0.015 моль/л.

вания ПУ. Это падение, как и в случае смеси ПУ/ПММА с ПУ на основе ОТМГ, ГМДИ, ДЭГ [5], связано с образованием структурной сетки наполнителя, вследствие чего возрастает исходная вязкость системы и уменьшается подвижность концевых звеньев реагирующих молекул, приводя к падению скорости образования ПУ.

Рассмотрим влияние аэросила на ПММА-составляющую смеси. Как видно из рис. 1 и 2, на ранних стадиях реакции полимеризации ММА (до аутоускорения) при введении 1, 2, 5 % мас. аэросила наблюдается слабая тенденция к падению скорости полимеризации. После достижения аутоускорения это влияние становится заметнее — максимальная скорость полимеризации смещается в сторону больших времен с введением наполнителя (рис. 2, таблица). Полученные закономерности изменения скорости полимеризации в изучаемых смесях отличаются от поведения систем ПУ/ПММА с ПУ на основе ОТМГ, ГМДИ, ДЭГ, где наблюдалась противоположная картина — с введением наполнителя росла скорость полимеризации [3].

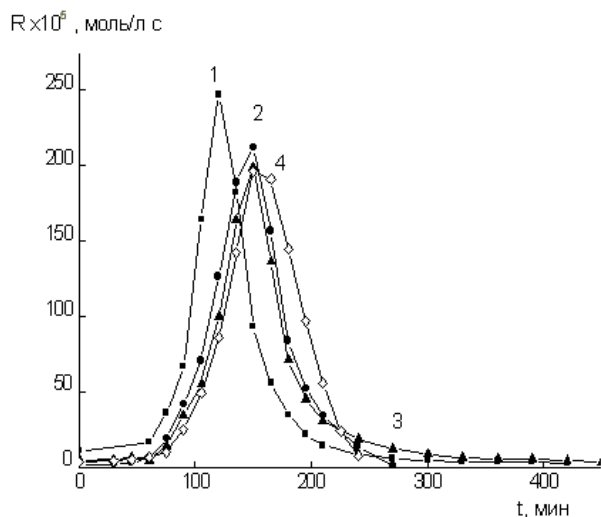


Рис. 2. Зависимости скорости образования ПММА от времени в смесях исходного состава ПУ/ПММА=60/40: ненаполненной (1) и наполненных 1 % (2), 2 % (3) и 5 % (4) аэросила. Концентрация инициатора 0.015 моль/л.

Как уже отмечалось, введение аэросила приводит к значительному росту вязкости систем. Известно [11], что в высоковязких системах диффузия лимитирует реакции инициирования и обрыва цепи. Поскольку нарастание вязкости в реакционной смеси при формировании смесей как с ПУ на основе ОПГ, ТДИ, БД, так и ПУ из ОТМГ,

ГМДИ, ДЭГ будет примерно одним и тем же, то следует ожидать одинаковым и изменение скорости инициирования. Скорость обрыва цепи определяется диффузией мономера к растущим макро-радикалам, подвижность которых в вязкой среде будет подавлена. Как следует из работы [12], растворимость ПУ на основе ОТМГ, ГМДИ и ДЭГ в ММА выше, чем ПУ на основе ОПГ, ТДИ и БД. Это приводит к тому, что диффузия молекул ММА к растущему макро-радикалу ПММА в формирующейся смеси с ПУ на основе ОПГ, ТДИ, БД будет меньше, чем в смеси с ПУ на основе ОТМГ, ГМДИ, БД, следствием чего и является рост скорости обрыва цепи и наблюдаемое падение скорости полимеризации ММА в целом [11].

Что касается закономерностей кинетики формирования ПУ и ПММА в ненаполненных смесях разных составов, то обнаружены следующие закономерности: наблюдается падение константы скорости уретанообразования в ряду составов ПУ/ПММА=70/30, 60/40, 50/50, а изменение скорости полимеризации ММА имеет экстремальный характер в этом же ряду составов (таблица). Если снижение скорости образования ПУ закономерно связано со снижением концентрации компонентов ПУ и было нами ранее установлено для таких же систем [1], то экстремальный характер зависимости скорости полимеризации ММА отличается от ранее установленного [1], согласно которому скорость полимеризации монотонно падает при увеличении его содержания в системе и определяется снижением исходной вязкости, приводящим к росту константы скорости обрыва цепи, а, следовательно, и к падению скорости полимеризации в целом [11].

Полученная экстремальная зависимость, по всей видимости, связана с присутствием в используемом в данной работе ОПГ (Польша) антиокислительных добавок, ингибирующих реакцию полимеризации. Именно поэтому для смеси ПУ/ПММА=70/30 большее количество ПУ-компонентов приводит к большей концентрации этих добавок, что и влечет за собой вместо ожидаемого роста падение скорости полимеризации по сравнению с таковой в смеси состава ПУ/ПММА=60/40. В смеси состава ПУ/ПММА=50/50 начинает проявляться ранее установленная закономерность — исходная вязкость падает, растет константа обрыва и падает скорость полимеризации. О присутствии в системе ингибирующих добавок говорит и то обстоятельство, что для получения сопоставимых с полученными ранее [12] скоростей полимеризации необходи-

**Кинетические параметры одновременного формирования линейных ПУ и ПММА в ненаполненных и наполненных аэросилом смесях и параметры индуцированного химической реакцией фазового разделения**

| ПУ/ПММА,<br>% мас. | [I]    | [Kt]·10 <sup>5</sup> | Аэросил,<br>% мас. | $K_{\text{ПУ}}$<br>·10 <sup>3</sup> , с <sup>-1</sup> | $t_{\text{max}}$ | $t_0$ | $2R(q)$<br>·10 <sup>3</sup> , с <sup>-1</sup> | Степень превращения в момент фазового разделения |       |
|--------------------|--------|----------------------|--------------------|-------------------------------------------------------|------------------|-------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------|
|                    | моль/л |                      |                    |                                                       | мин              |       |                                               | ПММА                                             | ПУ    |
| 70/30              | 0.015  | —                    | 0                  | 15.57                                                 | 140              | 55.0  | 0.13                                          | 0.014                                            | 0.285 |
|                    |        |                      | 1                  | 13.12                                                 | 155              | 57.0  | 0.10                                          | 0.026                                            | 0.273 |
|                    |        |                      | 2                  | 12.29                                                 | 160              | 75.0  | 0.07                                          | 0.054                                            | 0.298 |
|                    |        |                      | 5                  | 11.41                                                 | 170              | 87.5  | 0.06                                          | 0.057                                            | 0.308 |
| 70/30              | 0.030  | 0.3                  | 0                  | 41.66                                                 | 85               | 27.5  | 0.24                                          | 0.072                                            | 0.330 |
|                    |        |                      | 1                  | 14.37                                                 | 91               | 33.0  | 0.17                                          | 0.016                                            | 0.177 |
|                    |        |                      | 2                  | 13.27                                                 | 97               | 42.5  | 0.13                                          | 0.042                                            | 0.194 |
|                    |        |                      | 5                  | 12.56                                                 | 105              | 50.0  | 0.10                                          | 0.044                                            | 0.211 |
| 70/30              | 0.015  | 0.3                  | 0                  | 43.52                                                 | 135              | 30.0  | 0.14                                          | 0.010                                            | 0.382 |
|                    |        |                      | 1                  | —                                                     | —                | 33.0  | 0.12                                          | —                                                | —     |
|                    |        |                      | 2                  | 14.57                                                 | 150              | 38.0  | 0.10                                          | 0.010                                            | 0.174 |
|                    |        |                      | 5                  | 13.06                                                 | 165              | 40.0  | 0.07                                          | 0.013                                            | 0.163 |
| 60/40              | 0.015  | 0.3                  | 0                  | 39.70                                                 | 120              | 26.0  | 0.23                                          | 0.016                                            | 0.267 |
|                    |        |                      | 1                  | 17.76                                                 | 150.5            | 30.0  | 0.20                                          | 0.003                                            | 0.152 |
|                    |        |                      | 2                  | 13.33                                                 | 150.5            | 35.0  | 0.19                                          | 0.013                                            | 0.130 |
|                    |        |                      | 5                  | 11.81                                                 | 152              | 40.0  | 0.18                                          | 0.009                                            | 0.122 |
| 50/50              | 0.015  | 0.3                  | 0                  | 36.02                                                 | 135              | 30.0  | 0.27                                          | 0.001                                            | 0.225 |
|                    |        |                      | 1                  | 11.40                                                 | 150              | 34.0  | 0.20                                          | 0.002                                            | 0.103 |
|                    |        |                      | 2                  | 10.20                                                 | 150              | 37.0  | 0.18                                          | 0.001                                            | 0.105 |
|                    |        |                      | 5                  | 9.11                                                  | 168              | 41.0  | 0.15                                          | 0.001                                            | 0.099 |

Примечание.  $t_0$  — время начала фазового разделения;  $t_{\text{max}}$  — время достижения максимальной скорости полимеризации, мин.

мо было увеличить концентрацию инициатора в 3 раза с 0.005 до 0.015 моль/л.

Изучена также кинетика формирования ПУ и ПММА в ненаполненных и наполненных смесях состава ПУ/ПММА=70/30 при варьировании концентрации инициатора и неизменной концентрации катализатора и наоборот. Полученные результаты приведены в таблице, из которой видно, что увеличение концентрации инициатора приводит к росту скорости полимеризации и снижению скорости образования ПУ. Эти данные подтверждают ранее полученные закономерности по влиянию изменения концентрации инициатора на скорости обеих реакций при кинетических исследованиях систем с ПУ другой природы (на основе ОТМГ, ГМДИ, ДЭГ) [1].

Изучение кинетики образования ПУ и ПММА в смеси ПУ/ПММА=70/30 без катализатора при концентрации инициатора 0.015 моль/л (таблица) показало, что происходит незначительное тормо-

жение скоростей обеих реакций по сравнению со скоростями формирования катализируемой такой же системы. Закономерное снижение скорости некатализируемой реакции уретанообразования приводит к меньшей скорости нарастания вязкости в системе в процессе реакции, а следовательно, к большей подвижности растущих макрорадикалов, которые с большей вероятностью могут рекомбинировать или диспропорционировать. Результатом этого является возрастание константы скорости реакции обрыва цепи ПММА и падение скорости реакции полимеризации в целом [11].

При введении во все эти смеси разного количества аэросила, как и в случае наполнения смесей разного состава, наблюдается торможение обеих реакций, обусловленное теми же факторами, что и при наполнении смесей разного состава.

Таким образом, кинетические исследования образования смесей при изменении соотношения исходных компонентов в разных условиях их фор-

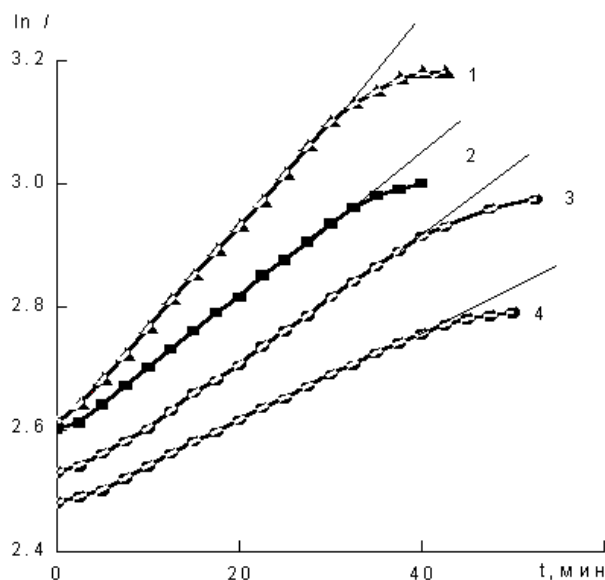


Рис. 3. Зависимость  $\ln I$  от времени для смесей исходного состава ПУ/ПММА=50/50: ненаполненной (1) и наполненных 1 % (2), 2 % (3) и 5 % (4) аэросила.

мирования показали, что введение наполнителя приводит к замедлению скоростей образования как ПУ, так и ПММА, причем тем в большей степени, чем больше аэросила присутствует в системе.

Обнаруженные кинетические закономерности формирования линейных ПУ и ПММА в ненаполненных и наполненных смесях отражаются и на проходящих в изучаемых системах процессах фазового разделения. На рис. 3 приведены зависимости логарифма интенсивности рассеянного света от времени для ненаполненной и наполненных различным количеством аэросила смесей ПУ/ПММА исходного состава 50/50. (Аналогичные зависимости получены и для смесей ПУ/ПММА состава 70/30 и 60/40). Из рис. 3 видно, что как для ненаполненных, так и наполненных смесей на начальных стадиях фазового разделения зависимость  $\ln I = f(t)$  является линейной. В соответствии с теорией спинодального распада Кана–Хилларда [9, 10]

$$I = I_0 \exp[2R(q)t] \quad (1)$$

или

$$\ln I/I_0 = 2R(q)t, \quad (2)$$

где  $2R(q)$  — фактор усиления, характеризующий скорость нарастания флуктуаций концентраций или скорость фазового разделения. Оцененные из наклонов графиков прямолинейных зависимостей  $\ln I = f(t)$  величины  $2R(q)$ , а также времена начала фазового разделения для исследованных систем приведены в таблице. Введение наполнителя, как

следует из таблицы, приводит к увеличению времени начала фазового разделения и уменьшению его скорости. Это значит, что в наполненных системах реакционная смесь находится в гомогенном состоянии дольше, чем в ненаполненных, то есть молекулярные массы, при которых начинается процесс фазового разделения, достигаются в наполненных системах за более длительный период времени, чем в ненаполненных.

Аналогичное увеличение времени начала фазового разделения и уменьшение его скорости при введении наполнителя наблюдалось и для системы, изученной нами ранее [5]. Как было сказано, подобные эффекты могут быть связаны с резким увеличением вязкости наполненных систем по сравнению с ненаполненными, а также с возможной селективной адсорбцией реагирующих компонентов на поверхности аэросила. Следует отметить (таблица), что в момент фазового разделения степень превращения ММА очень мала как в ненаполненных, так и наполненных системах, причем ее величина практически не зависит от количества введенного аэросила. Степень же превращения ПУ в момент фазового разделения достаточно высокая в ненаполненных системах при всех исходных соотношениях ПУ/ПММА и резко уменьшается (примерно в 2 раза) при введении аэросила, то есть реакция уретанообразования замедляется настолько существенно, что, несмотря на увеличение времени начала фазового разделения при введении аэросила, к этому моменту ПУ образуется значительно меньше, чем в ненаполненных системах. Очевидно, это связано с тем, что в процессе полимеризации непрерывно изменяются молекулярные массы образующихся компонентов и их соотношение, и введение наполнителя влияет на эти параметры, которые являются определяющими для начала процесса фазового разделения.

Если сравнивать падение скорости фазового разделения при введении наполнителя в данной системе и изученной ранее [4], то видно, что для системы, в которой ПУ синтезирован на основе ОТМГ, ГМДИ и ДЭГ, это падение больше, чем в системе, где ПУ синтезирован на основе ОПГ, ТДИ и БД, то есть влияние наполнителя на процессы фазового разделения в реагирующих системах в зависимости от химической природы компонентов сказывается в разной степени. Однако и в первом и во втором случае наполнитель увеличивает время начала фазового разделения в смесях линейных полимеров, формирующихся *in situ*, и уменьшает скорость этого процесса.

Таким образом, проведенные исследования по-

казали, что фазовое разделение, проходящее при формировании ненаполненных и наполненных смесей, определяется кинетикой реакций образования их компонентов и подчиняется одним и тем же закономерностям независимо от природы ПУ. Они объясняются увеличением вязкости реакционной смеси при введении в нее наполнителя, а также изменением термодинамического взаимодействия между компонентами на границе раздела с твердым телом из-за возможной селективной адсорбции этих компонентов на поверхности наполнителя. На начальных стадиях фазовое разделение в ходе реакции происходит по механизму спиноподобного распада, для которого характерным является образование взаимосвязанных пространственно периодических структур, определяющих в конечном итоге свойства получаемых систем. При этом зависимость параметров фазового разделения от количества введенного аэросила является менее выраженной, чем для ранее изученной системы [5].

Что касается кинетики образования ПММА и ПУ на основе ОПГ, ТДИ, БД, то показано, что при введении аэросила в полимеризующуюся систему ПУ/ПММА изменяются не только скорости образования обоих компонентов, но и скорость фазового разделения, вызванного протеканием химических реакций. Скорости одновременно протекающих двух химических реакций в наполненных системах уменьшаются. Это является особенностью кинетики образования изучаемых смесей по сравнению с системами, содержащими ПУ другой химической природы, где наблюдалось ускорение полимеризации при введении аэросила. Причиной этого является меньшая растворимость в ММА изучаемого в данной работе ПУ, чем ранее изученного, что привело к росту скорости обрыва цепи и снижению скорости полимеризации в целом.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджені кінетика утворення лінійних поліуретану та поліметилметакрилату в ненаповнених і наповнених аеросилом сумішах різного складу, що формуються *in situ*, і фазове розділення, індуковане хіміч-

ними реакціями їхнього утворення. Показано, що фазове розділення в наповнених сумішах визначається кінетикою реакцій утворення обох компонентів суміші і пов'язане з ростом в'язкості реакційної системи при введенні в неї наповнювача, а також зі зміною термодинамічної взаємодії між компонентами на межі розділу з твердим тілом через можливу селективну адсорбцію цих компонентів на поверхні наповнювача.

**SUMMARY.** The kinetics of formation *in situ* of linear polyurethane (PU) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) has been studied for the blends unfilled and filled by various amount of fumed silica. Phase separation induced by the chemical reactions of formation of PU and PMMA has been investigated too. It was shown that phase separation in filled blends is determined by the kinetics of reaction formation of both components of blend. It is related with the increase of the viscosity of the reaction systems due to introduction of filler and by changing of the thermodynamic interaction between components at the interface with solid due to selective adsorption of the components on the surface of filler.

1. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // *Polym. Intern.* -2002. -**51**, № 9. -P. 772—780.
2. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V. // *Polymer.* -1992. -**33**, № 3. -P. 610—618.
3. Лунатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Антоненко О.И. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер.Б.* -2005. -**47**, № 6. -С. 1042—1045.
4. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V. // *Polym. Intern.* -1995. -**37**, № 3. -P. 97—104.
5. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E., Antonenko O.I. // *Ibid.* -2003. -**52**, № 5. -P. 664—669.
6. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F. // *Composite Interfaces.* -2004. -**11**, № 5—6. -P. 393—402.
7. Лунатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // *Докл. АН СССР.* -1989. -**307**, № 4. -С. 883—887.
8. Reich S., Cohen Y. // *Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* -1981. -**19**, № 8. -P. 1255—1267.
9. Cahn J.W., Hilliard J.E. // *J. Chem. Phys.* -1958. -**28**, № 2. -P. 258—267.
10. Cahn J.W. // *Ibid.* -1965. -**42**, № 1. -P. 93—99.
11. Гладышев Г.П., Попов В.А. *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения.* -М.: Наука, 1974.
12. Kosyanchuk L.F., Lipatov Yu.S., Babkina N.V. *et al.* // *J. Polym. Mater.* -2005. -**21**, № 1. -P. 105—114.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 20.03.2006

Д.Г. Иванов, Л.Е. Чуйкова, М.К. Пактер

**КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДСК-КРИВЫХ  
ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ**

Показано, что формирование полимерного покрытия отверждением эпоксидного порошкового материала в режиме сканирования удовлетворительно описывается кинетическим уравнением  $n$ -го порядка. Расчет кинетических параметров этой модели методом Борхардта–Даниэльса дополнен процедурой нахождения базисной линии с использованием предварительно установленного порядка реакции по фактору формы ДСК-кривой. Решена обратная кинетическая задача с использованием метода Дойла и приближенного аналитического метода и подтверждена достоверность найденных кинетических параметров с помощью статистического анализа. По этим кинетическим параметрам рассчитаны конверсии материала в изотермическом режиме для ряда температур.

Использование метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет находить кинетические характеристики процессов, сопровождающихся изменением энтальпии системы, в частности, процессов отверждения реакционноспособных олигомеров (РСО) — получения термореактивных полимеров. Это открывает широкие возможности для проведения кинетического анализа и оптимизации этих процессов.

Процедура сводится к получению ДСК-кривой в интервале температур протекания реакции, подбору адекватной кинетической модели и ее использованию для выбора оптимальных условий реакции [1, 2].

Во многих случаях формально-кинетическая модель может быть представлена в виде кинетического уравнения  $n$ -го порядка [3]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(T)[1 - \alpha]^n, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — степень конверсии;  $n$  — порядок реакции;  $\tau$  — время;  $T$  — температура;  $k$  — константа скорости реакции, описывается уравнением Аррениуса:

$$k(T) = K_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (2)$$

где  $E$  — энергия активации;  $K_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Дифференциальный метод Борхардта–Даниэльса (БД) позволяет рассчитать кинетические параметры этой модели по ДСК-кривой [4]. Для этого должна быть предварительно задана базисная линия. Затем подбирают для  $n$  такое значение, при котором зависимость  $\lg K = f(1/T)$  выражается прямой линией, по наклону которой находят величины  $E$  и  $K_0$ . При использовании ДСК-модели 912 (термоаналитический комплекс Du Pont 9900) этот подход реализуется программным обе-

спечением ТА комплекса (базисная линия задается оператором вручную). Согласно описанию метода БД кинетического анализа использует 20 отрезков ДСК-кривых с равными интервалами по температуре и определенным выбором сегментов по высоте пика. При этом конверсия к моменту достижения температуры  $T$  ( $\alpha_T$ ) равна отношению площади под ДСК-кривой к этому моменту к общей площади под ДСК-кривой, то есть отношению количества тепла, выделившегося к моменту достижения  $T$  ( $\Delta H_T$ ), к общему тепловыделению ( $\Delta H_0$ ):

$$\alpha_T = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_0}. \quad (3)$$

Однако результаты расчета по данному методу существенным образом зависят от проведения исходной базисной линии, поскольку ее положение влияет на величину определяемых эффективных кинетических параметров  $n$ ,  $K_0$  и  $E$ . Выбрать из большого набора получаемых величин эффективных кинетических параметров (ЭКП) наиболее достоверные и проверить применимость принятой кинетической модели без решения обратной задачи практически невозможно, поскольку нельзя сравнить расчетную кривую, например, степени протекания реакции в зависимости от температуры, с аналогичной экспериментальной кривой  $\alpha_{\text{эксп}} = f(T)$ . Различные упрощения, на которые при этом идут для принятия за основу найденных ЭКП, являются в общем плане малоодказательными. Решение обратной кинетической задачи программным обеспечением упомянутого ТА комплекса не предусмотрено.

Обратная кинетическая задача может быть решена на основании следующих рассуждений. С учетом того, что в неизотермическом режиме ДСК температура является линейной функцией

времени

$$T = T_0 + \Phi \cdot \tau, \quad (4)$$

где  $T_0$  — некоторая начальная температура, К;  $\Phi$  — скорость нагрева, град/мин, уравнение (1) может быть преобразовано к виду:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{d\tau} = K(T) \cdot (1 - \alpha)^n. \quad (5)$$

При линейной скорости нагрева производная от температуры по времени является постоянной величиной:

$$dT/d\tau = \Phi. \quad (6)$$

Из уравнений (1), (2), (5), (6) следует:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{K_0}{\Phi} \cdot e^{-E/RT} \cdot dT. \quad (7)$$

Интегрирование уравнения (7) проводится при начальных условиях:  $\tau = 0$ ;  $T = T_0$ ;  $\alpha = 0$ . Тогда

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{K_0}{\Phi} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} \cdot dT. \quad (8)$$

Решение интеграла, стоящего в левой части уравнения (8) методом замены переменных ( $1 - \alpha = Z$  и  $d\alpha = -dZ$ ), приводит к выражениям для  $n \neq 1$  (то есть для любых порядков, кроме  $n=1$  и  $n \neq -1$ ):

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{(1 - \alpha)^{n-1}} - 1 \right) \quad (9)$$

и для  $n=1$ :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{1 - \alpha} = -\ln(1 - \alpha). \quad (10)$$

Интеграл в правой части уравнения (8) можно найти либо численными, либо приближенными аналитическими методами.

После замены переменных ( $u=E/RT$ ) и подстановки величин

$$du = -\frac{E}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}; \quad dT = -\frac{RT^2}{E} du$$

экспоненциальный интеграл из правой части уравнения (8) приводится к виду:

$$\frac{K_0}{\Phi} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} \cdot dT = \frac{K_0}{\Phi} \cdot \frac{E}{R} \cdot \left( -\int_0^x \frac{e^{-u}}{u^2} du \right), \quad (11)$$

где  $x$  — значение  $u$  при температуре  $T$ .

Введем обозначение

$$P(x) = -\int_0^x \frac{e^{-u}}{u^2} du \quad (12)$$

и осуществим решение уравнения (8).

*Решение обратной кинетической задачи численным методом.* Величина интеграла

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x} \cdot \left( -\int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u^2} du \right)$$

дана в таблицах, составленных Дойлем для  $x = 10-50$  [4].

Выражение (8) с учетом приведенных выше рассуждений можно преобразовать к виду:

$$g(\alpha) = \frac{K_0 \cdot E}{\Phi \cdot R} \cdot P(x), \quad (13)$$

где  $g(\alpha)$  — функция, определяемая степенью протекания реакции.

Для расчетов на компьютере удобно пользоваться эмпирическим выражением [4]:

$$-\lg P(x) = 0.4828E^{0.435} + (0.449 + 0.217E)/T \cdot 10^{-3}. \quad (14)$$

Разница между величинами  $\lg P(x)$ , рассчитанными по этому выражению и приведенными в таблицах Дойла [4], не превышает 1 %. Значения энергии активации в этом выражении следует подставлять в ккал/моль. После логарифмирования уравнения (13) получим:

$$\lg g(\alpha) - \lg P(x) = \lg \frac{K_0 \cdot E}{\Phi \cdot R} \quad (15)$$

или окончательно:

$$\lg g(\alpha) = \lg \frac{K_0 \cdot E}{\Phi \cdot R} - 0.48E^{0.44} - \frac{(0.45 + 0.22E)}{T} \cdot 10^{-3}. \quad (16)$$

Это уравнение позволяет находить степень протекания процесса  $\alpha$  в зависимости от температуры, скорости нагревания и кинетических параметров  $K_0$ ,  $E$ ,  $n$  исследуемого процесса с использованием выражения (14), аппроксимирующего табличные данные Дойла.

*Решение обратной кинетической задачи приближенным аналитическим методом.* Приближенный аналитический метод основан на быстрой сходимости асимптотического разложения в ряд экспоненциального интеграла:

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \int_0^T e^{-u} dT.$$

Итак, рассмотрим уравнение (12). После разложения в ряд и использования только двух его первых членов получим:

$$P(x) = -\frac{u^{-2}e^{-u}}{-1} \left(1 - \frac{-2}{-1 \cdot u}\right) = e^{-u}u^{-2} \left(1 - \frac{2}{u}\right), \quad (17)$$

после подстановки  $u=E/RT$ :

$$P(x) = e^{-E/RT} \cdot \frac{R^2 T^2}{E^2} \cdot \left(1 - \frac{2RT}{E}\right). \quad (18)$$

После подстановки  $P(x)$  в уравнение (13) и его логарифмирования найдем:

$$\lg(\alpha) = \lg \frac{K_0 \cdot R}{\Phi \cdot E} + 2 \lg T + \lg \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT}. \quad (19)$$

Это уравнение, по аналогии с уравнением (16), позволяет рассчитывать степень протекания процесса отверждения PCO (формирования полимерной системы) по известной функции  $g(\alpha)$ .

*Уточнение положения базисной линии.* Вместе с тем, даже при использовании решения обратной кинетической задачи, выбор наиболее приемлемых кинетических параметров затруднен ввиду все того же большого количества их вариантов, зависящих от упомянутого выше положения базисной линии, которое искажается за счет протекающих при отверждении PCO процессов — плавления твердых олигомеров, их взаимного растворения, формирования полимерной сетки и т.д.

Данный поиск, однако, можно существенно упростить, если использовать следующую схему расчета. Предварительно находят порядок реакции по методике Райха [5]. Для этого используют кривые изменения тепловыделения как функции температуры при двух различных скоростях нагревания. Этот метод определения величины  $n$  считается более точным.

Тот же порядок реакции, но с меньшей точностью, можно найти и по одной названной выше кривой по методу Киссинжера [5]. Для этого с помощью несложного графического построения находят фактор формы полученной экспериментальной кривой, а по нему рассчитывают порядок реакции и проводят базисную линию, ему соответствующую. В дальнейшем найденную величину  $n$  вместе с  $K_0$  и  $E$  уточняют при решении обратной кинетической задачи.

Предложенную схему расчета кинетических параметров по ДСК-кривой рассмотрим более подробно на примере формирования полимерного покрытия из эпоксидного порошкового материала (ЭПМ) марки Scotchcoat.

На рис. 1 приведена ДСК-кривая отверждения данного материала. Используем ее для предварительного нахождения порядка реакции отверждения, применяя вышеописанный графический

метод Киссинжера [5]. Для этого на восходящей и нисходящей ветвях кривой находим точки перегиба  $B$  и  $C$ . Затем проводим касательные к кривой ДСК в найденных точках перегиба. Из точки  $D$  пересечения этих касательных опускаем перпендикуляр на ось абсцисс. Ниже точек перегиба  $B$  и  $C$  проведем линию  $MN$ , параллельную оси абсцисс, находим отрезки  $a$  и  $b$  (как расстояния от вышеупомянутого перпендикуляра (см. точку  $O$ ) до точек пересечения касательных с линией  $MN$ ).

Индекс формы кривой найдем из соотношения, характеризующего отношение углов наклона касательных в точках  $B$  и  $C$ :  $\beta = a/b \approx 1$ , а порядок реакции — из выражения  $n = 1.26\sqrt{\beta}$ .

После нахождения ориентировочной величины  $n$  методом подбора задаем положение базисной линии таким образом, чтобы среди определяемых ТА-комплексом кинетических параметров  $n$ ,  $K_0$  и  $E$  величина  $n$  приблизительно равнялась найденной из графического построения величине  $n$  (полученные при этом значения  $n$ ,  $K$  и  $E$  приведены на рис. 1).

На основе кривой ДСК с выбранной базисной линией, разбив ее на интервалы (сегменты), строим экспериментальную кривую  $\alpha_{\text{экс}} = f(T)$ . Как это делать, было пояснено ранее (см. уравнение (3)).

Используя величины  $n$ ,  $K_0$  и  $E$  (рис. 1) при заданной скорости нагрева (10 К/мин), можно решить обратную кинетическую задачу путем расчета теоретической функции изменения степени протекания реакции  $g(\alpha)$  (см. уравнения (9) и (10)), применяя функцию, аппроксимирующую табличные данные Дойла (см. уравнение (16)), либо на основании приближенного аналитического мето-

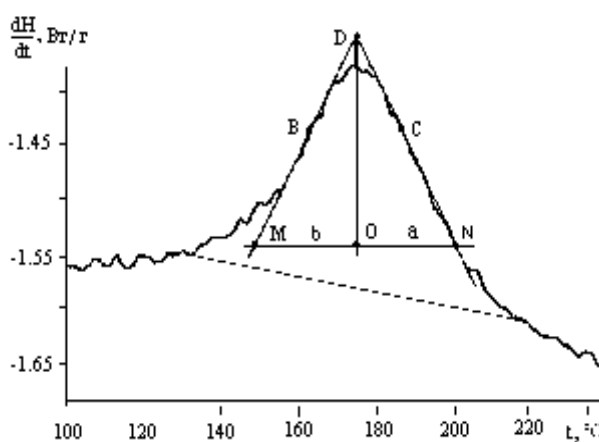


Рис. 1. ДСК-кривая ЭПМ марки Scotchcoat с базисной линией и найденными кинетическими параметрами (скорость нагрева 10 К/мин):  $n = 1.26$ ;  $E = 146.7$  кДж/моль;  $\log K_0 = 17.04$  [1/мин].

да (см. уравнение (19)). С использованием приведенных выше алгоритмов составлена программа решения обратной кинетической задачи обоими методами (Кинетика-1).

Экспериментальная кривая  $\alpha_{\text{эксп}} = f(T)$  вместе с полученными по двум упомянутым методам расчетными кривыми  $\alpha_T = f(T)$  представлены на рис. 2 (расчет по программе Кинетика-1).

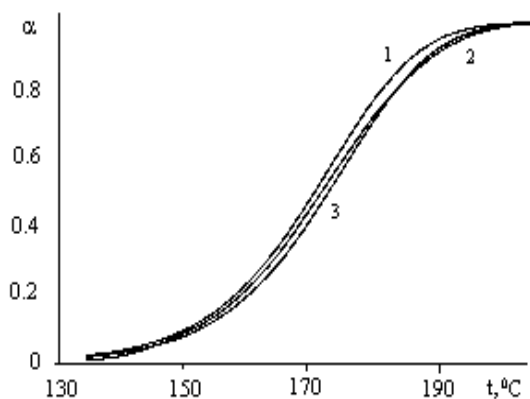


Рис. 2. Сравнение экспериментальной и расчетных кривых изменения степени отверждения ЭПМ Scotchcoat в процессе нагрева (10 К/мин): 1 — расчетные значения с использованием таблицы Дойла; 2 — экспериментальные значения; 3 — расчетные значения с использованием приближенного аналитического метода.

Для оценки значимости наблюдаемых отклонений расчетных кривых от экспериментальной использован метод математической статистики — проверка нулевой гипотезы о выборках с взаимно сопоставимыми членами [9].

В качестве выборки с фиксированными измерениями принимаем значения экспериментально достигнутых степеней превращения ( $\alpha_{\text{эксп}}$ ), а рассчитанные величины степеней превращения ( $\alpha_T$ ), которые рассматриваем как случайные величины, являются другой выборкой. Подлежащие исследованию данные интерпретируются как наблюдаемые разности степеней превращения для величин из двух названных выборок, взятых при одних и тех же температурах.

Нулевая гипотеза состоит в том, что эти значения (разности) являются случайной выборкой из совокупности с нулевым средним.

При расчетах находят:

$$\text{среднюю разность } H = \left( \sum_{i=1}^N (\alpha_{\text{эксп}} - \alpha_T) \right) / N ;$$

стандартное отклонение разностей:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\alpha_{\text{эксп}} - \alpha_T)^2 - N \cdot H^2}{N - 1}} ;$$

численное значение  $t$ -критерия ( $t$ -статистика):

$$t_{\text{расч}} = \frac{H \sqrt{N}}{S}$$

при известном числе степеней свободы ( $N-1$ ).

Определяя уровень значимости по таблице в работе [10] для заданного числа степеней свободы, находим численное значение  $t$ -критерия.

Данная схема расчета после момента графического определения порядка реакции была осуществлена на персональном компьютере.

Из сравнения рассчитанных значений  $t$ -критерия ( $t_{\text{расч}}$ ), равного 1.521 (для приближенного аналитического метода) и 2.141 (для численного метода Дойла), и табличного значения  $t_{\text{табл}} = 2.145$  (найденного при уровне значимости 5 % и числе степеней свободы  $N-1=14$ ) следует  $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$ . То есть оба рассмотренных метода дают значения  $\alpha_T$ , отличающиеся от соответствующих  $\alpha_{\text{эксп}}$  при одной и той же температуре на статистически допускаемую величину. Однако приближенный аналитический метод все же предпочтительней. Принятие нуль-гипотезы означает, что формирование полимерного покрытия при отверждении ЭПМ марки Scotchcoat удовлетворительно описывается формально-кинетическим уравнением  $n$ -го порядка при вышеприведенных значениях кинетических параметров.

Программа Кинетика-1 позволяет оптимизировать кинетические параметры рассмотренной модели, добиваясь наилучшего совпадения экспериментальной и расчетной кривых  $\alpha_T(T)$  в целом

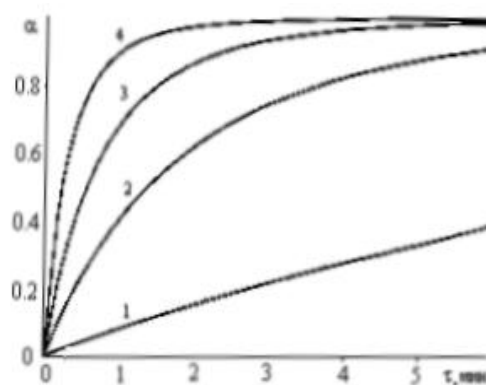


Рис. 3. Изменение степени отверждения ЭПМ марки Scotchcoat в изотермическом режиме при температурах: 1 — 150; 2 — 170; 3 — 180; 4 — 190 °C.

или на отдельных участках. Для этих параметров (рис. 1) были рассчитаны кривые конверсии в изотермических условиях по уравнению (1) в интегральной форме с использованием программного обеспечения ТА комплекса Du Pont 9900 (рис. 3). Таким образом, рассмотренный подход к анализу ДСК-кривых позволяет прогнозировать конверсию при заданном температурно-временном режиме переработки ЭПМ или оптимизировать температурно-временной режим его переработки согласно работе [1].

**РЕЗЮМЕ.** Доведено, що процес формування полімерного покриття шляхом отвердіння епоксидного порошкоподібного матеріалу в режимі сканування задовільно описується кінетичним рівнянням  $n$ -го порядку. Розрахунок кінетичних параметрів цієї моделі за методом Борхардта–Даніельса доповнено процедурою знаходження базисної лінії з використанням заздалегідь встановленого порядку реакції згідно з фактором форми ДСК-кривої. Розв'язано зворотну кінетичну задачу з використанням методу Дойла і наближеного аналітичного методу. Підтверджено вірогідність знайдених кінетичних параметрів шляхом статистичного аналізу. За цих кінетичних параметрів розраховані конверсії матеріалу в ізотермічному режимі для низки температур.

**SUMMARY.** It was shown that polymeric coating formation process by curing of epoxy powder material in scan mode can be described satisfactorily by  $n$ -order kinetic equation. Calculation of this model kinetic parameters by Borchardt and Daniels method is complemented by the procedure of basic line detection using predetermined reaction order from a shape factor of DSC curve. A reverse kinetic task was solved using the Doile method and approximate analytic method. Also, reliability of the obtained kinetic parameters was supported by statistic analysis. From these kinetic parameters there were calculated degrees of material conversion in isothermal mode for temperature series.

1. *Opfermann J., Wilke G., Jung J. et al.* // Thermische analysenverfahren in Industrie und Forschung, Vortrag zur VI. Herbstschule, Meisdorf 14-18 November 1988. -Jena: Friedrich-Schiller-Universität, 1991. -S. 51—79.
2. *Opfermann J., Kaisersberger E.* // Thermochim. Acta. -1992. -**203**. -P. 167—171.
3. *Laidler K.J.* Chemical Kinetics. -New York: Mc. Graw-Hill Book Company, 1950.
4. *Филалко М.Б.* Неизотермическая кинетика в термическом анализе. -Томск: Изд-во Томского ун-та, 1981.
5. *Sestak J.* // Silikaty. -1967. -**11**, № 2. -P. 153—190.
6. *Теннант-Смит Дж.* Бейсик для статистиков / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988.
7. *Румишский Л.З.* Математическая обработка результатов эксперимента. -М.: Наука, 1971.

Украинский государственный научно-исследовательский институт пластмасс, Донецк

Поступила 10.01.2006