

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 72
апрель
2006

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

ВІТЕР В.М., НАГОРНИЙ П.Г. Синтез та властивості твердого розчину заміщення $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$)	75
ЛІСНЯК С.С., ПЕРКАТЮК І.Й., КРИЦАК С.Л., ПАНЧАК Б.Б. Кристалохімічні параметри феритів-гранатів	78
ГАННОВА Ю.Н., ПАЛАДЕ Д.М. Переносники молекулярного кисню — комплекси кобальту (II) з дипептидами аланінового ряду	81
БЛАЙДА І.А., СЛЮСАРЕНКО Л.І., ШАНІНА Т.П. Фазовий склад германій-вмісної сировини	84
ЗАСЛАВСЬКИЙ О.М. Синтез складних оксидних сполук методом лазерного випаровування у вакуумі	87
МАРЦІН І.І., КОСОРУКОВ П.О., НАДЕЛ Л.Г., УКРАЇНЕЦЬ І.І., МИХАЙЛИК В.А., ШПАК Л.Л. Мінеральний склад і властивості бентоніту Томашпільського родовища	91

Органічна хімія

ДЯЧЕНКО В.Д. Препаративний шлях до N-метилморфоліній 5-етоксикарбоніл-4-(3-піридиніл)-6-феніл-3-ціано-1,4-дигідропіридин-2-тіолату та його 2-алкілтіопохідних	96
СМОЛЯР М.М., ЛОПАТИНСЬКА Х.Я., ЮТИЛОВ Ю.М., ГРЕСЬКО С.В. Галогенування 5-аміно- і 5-оксопхідних імідазо[4,5-b]піридину	100
СЛАГІН Г.І., ГЕВУСЬ О.І., МИЗЮК В.Л., КОБРИН Л.О., СИДОРОВ Ю.І. Хімізм утворення α -епокси-пероксиду з епіхлоргідрину, трет-бутилгідропероксиду та калій гідроксиду	104
УСАЧОВ В.В., ШВЕД О.М., КОЗОРЄЗОВА О.І., ПОНОМАРЬОВ О.А. Вплив структури аліфатичних карбонових кислот на каталітичний ацидоліз епіхлоргідрину	108

Хімія високомолекулярних сполук

ВІЛЕНСЬКИЙ В.О., ОВСЯНКИНА В.О., ГЛІЄВА Г.Є. Вплив розчинника та магнітного поля на структуру і теплофізичні властивості композитів поліуретан—полісахарид	113
МЕЛЬНИЧЕНКО В.І., МАНЬКО К.І., БОВКУНЕНКО О.П. Кінетика кополімеризації фторалкілметакрилатів з метилметакрилатом на початкових стадіях	118
КИСЛЕНКО В.М. Вплив в'язкості розчину на швидкість прищепленої полімеризації вінілових мономерів до крохмалю у водному середовищі	122

Інформація. Хроніка

До 70-річчя академіка НАН України В.Д. Походенка	127
--	-----

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ВИТЕР В.Н., НАГОРНЫЙ П.Г. Синтез и свойства твердого раствора замещения $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$)	75
ЛИСНЯК С.С., ПЕРКАТЮК И.И., КРИЦАК С.Л., ПАНЧАК Б.Б. Кристаллохимические параметры ферритов-гранатов	78
ГАННОВА Ю.Н., ПАЛАДЕ Д.М. Переносчики молекулярного кислорода — комплексы кобальта (II) с дипептидами аланилового ряда	81
БЛАЙДА И.А., СЛЮСАРЕНКО Л.И., ШАНИНА Т.П. Фазовый состав германийсодержащего сырья	84
ЗАСЛАВСКИЙ А.М. Синтез сложных оксидных соединений методом лазерного испарения в вакууме	87
МАРЦИН И.И., КОСОРУКОВ П.О., НАДЕЛ Л.Г., УКРАИНЕЦ И.И., МИХАЙЛИК В.А., ШПАК Л.Л. Минеральный состав и свойства бентонита Томашпольского месторождения	91

Органическая химия

ДЯЧЕНКО В.Д. Препаративный путь к N-метилморфолиний 4-(3-пиридинил)-6-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,4-дигидропиридин-2-тиолату и его 2-алкилтиопроизводным	96
СМОЛЯР Н.Н., ЛОПАТИНСКАЯ Х.Я., ЮТИЛОВ Ю.М., ГРЕСЬКО С.В. Галогенирование 5-амино- и 5-оксопроизводных имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридина	100
ЕЛАГИН Г.И., ГЕВУСЬ О.И., МИЗЮК В.Л., КОБРИН Л.О., СИДОРОВ Ю.И. Химизм образования α -эпоксипероксида из эпихлоргидрина, трет-бутилгидропероксида и калий гидроксида	104
УСАЧЕВ В.В., ШВЕД Е.Н., КОЗОРЕЗОВА Е.И., ПОНОМАРЕВ А.А. Влияние структуры алифатических карбоновых кислот на каталитический ацидолиз эпихлоргидрина	108

Химия высокомолекулярных соединений

ВИЛЕНСКИЙ В.А., ОВСЯНКИНА В.А., ГЛИЕВА Г.Е. Влияние растворителя и магнитного поля на структуру и теплофизические свойства композитов полиуретан—полисахарид	113
МЕЛЬНИЧЕНКО В.И., МАНЬКО К.И., БОВКУНЕНКО О.П. Кинетика сополимеризации фторалкилметакрилатов с метилметакрилатом на начальных стадиях	118
КИСЛЕНКО В.Н. Влияние вязкости раствора на скорость привитой полимеризации виниловых мономеров к крахмалу в водной среде	122

Информация. Хроника

К 70-летию академика НАН Украины В.Д. Походенко	127
---	-----

Contents № 4

Inorganic and Physical Chemistry

VITER V.N., NAGORNYI P.G. Synthesis and properties of the substitutional solid solution $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$)	75
LESNYAK S.S., PERKATYUK I.I., KRITSAK S.L., PANCHAK B.B. Crystal-chemical parameters of ferri-tes-garnets	78
GANOVA Yu.N., PALADE D.M. Molecular oxygen carriers-complexes of cobalt (II) with alanyl series dipeptides	81
BLAYDA I.A., SLYSARENKO L.I., SHANINA T.P. Phase composition of germanium-contained raw materials ZASLAVSKII A.M. Synthesis of the multicomponent oxides by laser vacuum evaporation	84
MARTSIN I.I., KOSORUKOV P.A., NADEL L.G., UKRAINETZ I.I., MIHAILIK V.A., SCHPAK L.L. Mineral composition and properties of Tomaschpol bentonite	87
	91

Organic Chemistry

DYACHENKO V.D. Preparative route to N-methylmorpholinium 3-cyano-5-ethoxycarbonyl-6-phenyl-4-(3-pyridinyl)-1,4-dihydropyridine-2-thiolate and his 2-alkylthioderivatives	96
SMOLYAR N.N., LOPATINSKAYA Kh.Ya., YUTILOV Yu.M., GRESKO S.V. Halogenation of 5-amino- and 5-oxoderivatives of imidazo[4,5- <i>b</i>]pyridine	100
YELAGIN G.I., GEVUS O.I., MIZYUK V.L., KOBRIN L.O., SIDOROV Yu.I. Chemism of the formation of α -epoxyperoxide from epichlorohydrin, tert-butyl hydroperoxide and potassium hydroxide	104
USACHEV V.V., SHVED Ye.N., KOZOREZOVA Ye.I., PONOMAREV A.A. Effect of structure of aliphatic carboxylic acids on catalytic acidolysis of epichlorohydrin	108

Chemistry of High-Molecular Compounds

VILENSKII V.A., OVSYANKINA V.A., GLIYEVA G.Ye. Effect of solvent and magnetic field on the structure and thermal properties of polyurethane—polysaccharide composites	113
MELNICHENKO V.I., MAN'KO K.I., BOVKUNENKO O.P. Fluoralkylmetacrylate with methylmetakrylate copolymerization kinetics on initial stages	118
KISLENKO V.N. Influence of the solution viscosity on the rate of the graft polymerization of vinyl monomers onto starch in water medium	122

Information. News Items

In commemoration of the 70th birthday of the Member of the Ukrainian National Academy of Sciences V.D. Pokhodenko	127
---	-----

УДК 546.185

В.М. Вігер, П.Г. Нагорний

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ЗАМІЩЕННЯ
($\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X$) $_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$)**

Синтезовано новий твердий розчин заміщення ($\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X$) $_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$) (моноклінна сингонія, пр.гр. $C2/c$). Крайньою точкою даного твердого розчину є $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Одержані фосфати досліджені методами хімічного та рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектроскопії. Утворення інших твердих розчинів на основі $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в досліджуваних умовах не виявлено.

На даний час був проведений ряд робіт, в яких досліджувалось ізоморфне заміщення Cu на Co, Ni або Zn у структурі фосфатів міді. Зокрема, на основі $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ синтезовано обмежені тверді розчини заміщення: $\text{Cu}_{1-X}\text{Co}_X\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.20$), $\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.14$) та $\text{Cu}_{1-Y}\text{Zn}_Y\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq Y \leq 0.08$). Всі вони ізо-структурні $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (моноклінна сингонія, пр.гр. $P2_1/a$). Крім того, одержано тверді розчини $\text{Cu}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0.41 \leq Y \leq 0.52$) та $\text{Cu}_{1-Z}\text{Ni}_Z\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0.39 \leq Z \leq 0.44$), що утворюють надструктуру відносно $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Внаслідок цього для двох останніх твердих розчинів відбувається подвоєння кристалографічного параметра a та спостерігаються якісні відмінності характеру рентгенограм та ІЧ-спектрів (у порівнянні з такими для $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та ізо-структурних з ним твердих розчинів) [1, 2]. При заміщенні Cu на Co, Ni або Zn у структурі $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.1—0.2$) (мінерал лібетеніт) одержано лише тверді розчини, які ізо-структурні останньому [3]. Варто провести аналогічні дослідження і для інших фосфатів міді, зокрема для $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Дана сполука належить до моноклінної сингонії (пр.гр. $C2/c$) [4]. Нами було встановлено, що при заміщенні Cu на Co в $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ утворюються два твердих розчини ($\text{Cu}_{1-X}\text{Co}_X$) $_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.20$) та ($\text{Cu}_{1-Y}\text{Co}_Y$) $_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0.55 \leq Y \leq 0.65$). Останній твердий розчин утворює надструктуру (відносно $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), для нього відбувається подвоєння значення кристалографічного параметра b у порівнянні з ($\text{Cu}_{1-X}\text{Co}_X$) $_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.20$). Параметри a та c для обох твердих розчинів близькі. Подібні дослідження, що були б присвячені вивченню заміщення Cu на

Ni та Zn для $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не проводились.

Метою даної роботи є синтез твердого розчину (твердих розчинів) шляхом ізоморфного заміщення Cu на Ni в структурі $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Вихідними реагентами для одержання моногідратів середніх фосфатів міді-нікелю служили: H_3PO_4 концентрації 28.2 % мас. і основні карбонати міді (56.42 % мас. Cu) та нікелю (45.89 % мас. Ni). У тефлоновий стаканчик гідротермального реактора вводили задану наважку розчину H_3PO_4 після чого невеликими порціями добавляли суміш основних карбонатів міді та нікелю (при кімнатній температурі). Для вихідних реагентів атомне співвідношення $P/(\text{Cu}+\text{Ni})=3.00$, співвідношення $W=\text{Ni}/(\text{Cu}+\text{Ni}) \cdot 100\%$ змінювали від 0 до 100 % мол. включно. Після припинення виділення газу стаканчик закривали кришкою і ставили в гідротермальну бомбу, яку поміщали у термостат. Температура становила 170 °C, час термостатування — 1 доба. Далі гідротермальну бомбу різко охолоджували до кімнатної температури, осад фільтрували, промивали водою, сушили при 80 °C.

В одній з точок було також проведено додатковий синтез при дещо змінених (порівняно з наведеними) співвідношеннях у вихідних реагентах. Для даного експерименту співвідношення у вихідних реагентах становили $P/(\text{Cu}+\text{Ni})=2.00$ (ат.) і $W=40\%$ мол. Решта умов ідентична описаним вище.

Вихідні та синтезовані продукти аналізували наступним чином. Сумарний вміст міді та нікелю визначали зворотним комплексонометричним титруванням у середовищі уротропінового буфера при pH 5.5. Індикатор — ксиленоловий оранжевий, титрант — 0.01 M розчин ZnSO_4 . Нікель ана-

Т а б л и ц я 1

Характеристики твердого розчину заміщення $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$)

Реагенти		Синтезовані фосфати						Формула речовини
Cu	Ni	P	Cu	Ni	H ₂ O	$\frac{P}{Cu+Ni}$	$\frac{H_2O}{P}$	
% мол.		% мас.				ат.		
100	0	15.56	47.39	—	5.03	0.67	0.56	Cu ₃ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O
90	10	15.57	46.00	1.75	4.81	0.67	0.53	(Cu _{0.96} Ni _{0.04}) ₃ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O
80	20	15.63	43.86	3.28	5.02	0.68	0.55	(Cu _{0.92} Ni _{0.08}) ₃ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O
70	30	15.41	42.22	5.48	5.08	0.66	0.57	(Cu _{0.88} Ni _{0.12}) ₃ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O
60	40	16.31	36.01	8.43	6.42	0.74	0.68	(Cu _{1-X} Ni _X) ₃ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O (0 ≤ X ≤ 0.12) та Cu _{1-Z} Ni _Z HPO ₄ ·H ₂ O
40	60	17.15	20.03	16.06	15.52	0.94	1.56	
0	100	17.05	—	32.37	19.83	1.00	2.00	NiHPO ₄ ·1.5H ₂ O

лізували аналогічно після попереднього маску-вання міді тіосульфатом [5, 6]. Вміст міді розраховували за різницею. Фосфор визначали гравіметрично хінолін-молібденовим методом [7]. Точність хімічного аналізу відповідала можливостям наведених методів. Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили з допомогою приладу ДРОН-4-07, в точковому режимі (CoK_α -випромінювання, внутрішній стандарт — NaCl). Рентгенограми індиціювали методом найменших квадратів, використовуючи сервісні програми. ІЧ-спектри поглинання зняті на приладі UR-20 в інтервалі хвильових чисел $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$, зразки готували методом пресування таблеток з KBr.

Як свідчать дані хімічного аналізу (табл. 1), фосфати, що були синтезовані в області $0 \leq W \leq 30$ % мол., характеризуються атомними співвідношеннями, близькими до $P/(\text{Cu}+\text{Ni})=0.67$ та $\text{H}_2\text{O}/P=0.50$. Тобто за валовим складом вони відповідають формулі $\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, де M^{II} — дво-валентний катіон.

Згідно з даними РФА, всі зразки, синтезовані при $0 \leq W \leq 30$ % мол., мають подібні рентгенограми, які свідчать про їх однофазність. Значення параметрів елементарної комірки для них також близькі (табл. 2). Для $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ значення параметрів елементарної комірки задовільно узгоджуються з даними роботи [4]. Наведене свідчить про утворення в області $0 \leq W \leq 30$ % мол. обмеженого твердого розчину заміщення $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$) (моноклінна сингонія пр.гр. $C2/c$).

Для фосфатів, одержаних при $W > 30$

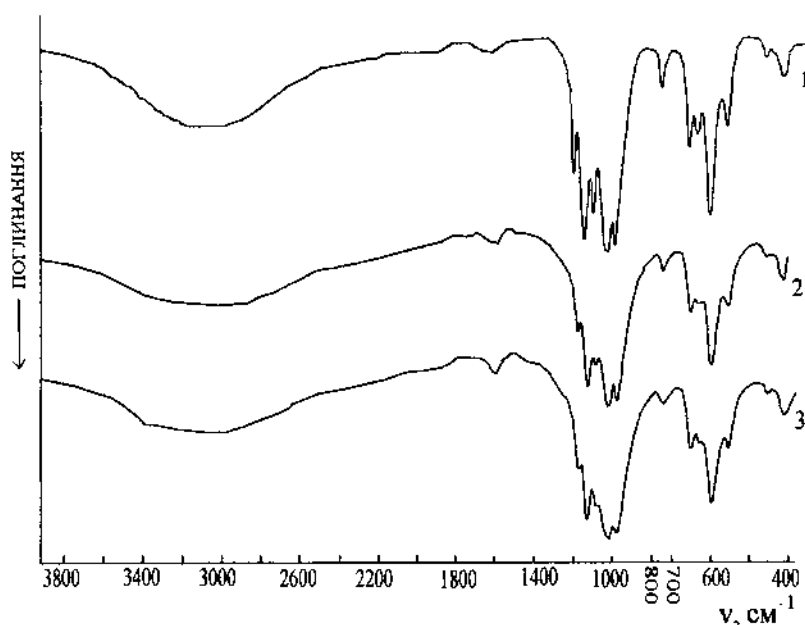
% мол. атомні співвідношення складають: $P/(\text{Cu}+\text{Ni}) > 0.67$ та $\text{H}_2\text{O}/P > 0.50$, що вказує на утворення гідрофосфатів. На рентгенограмах зразків, синтезованих при $W=40$ та $W=60$ % мол. присутні лінії двох фаз — твердого розчину $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$) та описаного раніше твердого розчину $\text{Cu}_{1-Z}\text{Ni}_Z\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (область гомогенності в даних умовах не встановлено). Останній характеризується утворенням надструктури відносно $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2]. З даних хімічного аналізу та РФА випливає, що в суміші, яка утворюється при $W=40$ % мол., основним компонентом є $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$), а в зразку, синтезованому при $W=60$ % мол., присутній в основному $\text{Cu}_{1-Z}\text{Ni}_Z\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для зразка, одержаного в точці $W=100$ % мол., атомні співвідношення практично рівні $P/\text{Ni}=1.00$ та $\text{H}_2\text{O}/P=2.00$, тобто вони відповідають розрахованим для формули $\text{NiHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. На рентгенограмі останнього зразка присутні тільки рефлекси $\text{NiHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [8]. Визначені нами параметри елементарної комірки $\text{NiHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2) задовільно співпадають з даними цитованого дже-

Т а б л и ц я 2

Параметри елементарної комірки синтезованих фосфатів

Речовина	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β, град.	V, нм ³
	нм				
Cu ₃ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O	1.7832	0.6207	1.2173	105.47	1.2985
(Cu _{0.92} Ni _{0.08}) ₃ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O	1.7826	0.6261	1.2168	105.60	1.3080
(Cu _{0.88} Ni _{0.12}) ₃ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O	1.7780	0.6517	1.2141	105.30	1.3570
NiHPO ₄ ·1.5H ₂ O	0.8330	1.5590	1.2845	—	1.6681



ІЧ-спектри поглинання: 1 — $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
2 — $(\text{Cu}_{0.92}\text{Ni}_{0.08})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3 — $(\text{Cu}_{0.88}\text{Ni}_{0.12})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

рела. Отже, при $W=100\%$ мол. утворюється чистий $\text{NiHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Як видно з рисунку, ІЧ-спектри $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$) подібні між собою в області як валентних, так і деформаційних коливань фосфатного аніона. В області коливань молекул H_2O (близько 3500 cm^{-1}) спектри також досить подібні. З цього можна зробити висновок про збереження симетрії ґратки в цілому.

В проведених нами експериментах не вдалося синтезувати твердий розчин з надструктурою відносно $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ шляхом заміщення Cu на Ni , в той же час, при заміщенні Cu на Co такий твердий розчин утворюється. Ми вважаємо, що причиною цього є не фактори, які безпосередньо впливають на ізоморфне заміщення, а особливості фазоутворення у дослідженій системі (утворення гідрофосфатів при збільшенні вмісту нікелю у вихідних реагентах).

Спроби одержати в чистому вигляді при $W \geq 40\%$ мол. твердий розчин (чи два тверді розчини) на основі $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не дали позитивних результатів. Зокрема, зменшення у вихідних реагентах атомного співвідношення $\text{P}/(\text{Cu}+\text{Ni})$ (з метою запобігання утворенню гідрофосфатів міді-нікелю) виявилось неефективним. Так, якщо у вихідних реагентах $\text{P}/(\text{Cu}+\text{Ni})=2.00$ (ат.) і $W=40\%$ мол., то спостерігається одночасне утворення ос-

новного фосфату $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.1-0.2$) (чи твердого розчину на його основі).

Таким чином, методом гідротермального синтезу одержано новий твердий розчин заміщення $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$), (моноклінна сингонія, пр.гр. $C2/c$). Утворення інших твердих розчинів заміщення на основі $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в досліджених умовах не відмічено.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано новий твердий розчин заміщення $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$) (моноклінна сингонія, пр.гр. $C2/c$). Он изоструктурен $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который является крайней точкой данного твердого раствора. Полученные фосфаты исследованы методами химического и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии. Установлено, что фосфаты $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$) имеют схожие рентгенограммы и характеризуются близкими значениями параметров элементарной ячейки. ИК-спектры $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$) также подобны. Образование других твердых растворов на основе $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в исследуемых условиях не отмечено.

SUMMARY. The new solid solution of substitution $(\text{Cu}_{1-X}\text{Ni}_X)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq X \leq 0.12$) has been obtained. Unit cell is monoclinic; sp.gr. $C2/c$. Synthesized phosphates were investigated by chemical analysis, X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy. The formation of another solid solutions (on the base of $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) did not observed under investigated conditions.

1. Вітер В.Н., Щегров Л.Н. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 4. -С. 74—78.
2. Нагорний П.Г., Вітер В.М. // Там же. -2002. -**68**, № 5. -С. 13—16.
3. Нагорний П.Г., Вітер В.М. // Там же. -2004. -**70**, № 4. -С. 76—81.
4. Cuolennec Y., Lecerf A., Riou A., Crerault Y. // Comp. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. II. -1984. -**299**, № 4. -Р. 155—158.
5. Подчайнова В.Н., Смирнова Л.М. Медь. -М.: Наука, 1990.
6. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. -М.: Наука, 1966.
7. ГОСТ 20851-75. Удобрения минеральные: Методы анализа. -М.: Изд-во стандартов, 1986.
8. JCPDS International Center for Diffraction Data, № 39-706.

КРИСТАЛОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ФЕРИТІВ-ГРАНАТІВ

Досліджено кристалохімічні параметри — міжатомні відстані та період елементарної комірки гранатів. Із застосуванням методу кристалоквазіхімії розглядається можливість прогнозування нових сполук типу гранату і їх фізико-хімічних властивостей. Встановлюються межі, у яких змінюються міжатомні відстані, приводиться рівняння для теоретичного визначення параметра елементарної комірки гранатів.

Синтезу та дослідженню феритів-гранатів у монокристалах та плівках приділяється значна увага. Але порівняно з шпінельними феритами ферити-гранати вивчені в значно меншій мірі, особливо це стосується кристалохімії гранатів і прогнозування нових перспективних гранатів та їх властивостей. Метою даної роботи є дослідження кристалохімічних параметрів — міжатомних відстаней та періоду елементарної комірки гранатів. На підставі цих даних із застосуванням методу кристалоквазіхімії виникає можливість прогнозування нових сполук типу гранату та їх фізико-хімічних властивостей.

Проведено аналіз кристалохімічних параметрів 50 зразків гранатів різного хімічного складу [2, 7, 8, 10] (табл. 1). Як відомо, кристалічна решітка гранату складається з трьох підрешіток: тетраедричної (А), октаедричної (В) та додекаедричної (С); відповідно відстані катіон—аніон: α -тетраедрична, β -октаедрична, γ -додекаедрична. У зв'язку з тим, що, порівняно з шпінеллю, тетраедричні та октаедричні вузли в деякій мірі деформовані, а додекаедричні відстані відрізняються від інших на 2.5 % [5], величини α , β , γ мають середні значення. Ці відстані визначалися з робіт [1, 2].

Нами було запропоноване рівняння для визначення параметра елементарної комірки аналогічно спрощеному рівнянню Пуа для шпінелей [1]; для гранатів, на відміну від шпінелей, введено третій член, який враховує додекаедричну відстань. Третій член визначено на основі експериментально відомих значень параметра елементарної комірки гранатів. Запропоноване нами рівняння для обчислення параметру елемен-

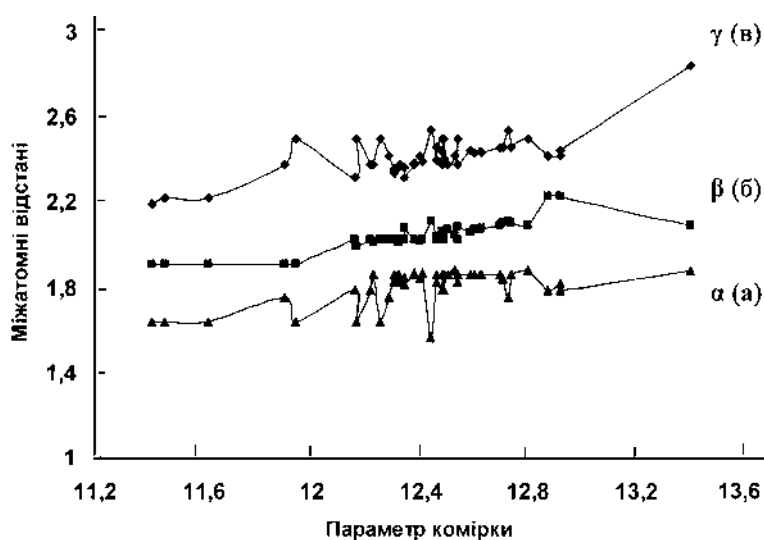


Рис. 1. Залежність міжатомних відстаней від параметру елементарної комірки в тетраедричних (а), октаедричних (б) та додекаедричних (в) позиціях гранатів.

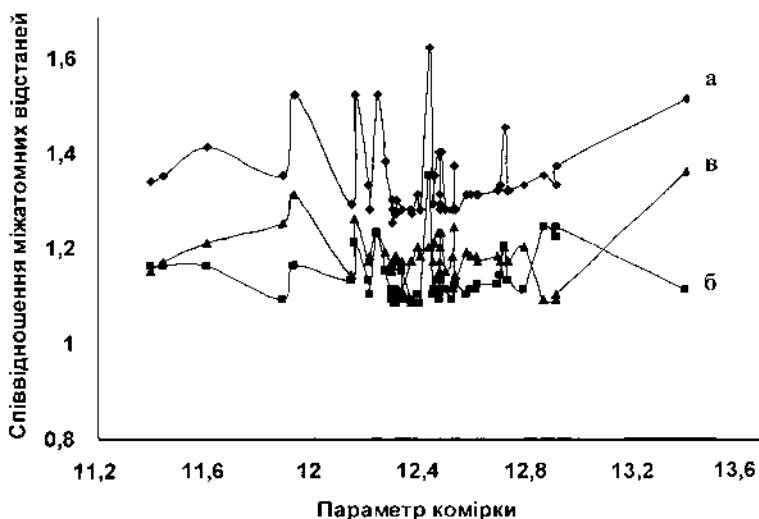


Рис. 2. Залежність співвідношення міжатомних відстаней γ/α (а), β/α (б) і γ/β (в) від параметру елементарної комірки гранатів.

Т а б л и ц я 1

Міжатомні відстані та їх співвідношення, параметр елементарної комірки для гранатів різного хімічного складу

Сполука	<i>a</i> , Å	{ γ }	[β]	(α)	γ/α	β/α	γ/β
{Mg ₃ }[Al ₂](Si ₃)O ₁₂	11.41	2.19	1.903	1.638	1.34	1.16	1.15
{Fe ²⁺ ₃ }[Al ₂](Si ₃)O ₁₂	11.457	2.217	1.903	1.638	1.35	1.16	1.17
{Mn ²⁺ ₃ }[Al ₂](Si ₃)O ₁₂	11.617	2.217	1.903	1.638	1.41	1.16	1.21
{Y ₃ }[Al ₂](Al ₃)O ₁₂	11.899	2.371	1.903	1.751	1.35	1.09	1.25
{Ca ₃ }[Al ₂](Si ₃)O ₁₂	11.939	2.494	1.903	1.638	1.52	1.16	1.31
{Ca ₃ }[Cr ₂](Si ₃)O ₁₂	12.163	2.494	1.987	1.638	1.52	1.21	1.26
{Ca ₃ }[Fe ³⁺ ₂](Si ₃)O ₁₂	12.251	2.494	2.02	1.638	1.52	1.23	1.23
{Lu ₃ }[Fe ³⁺ ₂](Fe ₃)O ₁₂	12.306	2.331	2.02	1.858	1.25	1.09	1.15
{Mn ²⁺ ₃ }[Nb ²⁺ Zn ²⁺](Fe ³⁺ Ge ⁴⁺)O ₁₂	12.342	2.309	2.076	1.809	1.28	1.15	1.11
{Y ₃ }[Fe ₂](Fe ₃)O ₁₂	12.376	2.371	2.02	1.858	1.28	1.09	1.17
{Y ₂ Ca}[Fe _{1.85} Ge _{0.15}](Ge _{0.85} Fe _{2.15})O ₁₂	12.399	2.412	2.014	1.837	1.31	1.1	1.2
{NaCa ₂ }[Mg ₂](P ⁵⁺ ₃)O ₁₂	12.44	2.536	2.106	1.564	1.62	1.35	1.2
{YCa ₂ }[Fe ³⁺ ₂](Fe ³⁺ V ⁵⁺)O ₁₂	12.462	2.453	2.02	1.821	1.35	1.11	1.21
{Sm ₃ }[Fe ₂](Fe ₃)O ₁₂	12.482	2.432	2.02	1.858	1.31	1.09	1.2
{Y ₃ }[In _{0.5} Fe _{1.5}](Fe ₃)O ₁₂	12.483	2.371	2.06	1.858	1.28	1.11	1.15
{Ca}[TiNi](Ge ₃)O ₁₂	12.488	2.494	2.024	1.785	1.4	1.13	1.23
{Gd ₃ }[Ga ₂](Ga ₃)O ₁₂	12.528	2.411	2.04	1.877	1.28	1.09	1.18
{Bi ³⁺ Ca ₂ }[Fe ³⁺ ₂](Fe ³⁺ V ⁵⁺)O ₁₂	12.537	2.496	2.02	1.821	1.37	1.11	1.24
{NaCa ₂ }[Mg ₂](V ⁵⁺ ₃)O ₁₂	12.723	2.536	2.106	1.748	1.45	1.2	1.2
{Y ₃ }[Fe ₂](Fe ₂ Al)O ₁₂	12.322	2.371	2.02	1.822	1.3	1.11	1.17
{Y ₃ }[Fe ₂](Fe ₂ Ga)O ₁₂	12.377	2.377	2.02	1.864	1.27	1.08	1.17
{Y ₃ }[CrFe](Fe ₃)O ₁₂	12.225	2.371	2.004	1.858	1.28	1.1	1.18
{Y ₃ }[Fe ₂](FeAl ₂)O ₁₂	12.215	2.371	2.02	1.787	1.33	1.13	1.17
{Gd ₃ }[Fe ₂](Al ₃)O ₁₂	12.282	2.411	2.02	1.751	1.38	1.15	1.19
{Dy ₃ }[Fe ₂](Fe ₂ Ga)O ₁₂	12.409	2.384	2.02	1.864	1.28	1.08	1.18
{Er ₃ }[FeCr](Fe ₃)O ₁₂	12.317	2.361	2.004	1.858	1.27	1.08	1.18
{Er ₃ }[Fe ₂](Fe ₂ Al)O ₁₂	12.305	2.34	2.02	1.822	1.3	1.11	1.17
{Mn ²⁺ Y ₂ }[Fe ₂](Fe ₂ Ge ⁴⁺)O ₁₂	12.304	2.35	2.02	1.834	1.28	1.1	1.16
{Mn ₃ }[Fe ₂](Ge ₃)O ₁₂	12.157	2.309	2.02	1.785	1.29	1.13	1.14
{Ca ₃ }[Fe ₂](Ge ₃)O ₁₂	12.479	2.494	2.02	1.785	1.4	1.13	1.23
{Gd ₃ }[Mn ²⁺](Ge ₂ Ga)O ₁₂	12.916	2.411	2.22	1.816	1.33	1.22	1.09
{CaGd ₂ }[Mn ₂](Ge ₃)O ₁₂	12.917	2.439	2.22	1.785	1.37	1.24	1.1
{Ca ₃ }[Fe ₂](Ge ₃)O ₁₂	12.485	2.494	2.02	1.785	1.4	1.13	1.23
{CaY ₂ }[Mn ₂](Ge ₃)O ₁₂	12.869	2.412	2.22	1.785	1.35	1.24	1.09
{Ba ₃ }[Sn ₂](Fe ₂ Sn)O ₁₂	13.399	2.839	2.086	1.878	1.51	1.11	1.36
{Ca ₃ }[Sn ₂](Fe ₂ Sn)O ₁₂	12.798	2.494	2.086	1.878	1.33	1.11	1.2
{Ca ₂ Y}[Sn ₂](Fe ₃)O ₁₂	12.696	2.453	2.086	1.858	1.32	1.12	1.18
{Ca _{0.5} Y _{2.5} }[Fe _{1.5} Sn _{0.5}](Fe ₃)O ₁₂	12.459	2.392	2.037	1.858	1.29	1.1	1.17
{Ca _{1.5} Y _{1.5} }[Sn _{1.5} Fe _{0.5}](Fe ₃)O ₁₂	12.619	2.433	2.07	1.858	1.31	1.11	1.18
{YCa ₂ }[Zr ₂](Fe ₃)O ₁₂	12.734	2.453	2.1	1.858	1.32	1.13	1.17
{Y _{2.4} Ca _{0.6} }[Zr _{0.6} Fe _{1.4}](Fe ₃)O ₁₂	12.485	2.396	2.044	1.858	1.29	1.1	1.17
{Y _{1.6} Ca _{1.4} }[Zr _{1.4} Fe _{0.6}](Fe ₃)O ₁₂	12.626	2.428	2.076	1.858	1.31	1.12	1.17
{Y _{1.6} Ca _{1.4} }[Sn _{1.4} Fe _{0.6}](Fe ₃)O ₁₂	12.599	2.428	2.066	1.858	1.31	1.11	1.18
{Y ₃ }[In _{0.5} Fe _{1.5}](Fe ₃)O ₁₂	12.54	2.371	2.081	1.858	1.28	1.12	1.14
{Y ₃ }[Se _{0.8} Fe _{1.2}](Fe ₃)O ₁₂	12.503	2.371	2.067	1.858	1.28	1.11	1.15
{YCa ₂ }[Zr ₂](Fe _{2.5} Al _{0.5})O ₁₂	12.706	2.453	2.1	1.84	1.33	1.14	1.17

Сполука	a , Å	$\{\gamma\}$	$[\beta]$	(α)	γ/α	β/α	γ/β
$\{\text{YCa}_2\}[\text{Zr}_2](\text{Fe}_{2.5}\text{Ga}_{0.5})\text{O}_{12}$	12.738	2.453	2.1	1.861	1.32	1.13	1.17
$\{\text{Mn}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_{2.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_{12}$	12.341	2.361	2.02	1.846	1.28	1.09	1.17
$\{\text{Mn}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\}[\text{Fe}](\text{Fe}_{2.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_{12}$	12.32	2.361	2.005	1.858	1.27	1.08	1.18
$\{\text{Gd}_2\text{Ca}\}[\text{SnFe}](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$	12.584	2.439	2.053	1.858	1.31	1.1	1.19

Т а б л и ц я 2

Межі, в яких змінюються міжатомні відстані (Å) для гранатів

Від- стань	Змінюється в межах	Найбільш імовірні значення	Відсоток гранатів з найбільш імовірним значенням
α	1.564–1.878	1.832 ± 0.046	80
β	1.903–2.220	2.044 ± 0.056	84
γ	2.190–2.839	2.430 ± 0.070	80

тарної комірки гранатів має вигляд:

$$a(\text{Å}) = 1.5396\alpha + 2.6667\beta + 1.7429\gamma.$$

Різниця між розрахованим параметром і експериментально визначеним не перевищує ± 0.01 Å.

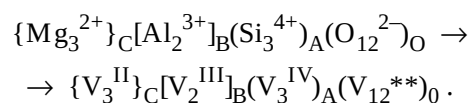
В табл. 2 приведені дані по міжатомних відстанях; видно, що більшість значень α , β , γ знаходяться в досить вузьких межах (рис. 1).

Розглянемо співвідношення між тетра-, окта- та додекаедричними відстанями (рис. 2). В більшості випадків β більше за α на 12 %, а γ більше за β на 19 %. Розрахунки показують, що співвідношення $\gamma/\alpha = 1.34 \pm 0.07$. Параметр елементарної комірки змінюється в межах 11.410–13.400 Å; найбільш імовірним є $a(\text{Å}) = 12.45 \pm 0.29$. При збільшенні додекаедричної відстані періоду елементарної комірки тетра- та октаедричні відстані мають максимальне значення при $\gamma = 2.43$ Å.

Наведені дані по міжатомних відстанях надають можливість прогнозувати як нові хімічні сполуки типу гранатів, так і їх тверді розчини. Найбільш достовірний прогноз здійснюється на основі максимальних імовірностей міжатомних відстаней та їх співвідношення. При цьому слід враховувати розподіл катіонів по підрешітках. На підставі цих даних є можливість розрахувати величину магнітного моменту в залежності від хімічного складу та розподілу катіонів у решітці гранату. Що стосується прогнозу електричних, оптичних та хімічних властивостей, пропонуємо

використовувати кристалоквазіхімічну модель [3].

Аналогічно благородній шпінелі антиструктура гранату визначається напівблагородним мінералом пиропом (Ругоре) [4]:



Фігурні, квадратні і круглі дужки (C,B,A) визначають відповідно додека-, окта- і тетраедричну позиції. Кисень знаходиться в круглих дужках в позиції кисню. Буква V означає катіонні та кисневу (аніонну) вакансії. Позначення II, III та IV визначають величину негативного заряду катіонних вакансій відповідно -2 , -3 , -4 . Крапки визначають позитивний заряд аніонної вакансії ($+2$).

Резонанс антиструктури з кристалохімічною формулою гранату приводить до кристалоквазіхімічної формули. Наприклад, для залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) $\{\text{Y}_3^{3+}\}_C[\text{Fe}_2^{3+}]_B(\text{Fe}_3^{3+})_A(\text{O}_{12})_O$. Кристалоквазіхімічна формула ЗІГ запишеться: $\{\text{Y}_3^*\}_C[\text{Fe}_2^x]_B(\text{Fe}_3^x)_A(\text{O}_{12}^x)_O$. Хрест визначає нульовий ефективний заряд. Кристалоквазіхімічна формула дає нову інформацію про властивості даного гранату. Наприклад, ми бачимо, що електропровідність буде здійснюватися за рахунок непрямого обміну (через кисень) електронами між тетраедричною та додекаедричною позиціями. Що стосується хімічних властивостей, то вони в значній мірі визначаються наявністю акцепторних додекаедричних центрів та донорних тетраедричних центрів. Для нестехіометричних гранатів антиструктура дозволяє визначити природу дефектів, прогнозувати властивості та механізм процесів з їх участю.

РЕЗЮМЕ. В результате анализа абсолютного большинства соединений типа граната установлены границы, в пределах которых изменяются межуатомные расстояния катион-анион для тетра-, окта- и додекаэдрических позиций. Выведено уравнение, которое позволяет теоретически установить параметр элементарной ячейки граната по межуатомным расстояниям. Уста-

новлены соотношения межуатомных расстояний и параметров ячейки. Приведенные кристаллохимические данные позволяют прогнозировать синтез новых соединений типа граната. Использована кристаллоквазихимическая модель для прогнозирования физико-химических свойств гранатов (реакционная и каталитическая способность, механизмы реакций, электрические и оптические свойства).

SUMMARY. Because of analysis of absolute majority of compound as a pomegranate the boundaries, within the limits of which change the interatomic distances cation-anion for tetra-, octa- and dodecahedral positions, are set. Equalization which allows in theory to set the parameter of elementary cell of pomegranate on interatomic distances is shown out. Correlations of interatomic distances and parameters of cell are set. The resulted crystallochemical information allows forecasting the synthesis of new connections as a pomegranate. A crystalloquasichemical model is used for prognostication of physical and chemical properties of pomegranates (reac-

tionary and catalytic ability, mechanisms of reactions, electric and optical properties).

1. Лисняк С.С. // Докл. АН СССР. -1991. -320, № 6. -С. 1405—1407.
2. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. -М: Мир, 1962.
3. Лисняк С.С. // Дис. ... докт. хим. наук. -Львов, 1993.
4. *Magnesium Aluminium Silicate* (Pyrope). -ASTM. -P. 15—742.
5. Лисняк С.С. // Изв. РАН. Неорган. материалы. -1992. -28, № 9. -С. 1913—1917.
6. Лисняк С.С., Матковский Н.П., Перкатюк И.Й. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 8. -С. 88—94.
7. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. -М.: Мир, 1976. -Т. 1, 2.
8. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. -Л.: Химия, 1983.
9. Лакс Б., Баттон К. Сверхвысокочастотные ферриты и ферритмагнетики. -М.: Мир, 1965.
10. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. -М.: Госгеолтехиздат, 1961.

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 18.10.2004

УДК 546.732+541.49'122

Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе

ПЕРЕНОСЧИКИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА — КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (II) С ДИПЕПТИДАМИ АЛАНИЛОВОГО РЯДА

pH-Метрически изучен процесс комплексообразования в системах кобальт (II)—дипептид (аланилаланин, аланилнорвалин, аланилнорлейцин, аланилвалин, аланиллейцин)—кислород при 25 °С и ионной силе 0.1 (KNO₃). Предложена схема равновесий, составлена математическая модель процесса и рассчитаны индивидуальные константы равновесия.

В предыдущих работах [1, 2] были изучены процессы поглощения молекулярного кислорода комплексами кобальта с дипептидами глицилового ряда: глицилглицином, глицилвалином, глицилнорвалином, глицилнорлейцином, глицилаланином, глициллейцином. Данная работа посвящена изучению оксигенации комплексов кобальта (II) с дипептидами аланилового ряда — аланилаланином (Alaala), аланилвалином (Alaval), аланилнорвалином (Alan-val), аланиллейцином (Alaleu), аланилнорлейцином (Alan-leu).

В работе были использованы: гексагидрат нитрата кобальта, квалификации х.ч., дипептиды (аланилаланин, аланилнорвалин, аланилнорлейцин, аланилвалин, аланиллейцин) фирмы Reanal,

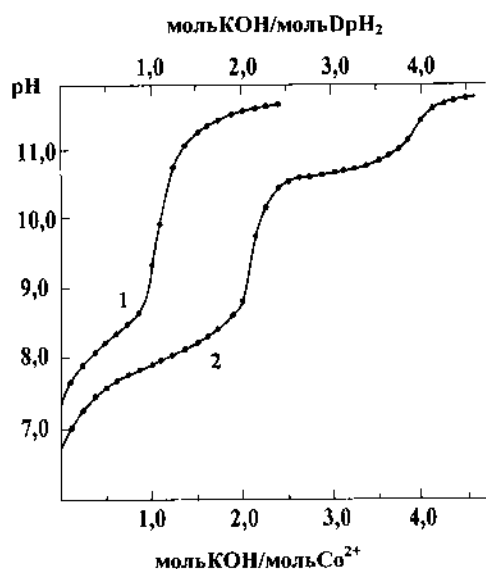
0.1 н. раствор гидроксида калия, свободный от карбонатов. Комплексообразование и оксигенация изучались pH-метрически на милливольтметре pH-121 при температуре 25 ± 0.1 °С и ионной силе 0.1 (KNO₃). Расчет значений констант равновесия проводили на ПЭВМ типа Intel Pentium 386 по методу Нелдера и Мида [3] по программе, описанной в работе [4]. Доверительные интервалы значений констант определяли согласно [5].

Как было установлено [1, 2], в присутствии кислорода, в воздушной среде, комплексы CoDpDpH⁺ и Co(Dp)₂²⁻ обратимо поглощают молекулярный кислород с образованием оксигенированных комплексов (CoDpDpH)₂O₂²⁻ и (CoDp)₂O₂⁴⁻. Образование оксигенированного комплекса

© Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе, 2006

$(\text{CoDp}_2)_2\text{O}_2^{4-}$ состоит из нескольких стадий: реакции образования оксигенированного комплекса $(\text{CoDpDpH})_2\text{O}_2^{2-}$ и двух реакций депротонирования вначале одной, затем другой группы DpH^- с образованием промежуточного продукта $(\text{Dp})_2\text{CoO}_2\text{CoDpDpH}^{3-}$.

На рисунке приведены кривые титрования щелочью аланилнорвалина (кривая 1) и раствора смеси соли кобальта и аланилнорвалина (мольное отношение 1:2) на воздухе (кривая 2). Для остальных дипептидов аланилового ряда кривые титрования аналогичны.



Кривые титрования щелочью раствора аланилнорвалина (1) и раствора смеси соли кобальта и аланилнорвалина (мольное отношение 1:2) в атмосфере воздуха (2).

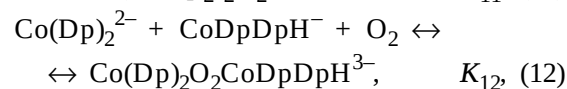
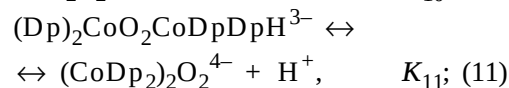
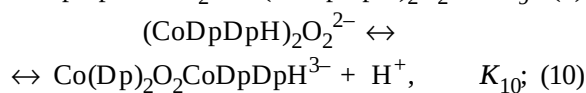
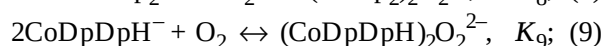
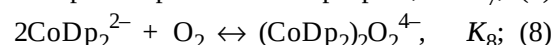
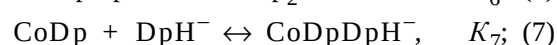
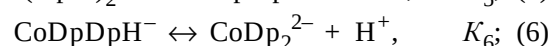
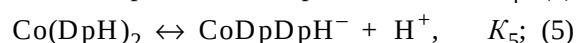
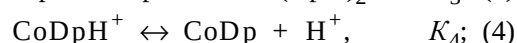
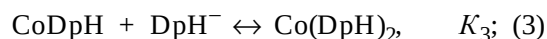
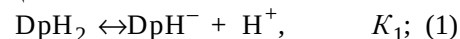
На основании проведенных исследований [6, 7] сделан вывод, что в водном растворе дипептида существуют только молекулы дипептида и однозарядный анион дипептида:



Участок кривой титрования смеси соли кобальта и дипептида (мольное отношение 1:2) на воздухе после добавления более 2 экв щелочи на моль кобальта проходит ниже кривой титрования неkoordinированного дипептида и воды, что говорит о титровании координированного аниона DpH^- . При титровании на воздухе, в отличие от титрования в инертной атмосфере [6, 7], не наблюдается помутнение раствора, что свидетельствует об устойчивости образующихся оксигенированных комплексов.

На основании литературных данных по ис-

следованию дипептидных комплексов кобальта (II) в инертной атмосфере [6, 7] и полученных данных по исследованию этих систем в атмосфере воздуха [1, 2], составлена общая схема процесса комплексообразования и оксигенации в системах кобальт (II)—дипептид—кислород, включающая реакции:



где DpH_2 — молекула дипептида (аланилаланин, аланилвалин, аланилнорвалин, аланиллейцин, аланилнорлейцин), DpH^- и Dp^{2-} — соответственно одно- и двухзарядные анионы дипептида.

Для приведенной выше схемы равновесий (уравнение (1)—(12)), аналогично методике, описанной в работах [1, 2], была составлена математическая модель процесса, полученная совместным решением уравнений материального баланса по кобальту, дипептиду, и уравнения электронейтральности, в которых концентрации всех компонентов уравнений выражены через равновесные концентрации свободных ионов кобальта, свободного дипептида и экспериментально определяемые концентрации водородных ионов.

Расчет индивидуальных констант комплексообразования и оксигенации кобальта (II) с дипептидами в воздушной среде проводили, решая на ЭВМ математическую модель процесса используя экспериментальные данные pH-метрического титрования щелочью растворов смеси соли кобальта (II) и дипептида (мольное отношение 1:2) на воздухе, приведенные в табл. 1.

Значения констант K_1 — K_7 (комплексообразования в инертной атмосфере) получены нами

Т а б л и ц а 1

Данные pH-метрического титрования системы кобальт (II)—дипептид (аланилового ряда) в атмосфере воздуха ($[\text{Co}^{2+}] : [\text{DpH}_2] = 1:2$, $t=25^\circ\text{C}$, $\mu=0.1$ (KNO_3), $\alpha=\text{моль KOH}/\text{моль Co}^{2+}$)

α	pH					α	pH				
	Alaala	Ala n-val	Ala n-leu	Alaval	Alaleu		Alaala	Ala n-val	Ala n-leu	Alaval	Alaleu
0.25	7.02	7.21	7.50	7.34	7.55	2.50	10.27	10.30	10.28	10.45	10.42
0.50	7.80	7.48	7.93	7.80	7.87	2.75	10.30	10.60	10.57	10.88	10.50
0.75	7.90	7.72	8.10	7.97	8.05	3.00	10.47	10.80	10.60	10.95	10.65
1.00	8.03	7.91	8.23	8.02	8.15	3.25	10.75	10.91	10.87	11.08	10.90
1.25	8.10	8.17	8.51	8.17	8.50	3.50	11.05	11.05	11.10	11.23	11.01
1.50	8.45	8.58	8.80	8.32	8.87	3.75	11.50	11.48	11.54	11.38	11.31
1.75	8.93	9.03	9.12	9.01	9.13	4.00	11.53	11.60	11.60	11.50	11.64
2.00	9.57	9.60	9.64	9.51	9.57	4.25	11.54	11.62	11.68	11.52	11.80
2.25	10.03	10.10	10.10	10.11	10.07						

П р и м е ч а н и е. В таблице приведены средние значения, доверительные границы не превышают ± 0.07 .

Т а б л и ц а 2

Значения логарифмов индивидуальных констант равновесия в системе кобальт (II)—дипептид (аланилового ряда)—кислород в атмосфере воздуха ($t=25^\circ\text{C}$; $\mu=0.1$ (KNO_3))

Дипептид	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$	$\lg K_6$	$\lg K_7$	$\lg K_8$	$\lg K_9$	$\lg K_{10}$	$\lg K_{11}$	$\lg K_{12}$
Аланилаланин	-8.40	3.38	2.14	-11.14	-10.66	-10.84	2.62	7.70	6.78	-10.27	-10.49	7.35
Аланилнорвалин	-8.45	3.12	2.15	-11.05	-10.52	-10.83	2.68	7.76	6.75	-10.20	-10.45	7.38
Аланилнорлейцин	-8.49	3.04	2.08	-11.11	-10.48	-10.65	2.71	7.84	6.84	-10.08	-10.22	7.41
Аланилвалин	-8.44	2.66	2.02	-10.98	-10.38	-10.55	2.62	7.86	6.80	-9.96	-10.08	7.39
Аланиллейцин	-8.31	2.57	2.01	-10.92	-10.13	-10.47	2.80	7.92	6.82	-9.88	-9.96	7.41

ранее [7], константы K_{11} , K_{12} рассчитаны по уравнениям (13) и (14) и являются производными константами:

$$K_{11} = \frac{K_6^2 K_8}{K_9 K_{10}}; \quad (13) \quad K_{12} = \frac{K_9 K_{10}}{K_6}. \quad (14)$$

Полученные значения индивидуальных констант приведены в табл. 2.

Адекватность математической модели реальному процессу проверялась сравнением константы K_3 , полученной расчетным путем по математической модели со значением, взятым из литературы [8], отклонение значения константы, рассчитанной по модели, от значения константы, взятой из литературы, составляет не более 0.22 логарифмических единиц; сравнением кривых титрования, полученных экспериментальным путем (точки на рисунке) с кривыми титрования рассчитанными по математической модели (линии на рисунке), доверительные границы не превышают 0.1 ед. pH.

РЕЗЮМЕ. pH-Метрично досліджено процес комплексоутворення у системах кобальт (II)—дипептид (аланілаланін, аланілнорвалін, аланілнорлейцин, аланілвалін, аланіллейцин)—кисень при 25°C та йонній силі 0.1 (KNO_3). Запропоновано схему рівноваг, складено математичну модель процесу і розраховано індивідуальні константи рівноваг усіх стадій процесу.

SUMMARY. We have studied process of complex formation in system of cobalt (II)—dipeptide (alanilalanin, alanilnorvalin, alanilnorleucin, alanilvalin, alanilleucin)—oxygen of air at 25°C and ion force 0.1 (KNO_3), with the help of pH-measuring. We propose a scheme of equilibriums. We have make up mathematical model and have calculated individual equilibrium constants of all steps of this process.

1. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ. -2002. -№ 6. -С. 32—36.
2. Ганнова Ю.Н., Паладе Д.М. Наук. праці ДонНТУ. Сер. хім. і хім. технол. -2004. -Вип. 77. -С. 17—22.

3. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. -М.: Мир. 1975.
4. Ожерельев И.Д., Антонова Г.В. Деп. ОНИИТЭ-ХИМ, № 1150-ХII 86. -1987.
5. Щербакова Э.С., Бугаевский А.А., Карпов И.И. и др. Математические вопросы исследования химических равновесий. -Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1978.

6. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // Координац. химия. -2003. -29, № 2. -С. 113—116.
7. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ. -2002. -№ 1. -С. 11—14.
8. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами / Под ред. К.Б. Яцимирского. -Киев.: Наук. думка, 1979.

Донецкий государственный технический университет

Поступила 16.12.2004

УДК 669.783

И.А. Блайда, Л.И. Слюсаренко, Т.П. Шанина

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Фазовый состав германийсодержащего сырья исследовали химическими и физическими методами, основываясь на изучении поведения германия при действии на образцы различных реагентов в сочетании с нагреванием, окислением или восстановлением. Данный методологический подход позволил установить распределение германия по фазам продуктов, что важно с технологической точки зрения для правильного выбора способов вскрытия исходного сырья.

Изучение фазового состава комплексного германийсодержащего сырья является важным с технологической точки зрения вопросом, поскольку позволяет установить формы нахождения германия в сырье и макрокомпоненты, к которым они приурочены. Решение этого вопроса должно базироваться на определенных методологических предпосылках, основанных на сочетании целого ряда физико-химических исследований, поскольку произвести точную идентификацию соединений германия известными классическими методами не представляется возможным из-за его присутствия в сырье в качестве микропримеси. В настоящей работе приводятся результаты по изучению фазового состава сульфидного германийсодержащего сырья, являющегося отходом свинцово-цинкового производства (продукт 1), и возгонов от сжигания энергетических углей (про-

дукт 2). Состав продуктов приведен в табл. 1.

Предложенная схема фазового анализа исходного сырья основывалась на изучении поведения германия при действии на образец различных реагентов в сочетании с нагреванием, окислением или восстановлением [1]. Полученные результаты интерпретировались с использованием данных рентгенофазового исследования образцов. Химический анализ продуктов на содержание металлов осуществляли с применением метода атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе ААС-1 [2], германий определяли титрованием трипирокатехингерманиевой кислоты на приборе Ионмер ЭВ-74 [3], рентгенограммы записывали на дифрактометре УРС-50ИМ.

Для расчета фазового состава соединений германия в исследуемом сырье использовались следующие соотношения, установленные авто-

Т а б л и ц а 1

Химический состав германийсодержащих материалов

Продукт	Содержание, %							
	Ge	Pb	Al	Si	Fe _{общ}	Zn	Ca+Mg	S
Сульфидный свинцово-цинкового производства (1)	0.32	28.74	0.48	7.72	2.15	5.22	5.14	13.98
Возгоны от сжигания углей (2)	0.36	1.20	6.67	23.15	3.33	1.02	8.01	2.82

© И.А. Блайда, Л.И. Слюсаренко, Т.П. Шанина, 2006

ром работы [1] в результате обработки литературных данных:

$$\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 = \mathcal{I}_1; \quad (1)$$

$$\mathcal{E}_4 + \mathcal{E}_5 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = \mathcal{I}_2; \quad (2)$$

$$\mathcal{E}_4 + \mathcal{E}_5 + \mathcal{E}_6 + \mathcal{E}_7 + \mathcal{E}_8 = \mathcal{I}_3; \quad (3)$$

$$\mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_9 = \mathcal{I}_4 - \mathcal{I}_3; \quad (4)$$

$$\mathcal{E}_{10} + \mathcal{E}_{11} = 100 - \mathcal{I}_4; \quad (5)$$

$$\mathcal{E}_8 = \mathcal{I}_5 - 3; \quad (6)$$

$$\mathcal{E}_4 = \mathcal{I}_6; \quad (7)$$

$$\mathcal{E}_{11} = \mathcal{I}_7 - \mathcal{I}_4 \quad (8)$$

где $\mathcal{E}$ — количество германия (%) в том или ином соединении (группе соединений) по отношению к общему количеству германия в образце, то есть $\sum_{i=1}^n \mathcal{E}_i = 100\%$; $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3$ — соответственно количества монооксида (GeO), моносulfида (GeS) и дисulfида (GeS_2) германия; $\mathcal{E}_4, \mathcal{E}_5, \mathcal{E}_6, \mathcal{E}_7$ — соответственно количества диоксида аморфной и гексагональной модификации (точнее, суммарное содержание диоксида германия и германатов щелочных металлов); германатов двухвалентных металлов ($\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Pb}$); железа (III) и алюминия; $\mathcal{E}_8$ — суммарное содержание соединений двухвалентного германия; $\mathcal{E}_9, \mathcal{E}_{10}, \mathcal{E}_{11}$ — соответственно количества элементарного германия, силикогерманатов, GeO_2 тетрагональной модификации; $\mathcal{I}_1$ — извлечение германия в газовую фазу при нагревании образца в нейтральной атмосфере при $600\text{--}650^\circ\text{C}$, $\mathcal{I}_2$ — в раствор после обработки $1\text{--}5\%$ -й серной кислотой при температуре $90\text{--}100^\circ\text{C}$; $\mathcal{I}_3$ — извлечение германия при обработке образца кипящей соляной кислотой; $\mathcal{I}_4$ — извлечение германия кипящей соляной кислотой из образца, предварительно окисленного перекисью водорода (или азотной кислотой, или нагреванием на воздухе при $500\text{--}600^\circ\text{C}$); $\mathcal{I}_5$ — извлечение германия в солянокислый фильтрат после обработки образца кипящей соляной кислотой, содержащей $4\text{--}5\%$ KCl (с учетом максимальной поправки на количество соединений германия (IV), остающихся в растворе после обработки кипящей концентрированной соляной кислотой в течение $30\text{--}40$ мин); $\mathcal{I}_6$ — извлечение германия в водную вытяжку (для материалов, сорбционная способность которых по отношению к GeO_2 из водных растворов значительно меньше содержания в образце германия); $\mathcal{I}_7$ — извлечение германия кипящей соляной кислотой из образца, быстро нагретого до 1150°C и резко охлажденного (нерастворимый диоксид германия тетрагональной модификации должен перейти в

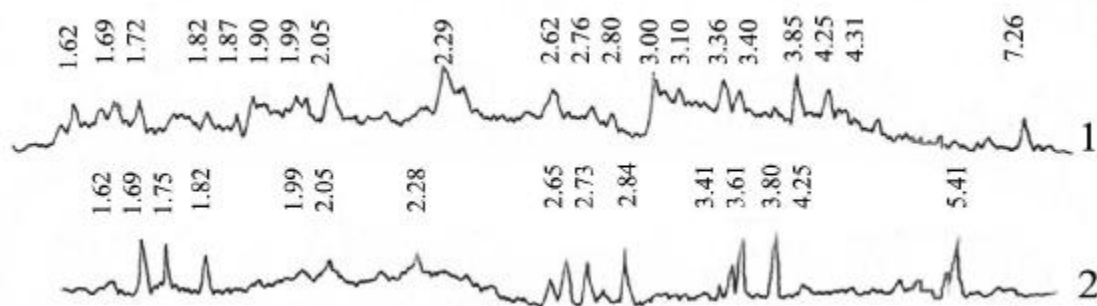
растворимую аморфную модификацию).

Следует отметить, что данная методика фазового анализа предусматривает определение всех возможных соединений германия, содержащихся в сырье, независимо от того, достигнуты ли равновесные условия их реагирования (в равновесных условиях германий находится в сырье в виде диоксида, германатов, силикогерманатов или $(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_2$; в неравновесных условиях можно ожидать присутствия элементарного германия, его сульфидов или монооксида).

Проведение ряда экспериментов на основании сказанного выше заключалось в следующем. Для определения $\mathcal{I}_1, \mathcal{I}_4$ и $\mathcal{I}_7$ нагревание образцов осуществляли в печи соответственно при температуре 650°C в атмосфере азота; при температуре 600°C на воздухе и быстрым нагреванием образцов до 1150°C с дальнейшим резким охлаждением. Обработку кипящей соляной кислотой проводили в колбе, снабженной прямым холодильником (для улавливания отогнанного тетрахлорида германия в воде) при соотношении $\text{T}:\text{Ж}=1:4$, температуре 125°C в течение 1.5 ч. Извлечение германия в воду и серную кислоту осуществляли выщелачиванием соответственно водой и 5% -й серной кислотой при соотношении $\text{T}:\text{Ж}=1:10$, температуре $90\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч (для определения $\mathcal{I}_2$ и $\mathcal{I}_6$). Результаты экспериментов и их интерпретация в соответствии с соотношениями (1)–(8) приведены в табл. 2.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что в продукте 1 на долю кислоторастворимых соединений германия приходится 20.3% металла (к ним относятся растворимые формы GeO_2 , германаты щелочных металлов, двухвалентных металлов, железа и алюминия, незначительные количества элементарного германия), на долю кислотонерастворимых соединений (силикогерманатов и GeO_2 тетрагональной модификации) — 79.7% германия. В продукте 2 соотношение между кислоторастворимыми и кислотонерастворимыми формами германия составляет соответственно 78.5 и 21.5% . Взаимодействие продуктов со смесью плавиковой и фосфорной кислот (при нагревании) практически полностью растворяет трудновскрываемые формы германия.

Рентгенофазовый анализ исследуемых продуктов вполне согласуется с полученными результатами (рисунок). Основу продукта 1 составляют PbO и PbS [4, 5], а также фаза их взаимного прорастания PbO-PbS (с основными отражениями от плоскостей, параметры решетки (d) которых составляют: $7.26, 3.36, 3.10, 3.00, 1.99, 2.05, 1.90$ и



Рентгенограммы германиевых продуктов: 1 — сульфидный продукт свинцово-цинкового производства; 2 — возгоны сжигания энергетических углей.

1.69 Å). Значительно содержание кремнезема в виде модификации α -SiO₂ ($d = 4.25, 3.36$ и 1.87 Å), оксидов кальция и цинка ($d = 2.76, 2.62, 2.29, 1.90, 1.69$ и 1.62 Å), а также силикатов (3.21 Å). Несмотря на низкие содержания германия на рентгенограмме просматривается фаза GeO₂ ($d = 4.31, 3.40, 2.29, 2.05, 1.87$ и 1.72 Å), однако модификацию установить невозможно. Отражения от плоскостей с параметрами решетки $3.85, 3.36, 3.00, 2.80, 2.05$ и 1.82 Å можно отнести к соединениям состава PbGeO₃, Pb₃GeO₅, GeO₂·2CaO, а также силикогерманатам. Однако следует учитывать, что многокомпонентность исследуемого сырья осложняет идентификацию тех или иных фаз из-за возможного наложения отражений и, как следствие, отклонения параметра d от табличного.

Основу продукта 2 составляет нестойкое силикатное стекло с большим количеством катионов

кальция, железа, цинка ($d = 5.41, 3.61, 3.49, 2.65, 2.57, 1.75, 1.62$ Å). Незначительны содержания сульфатов и карбонатов ($d = 3.49, 2.84, 2.73, 1.69$ Å), а также фаз PbGeO₃, Pb₃GeO₅, GeO₂·2CaO, относящихся к кислоторастворимым соединениям германия. Отмечается присутствие диоксидов германия ($3.41, 2.28, 2.05, 1.82$ и 1.75 Å) и кремния (4.25 и 1.82 Å) с возможным прорастанием этих фаз и образованием твердых растворов, способных разлагаться лишь в растворах крепких кислот (HF, H₃PO₄). При этом интенсивность пиков, принадлежащих GeO₂ в продукте 2, указывает на его относительно большее содержание по сравнению с продуктом 1.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что в сульфидном продукте 1, являющемся отходом свинцово-цинкового производства, германий, несмотря на значительные содержания растворимых соединений свинца, цинка и других металлов, связан с трудноискрываемой силикатной частью продукта. Это обусловлено созданием благоприятных условий при образовании этого продукта для формирования GeO₂ тетрагональной модификации, а также для изоморфного замещения диоксидом германия диоксида кремния в соединениях последнего и частичной сорбции соединений германия на диоксиде кремния [1, 5]. Этим объясняется извлечение германия из данного вида сырья традиционными кислотными методами лишь на 20.5 %. Процессы же, протекающие при образовании и улавливании возгонов от сжигания углей, обеспечивают практическое отсутствие в последних неравновесных фаз германия и диоксида тетрагональной модификации, образование растворимой

Т а б л и ц а 2

Извлечение германия и его приуроченность к различным фазам германийсодержащих продуктов

Продукт 1		Продукт 2	
Извлечение германия И _п , %	Содержание германия в фазах Э _п , %	Извлечение германия И _п , %	Содержание германия в фазах Э _п , %
И ₁ = 0	Э ₁ + Э ₂ + Э ₃ = 0	И ₁ = 0	Э ₁ + Э ₂ + Э ₃ = 0
И ₂ = 14.5	Э ₄ + Э ₅ = 14.5	И ₂ = 45.4	Э ₄ + Э ₅ = 45.4
И ₃ = 19.5	Э ₆ + Э ₇ + Э ₈ = 5.0	И ₃ = 78.2	Э ₆ + Э ₇ + Э ₈ = 32.7
И ₄ = 20.3	Э ₉ = 0.8	И ₄ = 78.5	Э ₉ = 0.3
	Э ₁₀ + Э ₁₁ = 79.7		Э ₁₀ + Э ₁₁ = 21.5
И ₅ = 5.7	Э ₈ = 2.7	И ₅ = 0	Э ₈ = 0
	Э ₆ + Э ₇ = 2.3		Э ₆ + Э ₇ = 32.7
И ₆ = 8.0	Э ₄ = 8.0	И ₆ = 14.7	Э ₄ = 14.7
	Э ₅ = 6.5		Э ₅ = 30.7
И ₇ = 24.5	Э ₁₁ = 3.2	И ₆ = 78.5	Э ₁₁ = 0.0
	Э ₁₀ = 76.5		Э ₁₀ = 21.5

формы GeO_2 , а также максимальную приуроченность германия к легкоскрываемым фазам макрокомпонентов. Этим объясняется извлечение германия из данного вида сырья традиционными кислотными методами с более высокими показателями (~80 %).

РЕЗЮМЕ. Фазовий склад германійвміщуючої сировини дослідили із залученням фізичних і хімічних методів дослідження, базуючись на вивченні поведінки германія при дії на зразки різних реагентів у сполучі з нагріванням, окисненням чи відновленням. Цей методологічний підхід дозволив встановити розподіл германію за фазами продуктів, що є важливим з технологічної точки зору для правильного вибору способів вскріття первинної сировини.

SUMMARY. Research of phase composition of germanium-contained raw material carried out with appli-

cation of chemical and physical methods of research, were based on analysis of behavior of germanium at action on samples of various reagents in a combination to heating, acidification or reduction. The given methodological approach with sufficient definiteness has allowed to establish distribution of germanium on phases of products, that is important from the technological point of view for a correct choice of methods of opening of a feed stock.

1. *Шпирт М.Я.* Физико-химические основы переработки германиевого сырья. -М.: Металлургия, 1977.
2. *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ. -Л.: Химия, 1983.
3. *Назаренко В.А.* Аналитическая химия германия. -М.: Наука, 1973.
4. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Госиздат ФМЛ, 1961.
5. *Тананаев И.В., Шпирт М.Я.* Химия германия. -М.: Химия, 1967.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 01.07.2004

УДК 539.234;541.451;546.656

О.М. Заславський

СИНТЕЗ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ СПОЛУК МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ВИПАРОВУВАННЯ У ВАКУУМІ

Встановлено можливість синтезу титанатів, цирконатів і гафнатів лантаноїдів методом лазерного випаровування у вакуумі стехіометричної суміші вихідних оксидів. Структуру плівок вивчено методами рентгенівської дифрактометрії та трансмісійної електронної мікроскопії. Виявлено вплив температури осадження на поліморфізм та мікроструктуру синтезованих сполук. Показано, що закономірності структуроутворення оксидних сполук, одержаних лазерним випаровуванням у вакуумі, корелюють з будовою відповідних діаграм стану.

При взаємодії компонентів бінарних оксидних систем $\text{MO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$, де М – Ti, Zr, Hf, можливе утворення сполук із загальною формулою Ln_2TiO_5 та Ln_2MO_7 , які кристалізуються в різних структурних типах [1]. Наведені сполуки мають цінні експлуатаційні властивості (механічні, електрофізичні, підвищену жаростійкість, високий показник заломлення), що робить привабливим їх використання в якості покриттів спеціального призначення в оптиці та машинобудуванні.

Синтез таких сполук традиційним методом твердофазного спікання внаслідок низьких коефіцієнтів дифузії вихідних оксидів значною мірою ускладнений і потребує ретельного ущільнення та перемішування первинних компонентів і термічної експозиції при температурі біля 2000 °С

протягом декількох десятків або сотень годин. Цілком зрозуміло, що за таких умов на практиці подібний метод реалізованим бути не може. Необмежене змішування парів вихідних компонентів у стехіометричних співвідношеннях з наступною їх конденсацією на нейтральній полікристалічній підкладці значно спрощує процес синтезу оксидних сполук приведеного складу. Але випаровування традиційними методами наджаростійких оксидів потребує великої кількості енергії, а склад пари внаслідок різної леткості компонентів буде суттєво відрізнятися від складу первинної суміші компонентів. Цих вад позбавлений метод випаровування у вакуумі, де в якості джерела енергії використовується короткочасний (10^{-3} с) імпульс твердотілого оптичного квантового генератора

© О.М. Заславський, 2006

(ОКГ) високої потужності, що дозволяє еквімолярно переводити у газову фазу суміш наджаростійких речовин.

Метою нашого дослідження було визначення можливостей і оптимальних умов синтезу складних оксидних сполук методом лазерного випаровування у вакуумі та виявлення закономірностей їх структуроутворення для прогнозування впливу температури осадження на поліморфізм і мікроструктуру цих сполук.

Для проведення досліджень порошки оксидів кваліфікації ос.ч. зважували у стехіометричних для синтезуємих сполук співвідношеннях і ретельно перемішували. З суміші пресували таблетки, які для надання їм механічної міцності спікали при температурі 1200 °С на повітрі протягом 10 год. За таких умов взаємодія між компонентами не відбувалася, що контролювалось рентгенографічним методом. Випаровування проводили в вакуумі 10^{-3} Па сфокусованим випромінюванням твердотільного ОКГ з енергією в імпульсі вільної генерації 300 Дж. Конденсація парової фази відбувалась на полікристалічних молибденових підкладках, які нагрівались в температурних межах 200—1500 °С. Нагрівання проводили безінерційним танталовим нагрівачем, який відключався в момент лазерного імпульсу. Температура підкладки контролювалась Pt–Pt (Rh) термопарами.

Фазовий склад зразків досліджували рентгенографічно, а мікроструктуру, після відокремлення плівок від підкладок, — методом трансмісійної електронної мікроскопії. Підтвердження тотожності хімічного складу мішеней і плівок проводили методом рентгеноспектрального мікроаналізу, з використанням в якості еталонів відповідних металів.

З літератури [2] відомо, що титанати складу Ln_2TiO_5 в залежності від йонного радіусу Ln^{3+} і температури можуть існувати у трьох поліморфних модифікаціях з ромбічною, гексагональною та кубічною кристалічними ґратками. За характером поліморфізму Ln_2TiO_5 можна поділити на три групи. У всьому температурному інтервалі для титанатів першої групи з $\text{Ln}=\text{La–Sm}$ характерна ромбічна, а для третьої з $\text{Ln}=\text{Er–Lu}$ — кубічна структура (типу флюориту). Для лантанодів від Eu до Ho, що складають другу групу, можливе утворення титанатів усіх трьох структурних типів.

Рентгенографічно було встановлено, що при порівняно низьких температурах осадження (до 700—900 °С) утворюються аморфні плівки. Титанати Ln_2TiO_5 першої групи ($\text{Ln}=\text{La–Sm}$) синте-

зуються в плівках при температурах осадження понад 900 °С у ромбічній структурі, а титанати третьої групи ($\text{Ln}=\text{Er–Lu}$) — при температурах понад 700 °С у кубічній структурі. Титанати другої групи ($\text{Ln}=\text{Eu–Ho}$) утворюються в плівках при температурах осадження понад 700 °С в кубічній модифікації. Але, якщо у випадку $\text{Ln}=\text{Tb–Ho}$ фазовий склад плівок лишається незмінним при підвищенні температури осадження до 1500 °С, то Eu і Gd при температурах осадження понад 1200 і 1300 °С відповідно утворюють титанати з ромбічною структурою. У досліджених плівках церій у стан окиснення 3+ не переходить і титанат $\text{Ge}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ не утворює. Розраховані параметри кристалічних ґраток синтезованих титанатів Ln_2TiO_5 наведені у таблиці. Електронно-мікроскопічне дослідження показало, що в області температур осадження 800—1000 °С в плівках різко (від 10 до 100 нм) зростають розміри кристалітів. При цьому форма кристалітів для сполук ромбічної і кубічної структури відрізняється. В першому випадку утворюються зерна, витягнуті вздовж напрямку (210) найщільнішої упаковки цієї структури, а у другому — мікроструктура має рівноосно-поліедричний тип.

У титанатах лантанодів із загальною формулою $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ кристалічна ґратка в залежності від типу катіону Ln^{3+} має різну симетрію: при $\text{Ln}=\text{La–Nd}$ — моноклінну зі структурою перовскіту, при $\text{Ln}=\text{Eu–Lu}$ — кубічну зі структурою пі-

Параметри елементарних комірок титанатів РЗЕ Ln_2TiO_5 (при температурі підкладки 1100—1200 °С)

Сполука	Структура	Параметри, нм		
		a	b	c
La_2TiO_5	Орторомбічна	1.1001	1.1349	0.3937
Pr_2TiO_5	”	1.0742	1.1228	0.3864
Nd_2TiO_5	”	1.0682	1.1328	0.3812
Sm_2TiO_5	”	1.0594	1.1333	0.3793
Eu_2TiO_5	”	1.0531	1.1243	0.3754
Gd_2TiO_5	”	1.0489	1.1189	0.3713
Eu_2TiO_5	Кубічна	0.5304	—	—
Gd_2TiO_5	”	0.5270	—	—
Tb_2TiO_5	”	0.5230	—	—
Dy_2TiO_5	”	0.5201	—	—
Ho_2TiO_5	”	0.5161	—	—
Er_2TiO_5	”	0.5139	—	—
Tm_2TiO_5	”	0.5120	—	—
Yb_2TiO_5	”	0.5102	—	—
Lu_2TiO_5	”	0.5080	—	—

рохлору. Титанат самарію існує у двох поліморфних модифікаціях. Перехід з кубічної модифікації в моноклінну відбувається при високих температурах та тиску.

Дані рентгенографічного аналізу показали, що структуроутворення при синтезі титанатів лантаноїдів методом лазерного випаровування відбувається неоднаково. Плівки $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Lu}$) при температурах осадження до 800°C аморфні. На дифрактограмах зразків, одержаних при 900°C , зафіксовані відбивання, що ідентифікуються у структурному типі флюориту. При подальшому підвищенні температури осадження в плівках даного ряду лантаноїдів утворюється структура пірохлору. Титанат самарію при температурах осадження $1400-1500^\circ\text{C}$ існує в плівках у двох поліморфних модифікаціях — кубічній та моноклінній.

Плівки $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$) аморфні до температур осадження 1100°C і лише при більш високих температурах кристалізуються в структурі перовскіту.

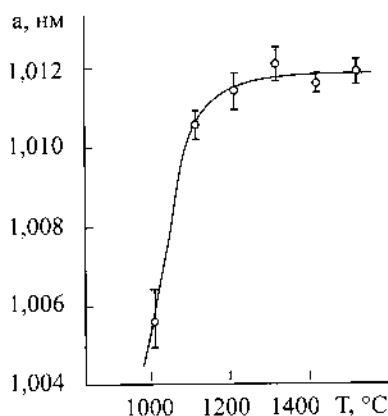


Рис. 1. Характерна залежність періодів кристалічних ґраток титанатів лантаноїдів $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Eu}-\text{Lu}$) зі структурою пірохлору від температури осадження (на прикладі $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

Розрахована нами залежність періодів кристалічних ґраток титанатів лантаноїдів $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Eu}-\text{Lu}$) зі структурою пірохлору від температури осадження на прикладі $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ наведена на рис. 1. Періоди кристалічних ґраток поступово збільшуються і при температурі 1300°C досягають рівноважних значень.

Об'єми елементарних комірок титанатів лантаноїдів $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ закономірно зменшуються зі зменшенням радіусу катіону La^{3+} (рис. 2).

Аналіз мікроструктури плівок $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ показав, що розміри кристалітів в них зростають

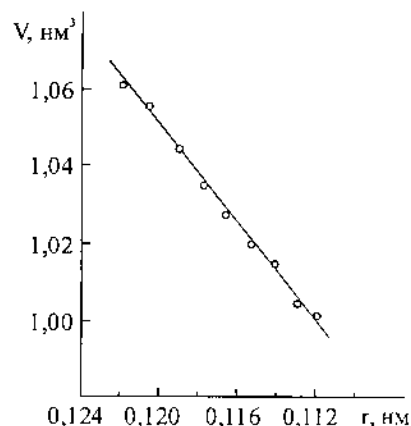


Рис. 2. Залежність об'єму елементарних комірок титанатів лантаноїдів $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ від радіусу катіону Ln^{3+} .

від 2 нм при 1000°C до 250 нм при 1500°C . При високих температурах осадження на мікрофотографіях поряд з крупними кристалітами стехіометричної фази $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ спостерігається фаза перовскіту зі значною кількістю двійникових дефектів нестехіометричного походження.

У системах $\text{ZrO}_2-\text{Ln}_2\text{O}_3$ і $\text{HfO}_2-\text{Ln}_2\text{O}_3$ [1, 3] утворюються цирконати та гафнати лантаноїдів зі структурою пірохлору загальною формулою $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$. Їх утворення можливе тільки для лантаноїдів з великим радіусом катіона — від La до Gd. Згідно із загальною тенденцією, зі зменшенням катіонного радіусу лантаноїду термічна стабільність сполук $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ падає. З підвищенням температури структура сполук такого складу зазнає розупорядкування і при цьому утворюються флюоритоподібні тверді розчини.

Нами було встановлено, що в плівках, отриманих лазерним випаровуванням у вакуумі, синтез гомогенних сполук зі структурою пірохлору можливий тільки у випадку лантану і церію. Утворення $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ спостерігалось при температурах осадження вищих за 900°C , а $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ і $\text{Ce}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ — 1200 та 1400°C відповідно. Цирконати і гафнати лантаноїдів, де $\text{Ln}=\text{Pr}-\text{Gd}$, синтезувались у плівках при температурах осадження, вищих за 1200°C , але області гомогенності не утворювали, а співіснували з флюоритоподібними твердими розчинами. Мікроструктура таких плівок лишалась дисперсною, кристалів з характерним габітусом не виявлено, тоді як на мікрофотографіях зразків $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}$) чітко простежувались кристаліти шестикутної форми, характерні для сполук зі структурою пірохлору. Розраховані нами періоди кристалічних ґраток синтезованих цирконатів та гафнатів лантаноїдів за-

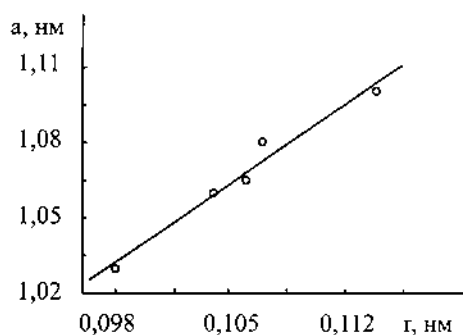


Рис. 3. Залежність періодів кристалічних ґраток цирконатів лантановидів $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} \text{—} \text{Eu}$) від радіусу катіону Ln^{3+} .

кономірно зменшуються зі зростанням порядкового номеру лантановиду в ряду $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (рис. 3).

Для пояснення наведених експериментальних фактів можна застосувати запропоновану нами [4—6] модель формування лазерних конденсатів через рідку фазу. Високотемпературний розплав, що утворився внаслідок конденсації парової фази на поверхні підкладки, охолоджується зі швидкістю тим більшою, чим нижча температура підкладки. Можна припустити, що сполуки, які кристалізуються безпосередньо з розплаву або утворюються за твердофазними механізмами, синтезуються в плівках двома різними способами. Сполуки, що плавляться конгруентно, утворюються в результаті первинних процесів кристалізації розплаву, який містить мікрогрупування атомів з ближнім порядком, характерним для їхньої структури. При високих температурах осадження кристалізація такого розплаву відбувається з досить малою швидкістю, що завдяки виникненню дальнього порядку приводить до синтезу сполук зі складною структурою та значною областю гомогенності.

Чим нижча температура підкладки, тим з більшою швидкістю охолоджується конденсат і тим більш дисперсні кристаліти в ньому утворюються. Висока швидкість охолодження конденсатів, отриманих при більш низьких температурах осадження, спричиняє загартування в них метастабільних фаз. Підвищення температури осадження збільшує на декілька порядків час охолодження конденсатів. В них утворюються великі кристаліти з чіткою характерною огранкою. Також можливим стає протікання вторинних дифузійних процесів упорядкування у вже сформованій твердій фазі, що призводить до утворення

зі статистичного флюоритоподібного розчину складних сполук зі структурою пірохлору. Якщо за діаграмою стану сполука утворюється за твердофазною реакцією, то часу застигання конденсату може виявитися недостатньо для повного перебігу дифузійних процесів упорядкування і методом лазерного випаровування у вакуумі синтезувати таку сполуку з областю гомогенності стає неможливим.

Таким чином, використовуючи діаграми стану, можна прогнозувати можливість синтезу складних оксидних сполук методом лазерного випаровування у вакуумі і, змінюючи температуру підкладки, впливати на їх структуроутворення.

РЕЗЮМЕ. Установлена возможность синтеза титанатов, цирконатов и гафнатов лантаноидов методом лазерного испарения в вакууме стехиометрической смеси исходных оксидов. Структура полученных пленок изучена методами рентгеновской дифрактометрии и трансмиссионной электронной микроскопии. Обнаружено влияние температуры осаждения пленок на полиморфизм и микроструктуру синтезированных соединений. Показано, что закономерности структурообразования оксидных соединений, полученных лазерным испарением в вакууме, коррелируют со строением соответствующих диаграмм состояния.

SUMMARY. The possibility of synthesis of the titanates, zirconates and hafnates of the lanthanides by Laser vacuum evaporation (LVE) from the initial stoichiometric oxide mixes have been established. The structure of that LVE-oxide-films have been examined by X-Ray analyses and TEM. The influence of the deposition temperature on the polymorphism and microstructure of LVE-synthesized compounds have been determined. It is shown that peculiarity of the phase formation of LVE-deposited multi-component lanthanides oxides correlates with the structure of the corresponding phase diagrams.

1. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник.* -Вып. 5. Двойные системы. -Л.: Наука, 1985. -Ч. 1.
2. *Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. -М.: Наука, 1984.
3. *Глушкова В.Б., Кравчинская М.В., Кузнецов А.К., Тихонов П.А.* Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов. -Л.: Наука, 1984.
4. *Даниленко В.М., Заславский А.М.* // Адгезия расплавов и пайка материалов. -1999. -Вып. 34. -С. 49—52.
5. *Даниленко В.М., Заславский А.М.* // Там же. -С. 89—95.
6. *Melnikov A.V., Zaslavskii A.M.* // Acta Chim. Hungar. Models in chemistry. -1993. -130, № 5. -P. 631—637.

И.И. Марцин, П.А. Косоруков, Л.Г. Надел, И.И. Украинец, В.А. Михайлик, Л.Л. Шпак

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ

И СВОЙСТВА БЕНТОНИТА ТОМАШПОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

На основе данных РФА, ДТА, химического анализа и обменной емкости установлено, что глинистый минерал бентонитовой породы Томашпольского (Винницкая обл.) месторождения представляет собой Al-Fe-монтмориллонит (содержание его в породе ~85%). С целью использования глинистого минерала в качестве сорбента для очистки масел исследовано влияние кислотной активации на степень разрушения структуры минерала, выщелачивание компонентов и изменение его удельной поверхности. Установлено, что при кислотной активации с увеличением концентрации серной кислоты от 10 до 25 % степень разрушения минерала возрастает от 24.4 до 90 %.

Актуальность работы определяется ростом промышленных потребностей в адсорбентах для очистки и регенерации органических веществ, таких, как растительные, энергетические и индустриальные масла. В качестве эффективных сорбентов, которые в настоящее время закупаются за рубежом, широко используются кислотно-активированные природные дисперсные минералы. Создание качественных сорбционных материалов требует детального исследования минерального, химического состава и физико-химических свойств дисперсных минералов новых месторождений Украины. Разработанные в настоящее время Дашукское и Горбское месторождения бентонитовых глин не обеспечивают необходимое количество и, особенно, качество глинистого минерала из-за высокого содержания примесей в бентонитовой породе. Использование новых месторождений создаст условия для широкого применения дисперсных минералов Украины без затрат на транспортировку.

Одним из новых месторождений бентонитовых глин Украины является разведанное геологами, но не изученное месторождение в с.Томашполь Винницкой обл. Линза бентонитовых глин мощностью 0.5—1 м расположена практически горизонтально на глубине 0—20 м, а на склоне выходит на дневную поверхность. Ориентировочно запасы бентонитовых глин на месторождении оцениваются в пределах 100—500 тыс. т, однако для установления площади месторождения и уточнения мощности бентонитового слоя необходимо проведение дополнительных геологоразведочных работ.

Цель настоящей работы — исследование минерального, химического и микроэлементного составов бентонитовой породы нового месторождения Украины — с.Томашполь, а также изучение влияния кислотной обработки на степень разру-

шения минерала и изменение удельной поверхности при подготовке сорбентов для очистки масел.

В качестве объектов исследования отобраны пробы бентонитовой породы Томашпольского месторождения, ориентированные препараты отмученных и катионзамещенных форм глинистого минерала, обработанные раствором серной кислоты 10—25 %-й концентрации в течение 6 ч при соотношении твердая фаза : раствор кислоты = 1:4.

Рентгенофазовый анализ (РФА) бентонитовой породы, глинистого минерала и кислотно-активированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 с двумя щелями Соллера с фильтрованным CoK_α -излучением при скорости съемки 1°/мин. Идентификация минерального состава осуществлялась в соответствии с картотекой ASTM [1] и работами [2, 3]. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500 в диапазоне 20—1000 °C. Скорость нагревания печи составляла 10 °C/мин. Обменную емкость катионов глинистого минерала определяли на атомно-абсорбционном спектрометре S-115. Химический анализ образцов проводили на спектрометре СРМ 20. Удельную поверхность минерала определяли методом адсорбции воды и гексана на вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак Бена—Бакра.

Минеральный состав, характерные дифракционные отражения и приблизительный количественный состав отдельных фаз по данным РФА бентонитовой породы, отмученных образцов Na-формы и Na-формы после обработки ацетатным буфером в течение 1 сут представлены в табл. 1. Наблюдаемые на дифрактограммах образцов бентонитовой породы интенсивные отражения с межплоскостным расстоянием 1.48—1.52 нм и серия базальных рефлексов 0.501, 0.447, 0.255, 0.169 нм характерны для слоистых алюмосили-

Т а б л и ц а 1

Минеральный состав бентонитовой породы, Na –форм и кислотно-активированных образцов глинистого минерала Томашпольского месторождения по данным рентгенофазового анализа

Образцы	Минеральный состав	Содержание фаз, %	Межплоскостные отражения, d , нм
Бентонитовая порода	Смектит	80—85	1.490, 0.501, 0.447, 0.255, 0.169, 0.149
	Кальцит	10	0.385, 0.303, 0.251, 0.228, 0.209, 0.187
	Каолинит	3—5	0.714
	Кварц	3—5	0.334
Na-форма	Смектит	85—90	1.245, 0.613, 0.448, 0.255, 0.149
	Кальцит	10	0.385, 0.304, 0.251, 0.228, 0.209, 0.187
	Каолинит	3	0.719
Na-форма после обработки ацетатным буфером 1 сут, 20 °С	Смектит	90—95	1.245, 0.610, 0.445, 0.255, 0.149
	Кальцит	до 5	0.303
	Каолинит	3—5	0.719
Кислотно-активированный, 6 ч:			
10 %-й H ₂ SO ₄	Смектит		1.606, 0.517, 0.448, 0.255, 0.224, 0.169
	Кальцит	3	0.304
	Кварц	Следы	0.335
15 %-й H ₂ SO ₄	Смектит		1.667, 0.448, 0.255
	Кварц	Следы	0.335
20 %-й H ₂ SO ₄	Смектит		Рентгеноаморфные продукты, 0.447, 0.254
	Кварц	Следы	0.335
25 %-й H ₂ SO ₄	Смектит		Рентгеноаморфные продукты, 0.495
	Кварц	Следы	0.334

катов со структурой типа 2:1 [3]. Дифракционное отражение (060), равное 0.149 нм, указывает на принадлежность филлосиликатной фазы к диоктаэдрической серии [4]. На дифрактограммах бентонитовой породы присутствуют дифракционные отражения кальцита (дифракционные рефлексы 0.385, 0.303, 0.251, 0.228, 0.209, 0.187 нм), каолинита (характерный рефлекс 0.714, 0.357 нм) и кварца (слабое отражение 0.334 нм) [1, 2].

Проведены рентгенографические исследования ориентированных препаратов (фракция <0.001 мм) катионзамещенных форм глинистого минерала продуктивного горизонта — воздушно-сухих, насыщенных этиленгликолем (65 °С, 7 сут), глицерином (110 °С, 6 сут) и прогретых при 250 °С в течение 2 сут. Наблюдаемые на дифрактограммах воздушно-сухих ориентированных препаратов Ca-, Mg-, Na-, Li-форм первые базальные отражения и целочисленные серии рефлексов (001) с межплоскостными расстояниями, равными 1.524, 1.488, 1.266, 1.304 нм, в случае насыщения этиленгликолем смещаются до 1.719, 1.726, 1.719, 1.713 нм соответственно, что связано с образованием двухслойных комплексов минерала с этиленгликолем. При насыщении изучаемых препаратов глицерином наблюдается смещение первого ба-

зального рефлекса до 1.78—1.82 нм. Прогревание образцов при 250 °С в течение 2 сут приводит к удалению воды из межслоевого пространства и "схлопыванию" пакетов, так что на рентгенограммах регистрируются целочисленные серии рефлексов (001) с межплоскостными расстояниями, равными 0.96—0.97 нм.

Сжатие кристаллической решетки вдоль оси C до ~0.96 нм при прогревании, смещение первого базального отражения к 1.71—1.73 нм и к 1.78—1.82 нм при насыщении этиленгликолем и глицерином соответственно и положение линии (060), равное 0.149 нм, характерно для диоктаэдрических смектитов [3, 4].

В соответствии с тестом Грин–Келли осуществлена идентификация смектита [5]. На рентгенограммах ориентированных препаратов Li-форм глинистого минерала, прогретых при 250 °С (48 ч) и затем насыщенных глицерином в течение 4 сут, первое базальное отражение и рациональная серия 001 рефлексов наблюдаются при 0.96 нм, что указывает на принадлежность глинистого минерала к группе Al — Fe-монтмориллонита. Катионная обменная емкость бентонитовой породы и Na-формы смектита составляет 52 и 62 мг-экв/100 г минерала соответственно.

На основе анализа минерального состава бентонитовой породы и катионзамещенных форм глинистого минерала, идентификации по тесту Грин–Келли и катионной обменной емкости, изученный глинистый минерал Томашпольского месторождения бентонитов может быть отнесен к группе Al — Fe-монтмориллонитов согласно классификации, предлагаемой в работе [4].

Характерным для всех исследуемых образцов бентонитовой породы является высокое содержание монтмориллонита (80–85 %), а в отмученных образцах, обработанных ацетатным буфером, содержание монтмориллонита составляет 95 %. В виде примесей в бентонитовой породе присутствуют: кальцит — 10 %; каолинит и кварц — не более 3–5 % каждого.

При кислотной активации бентонитовой породы серной кислотой 10–25 %-й концентрации в течение 6 ч происходит постепенное разрушение структуры глинистого минерала до рентгеноаморфных продуктов (табл. 1). Интенсивность характерного дифракционного отражения при 1.4–1.5 нм при активации 10–15 %-м раствором H_2SO_4 уменьшается, приобретает характер плавного гало при активации 20 %-й H_2SO_4 и совсем исчезает при обработке 25 %-м раствором.

На ДТА-кривых бентонитовой породы и образцов, активированных растворами H_2SO_4 , наблюдаются три эндотермических эффекта (рис. 1). Первый термический эффект при 80–300 °C с

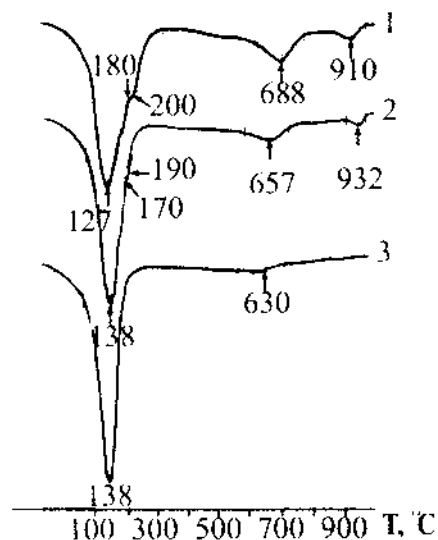


Рис. 1. ДТА-кривые монтмориллонита месторождения Томашполь: 1 — природный монтмориллонит; 2, 3 — активированный серной кислотой 10 и 20 %-й концентрации соответственно.

максимумом при 127 °C связан с выделением свободной, адсорбированной и межслоевой воды; второй — при 600–765 °C с максимумом при 688 °C — обусловлен удалением структурной или гидроксильной воды при разрушении алюмосиликатных слоев минерала. Небольшой эндотермический эффект при 850–955 °C с максимумом при 910 °C связан со структурной перестройкой глинистого минерала с образованием шпинелей. Наличие описанных термических эффектов характерно для монтмориллонитов [6, 7]. Обработка монтмориллонита серной кислотой 10 и 20 %-й концентрации приводит к постепенному разрушению структуры дисперсного минерала, что на ДТА-кривых отражено как уменьшение интенсивности пиков и температурных интервалов всех трех эндотермических эффектов с максимумами при 138 °C, 657 и 630 °C, 932 и 940 °C соответственно. На восходящих участках ДТА-кривых низкотемпературного эндотермического эффекта монтмориллонита, обработанного 10 %-й H_2SO_4 , уменьшается перегиб в области 170–190 °C, а при обработке 20 %-й H_2SO_4 он полностью исчезает, тогда как в природном монтмориллоните четко наблюдается при 180–200 °C. Перегиб обусловлен удалением воды, связанной с обменными катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Обработка глинистого минерала H_2SO_4 приводит к изменению химического состава и адсорбционной способности монтмориллонита, что подтверждается количеством воды, выделенной при первом термическом эффекте. Если в образце природного монтмориллонита количество выделенной воды составляет 88.3 % от массы всей удаленной воды, то после обработки 10 и 20 %-й H_2SO_4 количество воды, выделенной при первом термическом эффекте, составляет 89.6 и 92.7 % мас. соответственно.

По данным химического анализа природного и кислотно-активированных образцов изучаемого глинистого минерала (табл. 2) рассчитана степень разрушения монтмориллонита серной кислотой. С увеличением концентрации серной кислоты от 10 до 25 % степень разрушения минерала постепенно увеличивается с 24.4 % при 10 %-й H_2SO_4 и достигает 90 % при обработке 25 %-м раствором H_2SO_4 . На рис. 2 представлена зависимость изменения процентного удаления отдельных компонентов минерала (а) и удельной поверхности (б) от степени его разрушения серной кислотой при соотношении твердая фаза : раствор кислоты, равном 1:4. Из рис. 2, а видно, что основное количество окислов железа удаляется при малых концентрациях кислоты и незначительной степени

Т а б л и ц а 2

Химический состав и расчеты степени разрушения монтмориллонита Томашпольского месторождения серной кислотой различной концентрации (соотношение твердая фаза : раствор кислоты = 1:4; 1 — общий анализ образца; 2 — расчетный анализ)

Компоненты	Природный минерал		Минерал, активированный кислотой концентрации							
			10 %		15 %		20 %		25 %	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
SiO ₂	56.38	65.05	62.05	65.05	65.37	65.05	74.00	65.05	78.45	65.05
TiO ₂	0.12	0.14	0.13	0.14	0.13	0.13	0.12	0.10	0.09	0.07
Al ₂ O ₃	17.78	20.52	15.71	16.47	11.28	11.22	7.45	6.55	2.58	2.14
Fe ₂ O ₃	1.35	1.56	0.44	0.46	0.28	0.28	0.17	0.15	0.06	0.05
MnO	0.03	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
MgO	2.88	3.33	2.17	2.27	1.53	1.52	0.23	0.20	0.32	0.37
CaO	2.29	2.65	0.50	0.52	0.31	0.31	0.38	0.33	0.07	0.06
Na ₂ O	0.28	0.33	0.18	0.19	0.06	0.06	0.17	0.15	0.00	0.00
K ₂ O	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
P ₂ O ₅	0.03	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
П.п.п.	5.42	6.28	4.23	4.43	4.41	4.39	4.72	4.15	3.98	3.30
H ₂ O ⁻	13.27		14.51		16.56		12.69		14.41	
Σ	99.89	100.00	99.99	89.6	99.99	83.02	99.99	76.74	100.01	70.98
Σ _{RmOn}		25.45		19.22		13.03		6.92		2.47
K		2.56		2.56		2.56		2.56		2.56
SiO _{2св}				49.20		33.36		17.71		6.34
SiO _{2своб}				15.85		31.69		47.34		58.73
С (степень разрушения), %		0		24.40		48.72		73.39		90.28

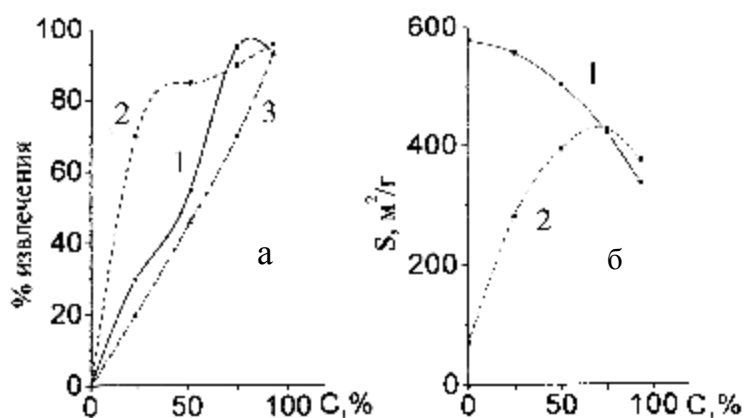


Рис. 2. Зависимость выщелачивания отдельных компонентов (а) и изменения удельной поверхности (б) томашпольского монтмориллонита от степени его разрушения серной кислотой: 1 — Al₂O₃; 2 — Fe₂O₃; 3 — MgO (а); 1 — адсорбция воды; 2 — адсорбция гексана (б).

разрушения; это указывает на присутствие в минерале примесей оксида железа, которые растворяются в первую очередь. Вместе с тем часть железа (~30 %) входит в кристаллическую решетку и его удаление происходит постепенно вместе с ионами алюминия и магния.

Удельная поверхность, определенная по адсорбции воды в зависимости от концентрации H₂SO₄, по мере разрушения минерала уменьшается до 41 %, а по адсорбции гексана удельная поверхность увеличивается в 5 раз. Адсорбция гексана природным глинистым минералом происходит лишь на внешней поверхности кристаллических агрегатов, так как гексан не проникает в межслоевое пространство ми-

нерала [8]. Удельная поверхность природного минерала по адсорбции гексана составляет 70 м²/г или 12 % от поверхности, определенной по адсорбции воды, что указывает на микропористую структуру монтмориллонита. При разрушении минерала кислотой с увеличением диаметра пор увеличивается и поверхность, доступная для гексана, а при разрушении монтмориллонита на 70 % практически вся поверхность становится доступной для гексана, о чем свидетельствует совпадение значений величин удельной поверхности по адсорбции воды и гексана (рис. 2, б). Площадь, расположенная между кривыми изменения удельной поверхности по воде и гексану и осью ординат, ограничивает зону стерической недоступности поверхности минерала для паров гексана и других неполярных молекул с размерами, равными или большими молекулы гексана. Установление связи между степенью разрушения и изменением удельной поверхности дает возможность установить оптимальную степень разрушения минерала, при которой адсорбент будет проявлять максимальные адсорбционные свойства к адсорбату.

Микроэлементный состав бентонитовой глины, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа, показал, что мышьяк, кадмий, торий, уран и другие токсичные и радиоактивные элементы не фиксируются в исследуемых образцах. Содержание обнаруженных микроэлементов не превышает кларковых величин элементов в осадочных породах (глинах и сланцах) [9], а именно, $\cdot 10^{-3} \%$: Cr < 20, Ni < 10, Cu < 2.0, Zn – 9.5, Sb < 10, Rb < 0.3, Sr – 2.8, Pb – 1.4, Zr – 10.2, Ba – 6.4, La – 2.9, Ce – 26.0, Cs < 2.0, Hg < 3.0. Повышенных концентраций микроэлементов не наблюдается, что при отсутствии токсичных элементов в составе бентонита свидетельствует о высокой степени экологической чистоты глинистого минерала. Это позволяет использовать данное минеральное сырье в качестве сорбентов для очистки растительных масел и катализаторов в пищевой промышленности и народном хозяйстве.

Выражаем благодарность академику РАЕН профессору Н.В. Перцову за помощь в выпол-

нении данной работы и участие в обсуждении полученных результатов.

РЕЗЮМЕ. На основі даних РФА, ДТА, хімічного аналізу й обмінної ємності встановлено, що глинистий мінерал бентонітової породи Томашпільського (Вінницька обл.) родовища являє собою Al-Fe-монтморилоніт (вміст у породі ~85 %). З метою використання глинистого мінералу як сорбенту для очищення олій досліджено вплив кислотної активації на ступінь руйнування структури мінералу, вилужування компонентів і зміну його питомої поверхні. Встановлено, що при активації сірчаною кислотою зі збільшенням концентрації від 10 до 25 % ступінь руйнування мінералу зростає від 24 до 90 %.

SUMMARY. The Tomaschpol (Vinnitsa region) bentonite rock clay mineral is Al-Fe-montmorillonite (percentage ~85 % in the rock), that was confirmed by X-ray phase, differential thermal and exchange capacity analyses. The influence of acid-activation on structural destructiveness, component leaching and change of specific surface area has been investigated in order to use the clay mineral as oil purification sorbent. The mineral destructiveness changes in the interval 24–90 % with the increase of sulphuric acid concentration during treatment from 10 to 25 %.

1. Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data. -Swartmore, Penselvania, USA, 1977.
2. Brindley G.W., Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. -London: Miner. soc., 1980.
3. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. -Ленинград: Недра, 1983.
4. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. -М.: Наука, 1990.
5. Green-Kelly R. The identification of montmorillonoids in clays // J. Soil. Sci. -1953. -4, № 2. -P. 233—237.
6. Иванов В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. -Ленинград: Недра, 1974.
7. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
8. Марцин І.І. Дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 1983.
9. Перельман А.И. Геохимия. -М.: Высш. шк., 1979.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев
Государственное управление экологии и природных
ресурсов в Винницкой области, Винница
Институт технической теплофизики НАН Украины, Киев

Поступила 22.09.2004

УДК 547.825; 547.828

В.Д. Дяченко

ПРЕПАРАТИВНЫЙ ПУТЬ К N-МЕТИЛМОРФОЛИНИЙ 4-(3-ПИРИДИНИЛ)-6-ФЕНИЛ-3-ЦИАНО-5-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-1,4-ДИГИДРОПИРИДИН-2-ТИОЛАТУ И ЕГО 2-АЛКИЛТИОПРОИЗВОДНЫМ

Реакцией бензоилуксусного эфира с 3-пиридинилметиленцианотиоацетамидом в присутствии N-метилморфолина получен N-метилморфолиний 4-(3-пиридинил)-6-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,4-дигидропиридин-2-тиолат, использованный в синтезе соответствующих замещенных 2-алкилтио-1,4-дигидропиридинов и 3-аллил-3,4-дигидропиридин-2(1H)-тиона.

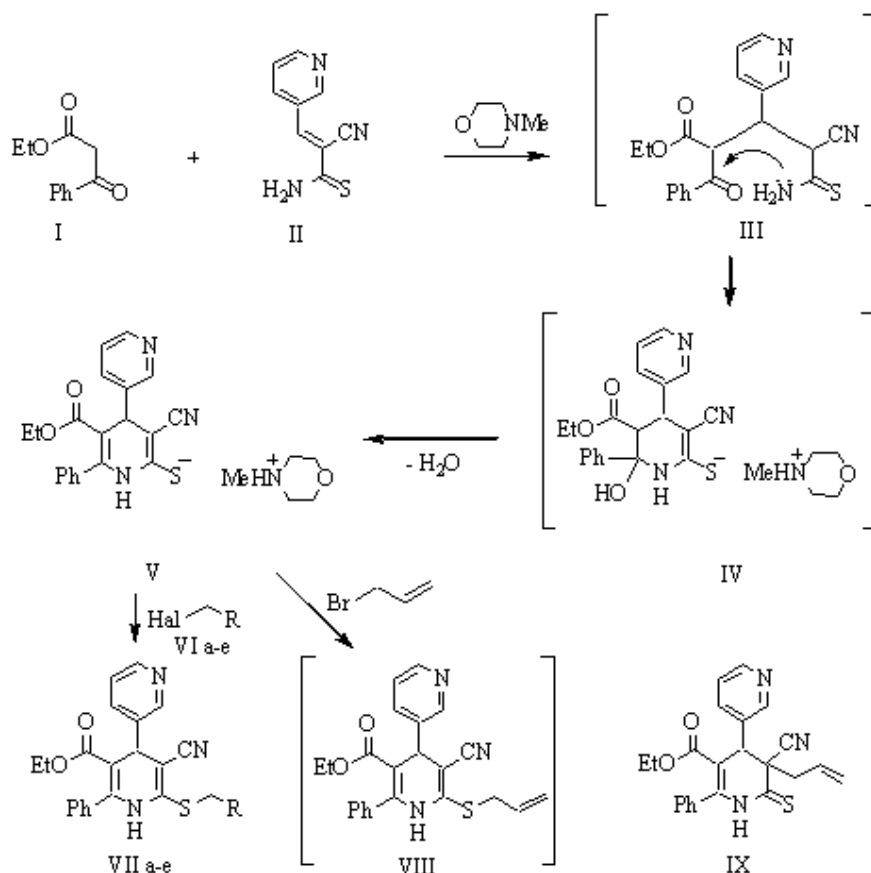
Производные пиридилзамещенных пиридин-халькогенонов проявляют кардиотоническую [1—3], противотуберкулезную [4] и гербицидную [5] активности. Продолжая исследования по созданию новых методов синтеза представителей указанного выше класса гетероциклических соединений [6—9], мы изучили реакцию бензоилуксусного эфира (I) с 3-пиридинилметиленцианотиоацетамидом (II) в этаноле при 20 °С в присутствии N-метилморфолина. Обнаружено, что данное взаимодействие, включающее, вероятно, возникновение аддуктов Михаэля (III) и тетрагидропиридинтиолатов (IV), заканчивается образованием N-метилморфолиний 4-(3-пиридинил)-6-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,4-дигидропиридин-2-тиолат (V). Отметим, что применение в данной реакции в качестве катализатора пиперидина или этилата натрия при прочих равных условиях приводит к соответствующим пиперидиний или натрий 5-гидрокси-4-(3-пиридинил)-6-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолатам [3].

Данные спектральных исследований подтверждают строение соединения V. Так, наличие в его ИК-спектре высокоинтенсивной полосы поглощения валентных колебаний сопряженной нитрильной группы при 2174 см^{-1} указывает на локализацию отрицательного заряда на атоме серы, как и в описанных ранее замещенных 3-циано-1,4-дигидропиридин-2-тиолатов аммония [10—13]. Таким образом, смещение полосы поглощения валентных колебаний сопряженной группы CN в низкочастотную область, по сравнению с обычной областью — $2190\text{--}2205\text{ см}^{-1}$ [10], является результатом вицинального положения цианогруппы и

несущего отрицательный заряд атома серы [12]. ПМР-спектр соли V, помимо соответствующих сигналов протонов N-метилморфолиниевых катиона и заместителей дигидропиридинового ядра, содержит характерные сигналы протонов N-H и C(4)H в виде синглетов при 7.47 и 4.37 м.д. соответственно.

Алкилирование соли V соединениями VI протекает региоселективно по атому серы и приводит к образованию органических сульфидов (VII). В то же время применение в этой реакции в качестве алкилирующего агента аллилбромид дает смесь двух продуктов (VIII, IX) как результат [3,3]сигматропной перегруппировки. При перекристаллизации полученной смеси из этанола с 72 %-м выходом получен 3-аллил-4-(3-пиридинил)-6-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиридин-2(1H)-тион (IX). [3,3]Сигматропная перегруппировка замещенных 2-аллилтио(селено)-1,4-дигидропиридинов в 3-аллил-3,4-дигидропиридин-2(1H)-тионы (селеноны) впервые обнаружена нами ранее [13—15] (см. схему на с. 97).

Физико-химические и спектральные характеристики подтверждают строение соединений VII, IX (табл. 1—3). Для масс-спектров синтезированных соединений характерно наличие иона $[M+2]^+$, указывающее на наличие атома серы в их молекулах [16], а также присутствие иона $[M+1]^+$, подтверждающее их основной характер [17]. Кроме того, наличие иона $[M]^+$ с нечетным числом соответствует нечетному числу атомов азота в молекулах дигидропиридинов (VII, IX), что согласуется с "азотным правилом" [18]. Отметим, что пик $[M]^+$ малоинтенсивный, то есть данные соединения неустойчивы к электронному удару. Преиму-



VI a: Hal=I, R=H; б: Hal=I, R=Me; в: Hal=Br, R=Et; г: Hal=Cl, R=CO₂Me; д: Hal=Cl, R=CO₂Bu; е: Hal=Cl, R=CO₂CH₂Ph.
 VII a: R=H; б: R=Me; в: R=Et; г: R=CO₂Me; д: R=CO₂Bu; е: R=CO₂CH₂Ph.

ещественное направление их фрагментации характеризуется возникновением наиболее стабильного иона [М-пиридинил]⁺, имеющего в большинстве случаев максимальную интенсивность.

Спектры ЯМР ¹H записаны на приборах Va-

морфолина, после чего перемешивали 2 ч и оставляли на сутки при этой же температуре. Осадок отфильтровывали и промывали ацетоном. Выход 3.8 г (82 %), T_{пл} = 153–154 °C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3378 (N–H), 2174 (C≡N), 1694 (C=O). Спектр

rian VXR-300 (300 МГц) для соединения V, Gemini-200 (199.975 МГц) — для соединений VII а, б, д, е, Bruker DRx500 (500.13 МГц) — для соединений VII в, IX и Varian Mercury-400 (400.397 МГц) — для соединения VII г в ДМСО-*d*₆ (внутренний стандарт — Me₄Si). ИК-спектры сняты на спектрофотометре ИКС-40 в вазелиновом масле. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Kratos MS-890 (70 эВ) с применением прямого ввода образца в ионный источник. Температуры плавления определены на блоке Кофлера. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silu-foi UV-254, элюент — смесь ацетон–гептан (3:5), проявитель — пары иода.

N-метилморфолиний 4-(3-пиридинил)-6-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,4-дигидропиридин-2-тиолат (V). К раствору 1.7 мл (10 ммоль) бензоилуксусного эфира (I) в 15 мл этанола при 20 °C прибавляли 1.9 г (10 ммоль) 3-пиридинилметилденцианотиоацетамида (II) и 1.1 мл (10 ммоль) *N*-метил-

Т а б л и ц а 1

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа соединений VII а–е, IX

Соединение	T _{пл} , °C (из EtOH)	Выход, %	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
VII а	198–199	78	67.03	4.87	10.95	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₂ S	66.82	5.07	11.13
VII б	161–163	81	67.35	5.29	10.94	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O ₂ S	67.50	5.41	10.73
VII в	132–133	70	67.87	5.60	10.48	C ₂₃ H ₂₃ N ₃ O ₂ S	68.12	5.72	10.36
VII г	122–124	69	63.30	5.02	9.47	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₄ S	63.43	4.86	9.65
VII д	115–116	75	65.51	5.38	9.05	C ₂₆ H ₂₇ N ₃ O ₄ S	65.39	5.70	8.80
VII е	164–167	88	67.85	5.13	8.07	C ₂₉ H ₂₅ N ₃ O ₄ S	68.08	4.92	8.21
IX	210–212	72	68.15	5.04	10.57	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₂ S	68.46	5.25	10.41

Т а б л и ц а 2

Данные ИК- и масс-спектропии соединений VII а–е, IX

Соединение	ИК-спектр, ν , см^{-1}		Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)			
	C=O, C $\equiv$ N	N–H	[M+2] ⁺ , [M+1] ⁺	[M] ⁺ , [M–1] ⁺	[M–C ₅ H ₄ N] ⁺	Прочие фрагменты
VII а	1712, 2204	3382	379 (3), 378 (5)	377 (20), 376 (3)	299 (100)	362 (5), 348 (26), 330 (19), 305 (11), 304 (50), 300 (21), 271 (14), 255 (5), 253 (27), 178 (7), 129 (10), 79 (11), 78 (6), 77 (7), 51 (14), 40 (3)
VII б	1700, 2198	3405	393 (2), 392 (5)	391 (16), 390 (2)	313 (100)	362 (23), 330 (14), 319 (9), 318 (41), 314 (22), 285 (9), 267 (7), 239 (31), 140 (7), 78 (8), 77 (6), 51 (13)
VII в	1698, 2190	3374	407 (2), 406 (5)	405 (20), 404 (3)	327 (100)	376 (18), 334 (10), 333 (10), 332 (39), 330 (22), 328 (22), 290 (13), 285 (24), 257 (13), 239 (43), 178 (7), 78 (8), 77 (6), 51 (14), 43 (19)
VII г	1706, 2203	3346	437 (3), 436 (5)	435 (21), 434 (4)	357 (100)	406 (18), 390 (6), 374 (10), 362 (68), 346 (9), 330 (28), 325 (31), 297 (44), 288 (10), 269 (32), 256 (12), 224 (14), 192 (10), 179 (11), 152 (15), 129 (16), 107 (13), 91 (8), 78 (17), 59 (13), 51 (22), 45 (11)
VII д	1712, 2194	3332	479 (4), 478 (9)	477 (28), 476 (3)	399 (98)	448 (15), 405 (47), 374 (10), 362 (35), 343 (14), 330 (38), 316 (10), 297 (48), 288 (13), 269 (40), 229 (30), 192 (15), 172 (18), 152 (11), 129 (16), 104 (16), 91 (4), 78 (30), 57 (48), 51 (36), 41 (100)
VII е	1715, 2202	3346	513 (2), 512 (4)	511 (8), —*	433 (15)	485 (5), 438 (10), 376 (8), 362 (12), 330 (18), 302 (5), 229 (6), 169 (7), 107 (4), 91 (100) [PhCH ₂] ⁺ , 79 (6), 65 (7), 51 (4), 39 (3)
IX	1709, 2246	3405	405 (3), 404 (4)	403 (8), 402 (4)	325 (100)	374 (25), 362 (66), 316 (8), 297 (11), 288 (7), 192 (17), 140 (6), 129 (7), 105 (5), 104 (13), 78 (8), 77 (13), 51 (12), 41 (52), 39 (18)

* Сигнал отсутствует.

Т а б л и ц а 3

Данные спектров ЯМР ¹H соединений VII а–е, IX

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ , м.д., J, Гц					
	Me, т	CH ₂ O, к	C ₍₄₎ H, с, N–H, ш.с	C ₍₂₎ H пириди- нил, с	C ₍₆₎ H пириди- нил, с	C ₍₄₎ H пириди- нил, с
VII а	9.74, ³ J=6.21	3.74	4.60, 9.91	8.48	8.44, ³ J=4.60	7.64, ³ J=7.94
VII б	0.78, ³ J=7.04	3.74	4.62, 9.98	8.50	8.42, ³ J=4.72	7.66, ³ J=7.94
VII в	0.77, ³ J=7.04	3.73	4.61, 9.91	8.49	8.43, ³ J=3.44	7.64, ³ J=7.84
VII г	0.77, ³ J=7.16	3.75	4.60, 9.92	8.45	8.38, ³ J=3.44	7.66, ³ J=7.98
VII д	0.77, ³ J=7.04	3.76* м	4.61, 9.98	8.49	8.45, ³ J=4.50	7.65, ³ J=7.94

Соединение	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц						Прочие сигналы
	Me, т	CH_2O , к	$\text{C}_{(4)}\text{H}$, с, N-H, ш.с	$\text{C}_{(2)}\text{H}$ пиридинил, с	$\text{C}_{(6)}\text{H}$ пиридинил, с	$\text{C}_{(4)}\text{H}$ пиридинил, с	
VII д							$^2J=9.16$), 3.76 м* (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 1.62 м (2H, CH_2), 1.41 м (2H, CH_2), 0.92 т (3H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J=7.50$)
VII е	0.78, $^3J=7.08$	3.77	4.57, 9.95	8.48	8.42, $^3J=3.34$	7.64, $^3J=6.14$	7.24–7.42 м (11H, 2Ph и $\text{C}_{(5)}\text{H}$ пиридинил), 5.17 с (2H, OCH_2Ph), 4.15 д и 3.69 д (по 1H, SCH_2 , $^2J=15.24$)
IX	0.80, $^3J=6.84$	3.79	4.20, 12.38	8.51	8.47, $^3J=4.12$	7.60, $^3J=8.10$	7.33–7.52 м (6H, Ph и $\text{C}_{(5)}\text{H}$ пиридинил), 6.03 м (1H, $\text{CH}=\text{}$), 5.40 д (1H, $\text{CH}_2=\text{}$, $^3J_{\text{цис}}=9.16$), 5.30 д (1H, $\text{CH}_2=\text{}$, $^3J_{\text{транс}}=18.30$), 2.84 д (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$, $^3J=6.56$)

* Сигналы накладываются друг на друга.

ЯМР ^1H , δ , м.д., КССВ 3J , Гц: 8.45 с (1H, $\text{C}_{(2)}\text{H}$ пиридинил), 8.39 д (1H, $\text{C}_{(6)}\text{H}$ пиридинил, 4.80), 7.77 ш.с (1H, N^+H), 7.62 д (1H, $\text{C}_{(4)}\text{H}$ пиридинил, 8.10), 7.47 ш.с (1H, $\text{N}_{(1)}\text{H}$), 7.36 м (4H, $\text{C}_{(5)}\text{H}$ пиридинил и Ph), 7.24 м (2H, Ph), 4.37 с (1H, $\text{C}_{(4)}\text{H}$, 3.76 т (4H, CH_2OCH_2 , 4.40), 3.61 к (2H, OCH_2Me , 6.17), 3.13 т (4H, CH_2NCH_2), 2.76 с (3H, NMe), 0.68 т (3H, Me).

Найдено, %: C 64.49; H 5.88; N 11.92. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 64.63; H 6.08; N 12.06.

2-Алкилтио-4-(3-пиридинил)-6-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,4-дигидропиридины (VII а–е). К раствору 4.6 г (10 ммоль) соли V в 15 мл ДМФА при 20 °С прибавляли 10 ммоль алкилгалогенида (VI) и перемешивали 4 ч. Затем реакционную смесь разбавляли равным объемом воды и оставляли на 2 ч при этой же температуре. Осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и гексаном (см. табл. 1–3).

3-Аллил-4-(3-пиридинил)-6-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиридин-2(1H)-тион (IX) получен аналогично соединениям VII с использованием в качестве алкилирующего агента аллилбромид (см. табл. 1–3).

РЕЗЮМЕ. Реакцією бензоїлоцтового естеру з 3-піридинілметиліденціанотіоацетамідом у присутності N-метилморфоліну одержано N-метилморфоліній 5-етоксикарбоніл-4-(3-піридиніл)-6-феніл-3-ціано-1,4-дигідропіридин-2-тіолат, використаний у синтезі відповідних заміщених 2-алкілтіо-1,4-дигідропіридинів та 3-аліл-3,4-дигідропіридин-2(1H)-тіону.

SUMMARY. The reactions of ethyl benzoylacetate with 3-pyridinylmethylidencyanothioacetamide in the presence of N-methylmorpholine of the latter gives N-methylmorpholinium 3-cyano-5-ethoxycarbonyl-6-phenyl-4-(3-pyridinyl)-1,4-dihydropyridine-2-thiolate, which was used in the synthesis of substituted 2-alkylthio-1,4-dihydropyridines and 3-allyl-3,4-dihydropyridine-2(1H)-thione.

- Altomare C., Cellamare S., Summo L. et al. // Bioorg. Med. Chem. -2000. -№ 8. -Р. 909—916.
- Pastelin G., Mendez R., Kabela E., Farah A. // Life sciences. -1983. -33, № 18. -Р. 1787—1796.
- Краузе А.А., Гаралене В.Н., Дубур Г.Я. // Хим.-фарм. журн. -1992. -26, № 5. -С. 40—43.
- Klimesova V., Vinsova J., Celadnic M., Odlerova Z. // Cs. farm. -1990. -39, № 3. -Р. 104—108.
- Пат. 5877120, США, МКИ⁶ С 07 Д 401/06. -Опубл. 02.03.99.
- Дяченко В.Д., Шаранин Ю.А., Литвинов В.П., Туров А.В. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 4. -С. 408—411.
- Шаранин Ю.А., Дяченко В.Д. // Журн. общ. химии. -1987. -57, № 7. -С. 1662—1663.
- Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // Химия гетероцикл. соединений. -1997. -№ 5. -С. 672—675.
- Шаранин Ю.А., Дяченко В.Д., Туров А.В., Литвинов В.П. // Укр. хим. журн. -1988. -54, № 6. -С. 615—618.
- Шаранин Ю.А., Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д. // Журн. орган. химии. -1994. -30, № 4. -С. 581—587.
- Дяченко В.Д., Литвинов В.П., Кривоколыско С.Г. // Там же. -1998. -34, № 6. -С. 927—932.
- Nesterov V.N., Shklover V.E., Struchkov Yu.T. et al. // Acta crystallogr. -1985. -С 41, № 8. -Р. 1191—1194.
- Литвинов В.П., Шаранин Ю.А., Гончаренко М.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1991. -№ 8. -С. 1888—1895.

14. Дяченко В.Д. // Тез. докл. 2-й конф. молодых ученых-химиков. 28–31 мая 1990 г. -Донецк, 1990. -С. 66.
15. Нестеров В.Н., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1991. -№ 2. -С. 521—523.
16. Сильверстейн Р., Басслер Г., Меррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. -М.: Мир, 1977.
17. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. -Ленинград: Химия, 1986.
18. Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрологии органических соединений. -М.: МАИК "Наука"/Интерпериодика, 2001.

Луганский национальный педагогический университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 10.03.2004

УДК 547.753.823:542.958

Н.Н. Смоляр, Х.Я. Лопатинская, Ю.М. Ютилов, С.В. Гресько

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 5-АМИНО- И 5-ОКСОПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[4,5-*b*]ПИРИДИНА

Установлено, что галогенирование 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов свободным хлором или бромом в ледяной уксусной кислоте приводит к образованию 6,7-дигалогенпроизводных, а при бромировании пиридиный бромид-пербромидом в аналогичных условиях образуются 6-бром-производные данного гетероцикла. Показано, что бромирование 5-оксоимидазо[4,5-*b*]пиридинов как свободным бромом, так и пиридиный бромид-пербромидом протекает с образованием 7-бромпроизводных. Для подтверждения строения синтезированных соединений приведены ЯМР ¹H спектры.

Выявление в ряду галогенпроизводных имидазо[4,5-*b*]пиридина фармакологических свойств вызвало интерес у исследователей к данному гетероциклу, связанный с поиском новых, более совершенных и избирательных по терапевтическому действию средств.

В качестве эффективных анальгетических, противовоспалительных и жаропонижающих средств рекомендованы 5(6)-галогензамещенные N-алкилпроизводных имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она [1, 2]. Некоторые галогенсодержащие имидазопиридины обладают противовирусной активностью, например N-алкилированные 2-фторметил-5(6)-моноили 5,6-дигалогензамещенные имидазо[4,5-*b*]пиридинов, которые особенно эффективны против цитомегаловируса герпеса (HCMV) [3].

Обнаружение среди галогензамещенных имидазо[4,5-*b*]пиридинов антигипертензивных свойств стимулировало поиск более совершенных по своему действию блокаторов ангиотензин II рецепторов, необходимых для лечения тяжелых форм гипертензии у человека [4—6].

Методы получения 6-галогензамещенных имидазо[4,5-*b*]пиридинов сводятся к циклизации соответствующих *o*-диаминопиридинов, заведомо содержащих атомы галогена в пиридиновом ядре [7—9], либо к прямому галогенированию про-

изводных имидазо[4,5-*b*]пиридина в уксусной кислоте. Так, бромирование 1,2-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридина в 50 %-й уксусной кислоте приводит к образованию 6-бромзамещенного данного гетероцикла [10]. Напротив, при бромировании и хлорировании 2H-имидазо[4,5-*b*]пиридинов в ледяной уксусной кислоте происходит образование 5,6-дибром(дихлор)имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов [11, 12]. Бромирование 2-метилзамещенных имидазопиридинов приводит к продуктам замещения как по пиридиновому ядру, так и в боковой метильной группе с образованием 2-трибромметил-6-бромимидазо[4,5-*b*]пиридинов [13].

Хлорирование и бромирование имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она и его N-метильных аналогов в ледяной уксусной кислоте ведет к получению 5,6-дихлор(дибром)имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов, тогда как иодирование тех же соединений в аналогичных условиях протекает с образованием 6-иодопроизводных [14—16].

Продолжая работу по изучению галогенирования производных имидазо[4,5-*b*]пиридина нам представлялось целесообразным ввести в данный процесс соединения, содержащие активирующие амино- и оксогруппы, например производные 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она и 5-оксоимидазо[4,5-*b*]пиридина. В качестве галогенирующих

средств предполагалось использовать свободные хлор и бром, а также и пиридиный бромид-пербромид (ПБП).

Сведения об изучении реакции прямого галогенирования 5-амино и 5-оксоимидазо[4,5-*b*]пиридинов в литературе отсутствуют. Можно ожидать, что введение amino- и оксогруппы в пиридиновый фрагмент имидазо[4,5-*b*]пиридина активизирует данную структуру и этот фактор будет оказывать решающее влияние на протекание процесса галогенирования, на образование как моно-, так и дигалогенпроизводных изучаемых объектов.

Действительно, бромирование и хлорирование 5-амино-1,3-дигидро- (1 а), 5-амино-1,3-диметил- (1 б) и 5-амино-3-метил-(1 в)-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов в ледяной уксусной кислоте может приводить к образованию 6,7-дигалогенпроизводных 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов (2 а-в, 3 б) с выходами 21—55 %.

При бромировании 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онов (1 а,б) мы применили не только свободный бром, но и ПБП [17]. Кипячением стехиометрических количеств оснований (1 а,б) и ПБП

в ледяной уксусной кислоте нами получены 6-монобромзамещенные исходных оснований (4 а,б) с выходами соответственно 83 и 53 % (схема 1).

Свободный иод оказался неактивным в реакции с 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-онами (1 а,б), а в случае применения однохлористого иода нам не удалось выделить из сильноокрашенной смолообразной реакционной смеси индивидуальные продукты реакции.

Структура полученных соединений 4 а,б подтверждена данными ЯМР ^1H и ИК-спектров. Так, в ЯМР ^1H спектрах соединений 4 а,б присутствуют синглетный сигнал протона (7-Н) пиридинового ядра и уширенный синглет аминогруппы.

Введение активирующей аминогруппы в 5-ое положение структуры имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она способствует вхождению двух атомов галогена в положения 6 и 7 пиридинового ядра [18], тогда как производные имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она в аналогичных условиях подвергаются дигалогенированию в положения 5 и 6 пиридинового фрагмента [14—16].

Представлялось интересным выяснить, как будет протекать реакция галогенирования производных имидазо[4,5-*b*]пиридина, содержащих оксогруппу только в положении 5 пиридинового фрагмента.

Оказалось, что бромирование оснований (5, 7 а,б) как бромом в ледяной уксусной кислоте, так и ПБП ведет исключительно к образованию 6-монобром производных (6, 8 а,б) (схема 2).

Структура продуктов реакции (6, 8 а,б) доказана данными их ЯМР ^1H спектров. Спектры ЯМР ^1H полученных соединений характеризуются наличием лишь одного синглетного сигнала ароматического протона 7-Н пиридинового фрагмента в области 7.83—8.23 м.д.. Полученные данные ЯМР ^1H спектров хорошо согласуются со сведениями о химическом сдвиге протона 7-Н, в орто-положении к которому находится атом брома [9].

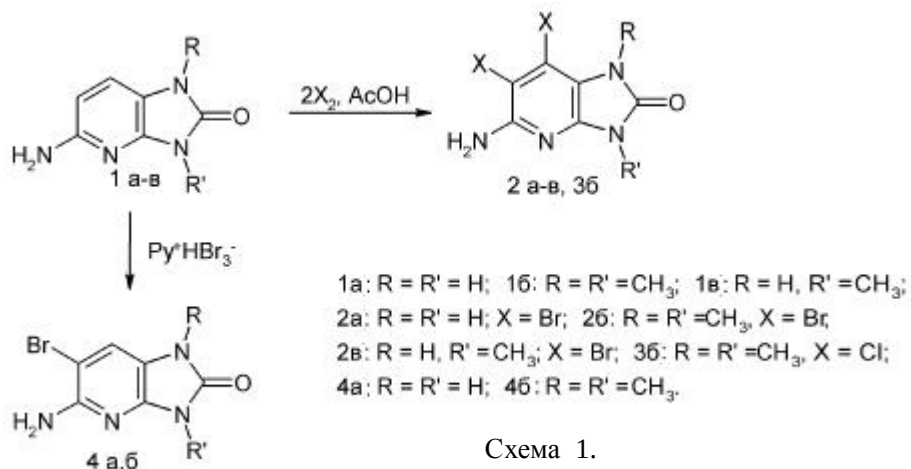


Схема 1.

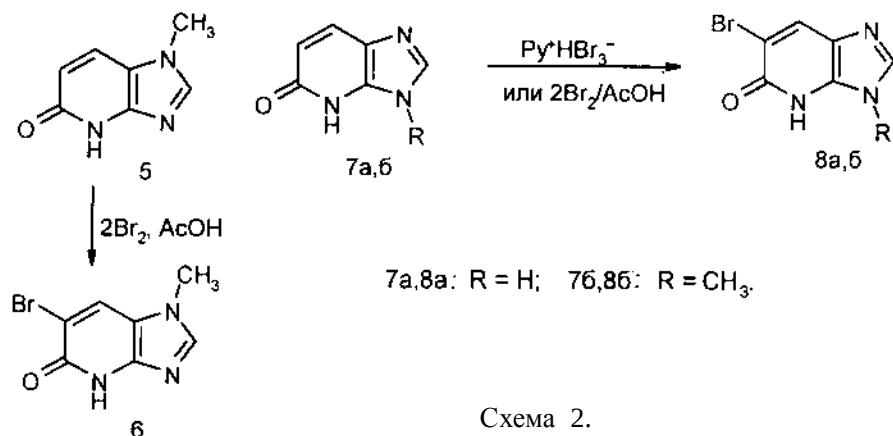


Схема 2.

Спектры ЯМР ^1H полученных соединений сняты на спектрометре Gemini-200 с рабочей частотой 200 МГц в $\text{DMSO}-d_6$ и CDCl_3 . Внутренний стандарт — ГДМС. ИК-спектры записаны на спектрометре Specord 75 IR в таблетках КВг. Контроль за чистотой и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент — спирт, хлороформ). Анализируемые вещества проявляли в УФ-свете или параами иода. Синтез исходных соединений (1 а–в, 7 а) описан в работах [7, 19, 20].

6,7-Дибром-5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (2 а). К раствору 0.75 г (5 ммоль) 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (1 а) и 0.9 г (11 ммоль) ацетата натрия в 15 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании и комнатной температуре прибавили раствор 0.55 мл (11 ммоль) брома в 6 мл ледяной уксусной кислоты. Затем смесь нагревали при 80–85 °С в течение 5 ч. Выпавший при охлаждении черный осадок отфильтровали, суспензировали в 20 мл воды и подщелачивали 7 %-м водным раствором NaOH. Полученный раствор обработали активированным углем, отфильтровали, а фильтрат нейтрализовали 10 %-м раствором соляной кислоты. Выпавший осадок выделяли и сушили. Выход продукта реакции 0.35 г (23 %). Т.пл. >340 °С (разл.). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3300–3400 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 5.38 с. (2H, 5- NH_2); 10.30 уш.с. (1H, $\text{N}^1\text{-H}$); 10.90 уш.с. (1H, $\text{N}^3\text{-H}$).

Найдено, %: С 23.21; Н 1.24; N 18.03. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 23.40; Н 1.31; N 18.19.

6,7-Дибром-5-амино-1,3-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (2 б) получали аналогично соединению 2 а, исходя из 5-амино-1,3-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (1 б). Выход продукта реакции 37 %. Т.пл. 210–213 °С (разл.). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3300–3400 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 3.36 с (6H, $\text{N}^1\text{-CH}_3$ и $\text{N}^3\text{-CH}_3$); 5.30 с. (2H, 5- NH_2).

Найдено, %: С 28.39; Н 2.34; N 16.45. $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 28.60; Н 2.40; N 16.68.

6,7-Дибром-5-амино-3-метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (2 в) получали подобно соединению 2 а, используя 5-амино-3-метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (2 б). Выход продукта реакции 55 %. Т.пл. 293–296 °С (разл.) (DMFA –вода (1:1)). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3300–3400 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 3.31 с. (3H, $\text{N}^3\text{-CH}_3$); 5.27 с (2H, 5- NH_2); 10.29 уш.с (1H, $\text{N}^1\text{-H}$).

Найдено, %: С 25.90; Н 1.83; N 17.22.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 26.11; Н 1.88; N 17.40.

6,7-Дихлор-5-амино-1,3-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (3 б). Через раствор 0.35 г (2 ммоль) имидазолона (1 б) и 0.41 г (5 ммоль) ацетата натрия в 8 мл ледяной уксусной кислоты пропустили ток сухого хлора при комнатной температуре в течение 20 мин. Полученную суспензию нагревали на кипящей водяной бане в течение 5 ч. На следующий день смесь фильтровали. Остаток обрабатывали 5 мл воды и нейтрализовали 25 %-м водным раствором аммиака. Выпавший осадок выделяли, сушили и кристаллизовали из 2-пропанола. Выход продукта реакции 0.1 г (21 %). Т.пл. 245–247 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3300–3400 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.45 с (3H, $\text{N}^1\text{-CH}_3$); 3.48 с (3H, $\text{N}^3\text{-CH}_3$); 5.14 с (2H, 5- NH_2).

Найдено, %: С 38.67; Н 3.19; N 22.51. $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 38.39; Н 3.26; N 22.68.

6-Бром-5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (4 а). Смесь 0.25 г (1.5 ммоль) 5-аминоимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (1 а) и 0.64 г (2 ммоль) пиридиний бромид-пербромид в 17 мл уксусной кислоты нагревали при 75 °С в течение 3.5 ч, а затем упаривали досуха. Остаток обрабатывали 10 мл воды и нейтрализовали 2 5%-м водным раствором аммиака. Выпавший осадок выделяли и сушили. Выход 0.38 г (83 %). Т.пл. 315 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 4.45 уш.с. (2H, 5- NH_2); 7.21 с (1H, 7-Н); 10.34 с (1H, $\text{N}^1\text{-H}$); 11.01 с (1H, $\text{N}^5\text{-H}$).

Найдено, % С: 31.30; Н 2.12; Br 34.78. $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrN}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 31.44; Н 2.18; Br 34.90.

6-Бром-5-амино-1,3-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (4 б) получали аналогично соединению 4 а, исходя из 5-амино-1,3-диметилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-она (1 б) и пиридиний бромид-пербромид. Выход 0.2 г (53 %). Т.пл. 195–196 °С (2-пропанол). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 3.19 с (3H, $\text{N}^1\text{-CH}_3$); 3.21 с (3H, $\text{N}^3\text{-CH}_3$); 5.15 уш.с (2H, 5- NH_2); 7.56 с (1H, 7-Н).

Найдено, % С: 37.16; Н 3.47; N 21.58. $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrN}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 37.37; Н 3.53; N 21.79.

1-Метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-5-он (5) получали аналогично соединению 7 а, исходя из N_5 -окиси 1-метилимидазо[4,5-*b*]пиридина [8]. Выход 60 %. Т.пл. 270–272 °С (спирт : вода = 1:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1645 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 3.75 с (3H, $\text{N}^1\text{-CH}_3$); 6.23 д (1H, 6-Н, $J=8.0$ Гц); 7.79 д (1H, 7-Н, $J=8.0$ Гц); 7.95 с (1H, 2-Н); 11.80 уш.с (1H, $\text{N}^4\text{-H}$).

Найдено, %: С 56.16; Н 4.68; N 28.02. $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 56.37; Н 4.73; N 28.17.

3-Метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-5-он (7 б) получали по следующей схеме: 2-метиламино-3-

нитро-6-хлорпиридин (9) → 2-метиламино-3-нитро-1Н-6-оксо-пиридин (10) → дигидрохлорид 2-метиламино-3-амино-1Н-6-оксопиридин (11) → 3-метил-имидазо[4,5-*b*]пиридин-5-он (7 б).

2-Метиламино-3-нитро-1-Н-6-оксопиридин (10). Смесь 2 г (11 ммоль) 2-метиламино-3-нитро-6-хлорпиридина (9) [21] и 10 мл 75 %-го водного раствора NaOH кипятили в течение 2 ч. Раствор охлаждали и нейтрализовали концентрированной соляной кислотой. Выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Выход 0.8 г (44 %). Т.пл. 268—272 °С (разл.). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1350 (NO, асим.); 1530 (NO, сим.); 1610 (C=N); 1710 (C=O); 3200—3230 (NH).

Найдено, %: С 42.42; Н 4.11; N 24.69. C₆H₇N₃O₃. Вычислено, %: С 42.61; Н 4.17; N 24.84.

Дигидрохлорид 2-метиламино-3-амино-1Н-6-оксопиридин (11). Помещали в "утку" для каталитического гидрирования раствор 0.8 г (4.7 ммоль) 2-метиламино-3-нитро-1Н-6-оксопиридина (10) в 20 мл метилового спирта, 20 мл ледяной уксусной кислоты и 0.2 г 25 %-го палладия на угле. Вытесняли воздух и процесс гидрирования проводили при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении в течение 4—6 ч до поглощения необходимого объема водорода. Отфильтровывали катализатор и промывали его 5 мл метилового спирта и 5 мл ледяной уксусной кислоты. К фильтрату прибавляли 3 мл концентрированной соляной кислоты и данный раствор упаривали досуха. Темно-синий остаток обрабатывали 2 мл этилового спирта, а затем троекратно — по 5 мл сухого эфира. Выход 0.6 г (61 %). Т.пл. 240—242 °С (разл.).

Найдено, %: С 34.06; Н 5.20; N 19.78. C₆H₉N₃O·2HCl. Вычислено, %: С 34.30; Н 5.28; N 20.00.

3-Метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-5-он (7 б). Суспензию 0.6 г (2.8 ммоль) дигидрохлорида 2-метиламино-3-амино-1Н-6-оксопиридин (11) в 30 мл ортомуравьиного эфира и 1 мл муравьиной кислоты нагревали при температуре 135 °С в течение 12 ч. Охлаждали. Осадок темно-синего цвета отфильтровывали, а фильтрат упаривали в вакууме до одной трети первоначального объема. Охлаждали. Выпавший осадок выделяли и очищали из воды с активированным углем. Выход 0.21 г (47 %). Т.пл. 215—217 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, δ , м.д.): 3.78 с. (3H, N³-CH₃); 6.55 д. (1H, 6-Н, *J*=8.0 Гц); 7.89 д. (1H, 7-Н, *J*=8.0 Гц); 8.10 с. (1H, 2-Н).

Найдено, %: С 56.15; Н 4.68; N 27.99. C₇H₇N₃O. Вычислено, %: С 56.37; Н 4.73; N 28.17.

6-Бром-1-метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-5-он (6).

К суспензии 0.21 г (1.4 ммоль) 1-метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-5-она (5) и 0.25 г ацетата натрия в 4 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании прибавляли раствор 0.16 мл (3.1 ммоль) брома в 1 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 4 ч. Охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, а фильтрат упаривали в вакууме досуха. Остаток суспензировали в 10 мл воды и нейтрализовали 25 %-м водным раствором аммиака. Осадок выделяли, сушили и кристаллизовали из ДМФА. Выход 0.16 г (50 %). Т.пл. 275—277 °С (разл.). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, δ , м.д.): 3.83 с (3H, N¹-CH₃); 7.95 с (1H, 7-Н); 8.39 с (1H, 2-Н); 12.40 уш.с (1H, N⁴-H).

Найдено, %: С 36.71; Н 2.59; N 18.25. C₆H₆BrN₃O. Вычислено, %: С 36.87; Н 2.65; N 18.43.

6-Бромимидазо[4,5-*b*]пиридин-5-он (8 а). Смесь 0.55 г (4 ммоль) имидазо[4,5-*b*]пиридин-5-она (7 а) и 1.28 г (4 ммоль) пиридиний бромид-пербромид в 4 мл ледяной уксусной кислоты нагревали при 70 °С в течение 2.5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 1 мл уксусной кислоты и воды. Выход 0.66 г (78 %). Т.пл. 365 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, δ , м.д.): 8.23 с (1H, 7-Н); 8.57 с (1H, 2-Н); 12.30 уш.с (1H, N⁴-H).

Найдено, %: С 33.47; Н 1.82; N 19.44. C₆H₅BrN₄O. Вычислено, %: С 33.67; Н 1.88; N 19.63.

6-Бром-3-метилимидазо[4,5-*b*]пиридин-2-он (8 б) получали аналогично соединению 6, исходя из основания 7 б. Выход 0.18 г (57 %). Т.пл. 285—287 °С (ДМФА-вода). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆, δ , м.д.): 3.89 с (3H, N³-CH₃); 7.83 с (1H, 7-Н); 8.41 с (1H, 2-Н); 12.10 уш.с (1H, N⁴-H).

Найдено, %: С 36.68; Н 2.61; N 18.21. C₇H₆BrN₃O. Вычислено, %: С 36.87; Н 2.65; N 18.43.

РЕЗЮМЕ. Галогенування 5-аміноімідазо[4,5-*b*]піридин-2-онів вільним хлором або бромом у льодовій оцтовій кислоті призводить до утворення 6,7-дигалогенпохідних, а при бромованні піридинійбромід-пербромідом за подібних умов утворюються 6-бромпохідні даного гетероциклу. Показано, що бромовання 5-оксоімідазо[4,5-*b*]піридинів як вільним бромом, так і піридинійбромід-пербромідом перебігає з утворенням тільки 7-бромпохідних. Для підтвердження будови синтезованих сполук приведені ЯМР ¹H спектри.

SUMMARY. Halogenation of 5-aminoimidazo[4,5-*b*]pyridin-2-ones by free chlorine and bromine in glacial acetic acid leads to formation of their 6,7-dihalogeno derivatives, but bromination of the same heterocycles by pyridinium bromide-perbromide in the similar conditions affords their 6-bromoderivatives. Bromination of 5-oxoimi-

dazo[4,5-*b*]pyridines with bromine or pyridinium bromide-perbromide leads to formation of their 7-bromoderivatives only. The structures of synthesized compound was confirmed by PMR spectrometry.

1. El-Gendy M.A., Farag H.H., Ahmed A.N. et al. // Bull. Pharm. Sci., Assiut Univ. -1992. -**15**, № 1. -P. 9—21.
2. Ebeid M.Y., Abou T., Nageh A. et al. // Zagazig J. Pharm. Sci. -1993. -**2**, № 1. -P. 129—138.
3. Cundy D.J., Holan G., Otaegui M. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -1997. -**7**, № 6. -P. 669—674.
4. Nicolai E., Claude S., Teulon J.M. // J. Heterocyclic Chem. -1994. -**31**, № 1. -P. 73—75.
5. Mantlo N.B., Kim D., Ondeyka D. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -1994. -**4**, № 1. -P. 17—22.
6. Kim D., Mantlo N.B., Chang R.S.L. et al. // Ibid. -1994. -**4**, № 1. -P. 41—47.
7. Middleton R.W., Wibberley D.G. // J. Heterocyclic Chem. -1980. -**17**, № 8. -P. 1757—1760.
8. Itoh T., Ono K., Sugawara T., Mizuno Y. // Ibid. -1982. -**19**, № 5. -P. 513—517.
9. Grivas S., Lindstrom S. // Ibid. -1995. -**32**, № 3. -P. 467—471.
10. Казымов А.В., Щелкина Л.П., Кабирова Н.Г. // Химия гетероцикл. соединений. -1971. -№ 2. -С. 279, 280.
11. Ютилов Ю.М., Лопатинская Х.Я., Смоляр Н.Н., Король И.В. // Журн. орган. химии. -2003. -**39**, № 2. -С. 302—303.
12. Ютилов Ю.М., Лопатинская Х.Я., Смоляр Н.Н., Король И.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 7. -С. 62, 63.
13. Lopatinskaya K.Ya., Yutilov Yu.M., Smolyar N.N. // Thesis of the Report Int. Conf. Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles. CNH-2003. -Kharkiv, Ukraine. -2003. -P. 182.
14. Ютилов Ю.М., Малютин В.Ф., Лопатинская Х.Я., Свертилова И.А. // Журн. орган. химии. -1998. -**34**, № 9. -С. 1420, 1421.
15. Ютилов Ю.М., Лопатинська Х.Я., Малютин В.Ф., Свертилова І.О. / Тез. доп. Міжнарод. конф. "Хімія азотовмісних гетероциклів" (ХАГ-2000). -Харків, 2000. -С. 197.
16. Yutilov Yu.M., Lopatinskaya K.Ya., Smolyar N.N. // Thesis of the Report Int. Conf. Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles. CNH-2003. -Kharkiv, Ukraine. -2003. -P. 223.
17. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. -М.: Мир, 1970. -Т. 3. -С. 119.
18. Лопатинська Х.Я., Спіридонова Ю.В., Смоляр М.М., Ютилов Ю.М. // Тез. доп. XIX Укр. конф. з органічної хімії. -Львів, 2001. -С. 284.
19. А.с. № 521277 СССР МКИ С 07 Д 741/41. -Опубл. 15.07.76.
20. Itoh T., Ono K., Sugawara T., Mizuno Y. // Heterocycles. -1978. -**9**, № 1. -P. 113—117.
21. Bebenburg W., Steinmetz G., Thiele K. // Chem. Zeitung. -1979. -**103**, № 12. -S. 387—399.

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

Поступила 12.07.2004

УДК 547.313-31 + 547.729.7

Г.І. Єлагін, О.І. Гевусь, В.Л. Мизюк, Л.О. Кобрин, Ю.І. Сидоров

ХІМІЗМ УТВОРЕННЯ α -ЕПОКСИПЕРОКСИДУ З ЕПІХЛОРГІДРИНУ, ТРЕТ-БУТИЛГІДРОПЕРОКСИДУ ТА КАЛІЙ ГІДРОКСИДУ

Методами формальної кінетики, паперової і газорідинної хроматографії та ЯМР ^1H спектроскопії доведено, що з двох можливих схем процесу утворення 1,2-епокси-3-трет-алкілпероксирану за реакцією епіхлоргідрину з трет-алкілгідропероксидами та КОН більш вірогідною є двостадійна — приєднання алкілгідропероксиду і наступне відщеплення гідроген хлориду.

Неординарні властивості, доступність і простота одержання α -епоксипероксидів, синтезованих вперше у 1971 році при взаємодії епіхлоргідрину і алкілгідропероксидів [1], обумовили широкий розвиток досліджень, присвячених вивченню різних аспектів їх застосування. Зокрема, такі епоксиперокси використовуються як ініціатори полімеризації для одержання олігомерів з кінцевими епоксидними групами, реаген-

ти-модифікатори для одержання пероксидовмісних полімерів [2, 3].

Однак особливості хімізму утворення цих сполук з епіхлоргідрину (ЕХГ), алкілгідропероксиду (АГП) і калій гідроксиду у різних середовищах залишаються нез'ясованими.

Слід зазначити, що утворення епоксипероксиду може проходити двома шляхами. Перший з них — це безпосереднє нуклеофільне заміщення ато-

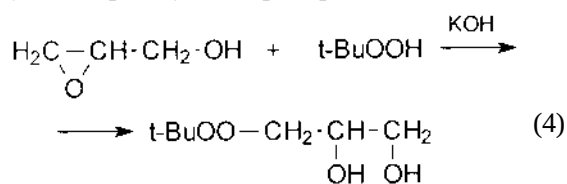


фі Селміхром-1, детектор — катарометр, струм 180 мА; тefлонова колонка довжиною 2 м, діаметр 3 мм; носій Inerton N-super (фракція 0.12—0.16 мм), рідка фаза Carbowax 40M (5 % від маси носія); витрата газу-носія гелію — 2400 см³/год. Температури випарника і детектора — 130 і 140 °С відповідно, програмування температури термостату колонок — від 70 до 130 °С зі швидкістю 4 °С/хв, об'єм проби — 1 мкл. Хроматограми розраховували методом нормування.

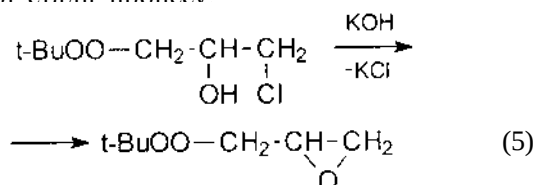
ЯМР ¹H спектри записували на спектрометрі Bruker з робочою частотою 400 МГц.

Експеримент проводили наступним чином. Готували розчин калій гідроксиду 0.05 моль/л у суміші вода : ДМСО = 1:2 і при 20 °С при перемішуванні в один прийом додавали суміш ТБГП і ЕХГ або гліцидолу, так, щоб їх концентрація у реакційній суміші складала по 0.05 моль/л. Вихідну суміш та проби, що відбирали з інтервалами 10 хв, нейтралізували і аналізували на вміст ТБГП та хроматографували (ТШХ у присутності свідків та ГРХ). Розчини свідків готували, додаючи відповідні речовини до розчину луку в суміші ДМСО—вода.

У кінетичних дослідженнях як функцію відгуку було обрано зміну концентрації вихідних речовин у часі. При цьому вивчення першої стадії реакції (2) (приєднання АГП до епоксиду) проводили, використовуючи як модельну сполуку гліцидол (реакція (4)). Вибір гліцидолу обумовлений тим, що значення індукційних ефектів гідроксильної групи і атома хлору є достатньо близькими, а продукти приєднання АГП або води до нього не будуть здатними в умовах дослідів до подальших перетворень, що дозволить зупинити процес на першій стадії. Як алкілгідропероксид використовували трет-бутилгідропероксид (ТБГП):



Другу стадію процесу — дегідрохлорування пероксидовмісного хлоргідрину (реакція (5)) вивчали на прикладі ХТБПП, імовірного аддукту першої стадії процесу:



Крім цього, досліджено сумарний процес безпосередньої взаємодії ЕХГ з ТБГП. Константи швидкості всіх трьох реакцій, які визначено із залежності 1/С від τ, та енергії активації цих реакцій, що знайдено із залежності lgK від 1/Т, наведено у табл. 1.

Отримані результати кінетичних досліджень співставлено з даними авторів [9], які вивчали взаємодію ТБГП з алкілгалогенідами (табл. 2).

Т а б л и ц я 1

Константи швидкості та енергії активації досліджених реакцій

Реакція	T, К	K·10 ⁴ , л/моль·с	E, кДж/моль
Приєднання ТБГП до гліцидолу	293.2	5.7	91
	298.2	10.5	
	303.2	20.9	
Дегідрохлорування ХТБПП	293.2	48	151
	298.2	160	
	303.2	445	
Взаємодія ТБГП з ЕХГ	293.2	6.3	102
	298.2	12.5	
	303.2	25.2	

Т а б л и ц я 2

Константи швидкості та енергії активації реакції взаємодії ТБГП з алкілгалогенідами [9]

Алкілгалогенід	T, К	K·10 ⁴ , л/моль·с	E, кДж/моль
1-Бромпропан	302.9	0.20–0.23	99
	323.2	2.30–2.45	
Алілбромід	302.9	9.60–10.10	87
	323.2	73.0–81.50	
2-Хлоробензілхлорид	302.9	0.63–0.77	89
	323.2	5.77–6.17	

Як випливає з даних табл. 1, швидкість відщеплення гідроген хлориду від ХТБПП у 15—25 разів більша за швидкості реакцій приєднання ТБГП до гліцидолу і взаємодії ТБГП з ЕХГ.

Порівняльний аналіз даних табл. 1 та 2 також показує, що тільки значення константи швидкості взаємодії ТБГП з таким активним у реакціях нуклеофільного заміщення галогеналкілом, як алілбромід, і реакції ТБГП з ЕХГ є співрозмірними. Причому остання в інтервалі температур 20—30 °С має у 2.5 рази більше значення. Значення

констант швидкості взаємодії ТБГП з іншими галогенопохідними є меншими у 40—120 разів.

Таким чином, дані кінетичних досліджень свідчать, що безпосереднє нуклеофільне заміщення атома галогену в епіхлоргідрині біля атома карбону C_1 на трет-бутилпероксидну групу зі збереженням епоксидного кільця між атомами C_2 і C_3 є мало імовірним у порівнянні з двостадійним процесом приєднання алкілгідропероксидної групи до епоксидного кільця біля атома C_3 з наступним відщепленням гідроген хлориду і утворенням нового епоксидного кільця між атомами карбону C_1 і C_2 .

Дані функціонального та хроматографічного аналізів складу реакційної суміші показали, що з часом концентрація ТБГП поступово знижувалася, а кількість ЕПТБП зростала. Залежність вмісту ХТБПП у суміші від часу має екстремальний характер, причому максимальний вміст спостерігали через 20—30 хв після початку реакції. Через 1 год від початку реакції спостерігалися лише сліди цієї речовини. Сліди ДТБПл з'являлися приблизно через 20 хв після змішування реагентів і згодом його кількість поступово збільшувалася. ТБПДл, як і очікувалося, у вигляді слідів утворювався тільки на завершальній стадії процесу. Типова хроматограма реакційної суміші наведена на рисунку.

Таким чином, хроматографічні дослідження з достатньою вірогідністю підтверджують наявність у реакційній суміші передбачуваної про-

міжної сполуки — ХТБПП і утворення на останніх етапах невеликих кількостей ДТБПл та ТБПДл.

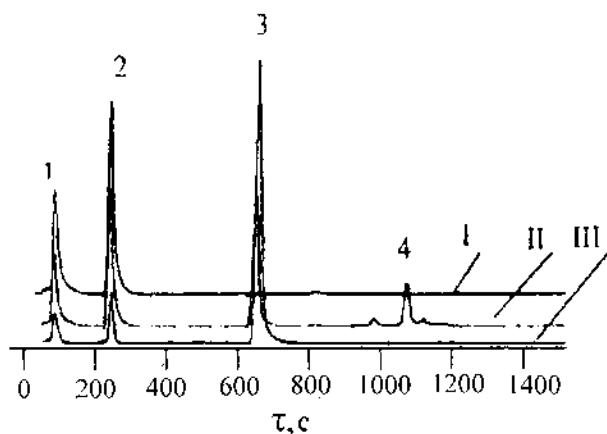
При проведенні спектроскопічних досліджень ЯМР ^1H використовували модельну систему, замінюючи алкілгідропероксид метанолом, що дозволило обійтися без додаткового розчинника (ДМСО). В ЯМР ^1H спектрі, записаному безпосередньо після змішування реагентів, тобто при часі взаємодії, що відповідає термінові запису спектру (1—3 хв), спостерігаються сигнали протонів вихідних речовин (ЕХГ, метанолу, КОН, слідів води), а також невеликої кількості продуктів приєднання метанолу до епоксиду ($\delta=2.6$ та 2.8 м.ч.), що утворюються на початковому періоді реакції.

При безпосередньому нуклеофільному заміщенні хлору (одностадійний процес) в спектрі ПМР суміші, записаному через 15 хв після змішування реагентів, повинні були б додатково з'явитися лише сигнали протонів 1-метокси-2,3-епоксипропану (МЕП), тобто спектр цієї суміші повинен виглядати як суперпозиція спектрів ЕХГ, метанолу, КОН, води та МЕП.

Однак у спектрі присутні сигнали протонів у слабших полях ($\delta=3.7$ — 4.0 м.ч.), що може свідчити про розкриття циклу, тобто появу $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ і відображення спектру як суперпозиції вихідних (ЕХГ, метанол, КОН, вода), кінцевого МЕП та проміжного (2-гідрокси-1-метокси-3-хлоропропану) продуктів.

РЕЗЮМЕ. Методами формальної кінетики, бумажной и газо-жидкостной хроматографии, а также ЯМР ^1H спектроскопии доказано, что из двух возможных схем процесса образования 1,2-эпокси-3-трет-алкилпероксипропана по реакции эпихлоргидрина с трет-алкилгидропероксидами и КОН более вероятной является двухстадийная: присоединение алкилгидропероксида и последующее отщепление хлористого водорода.

SUMMARY. It is proved by kinetic methods, paper and gas-liquid chromatography and NMR ^1H spectroscopy that from two possible variants of the 1,2-epoxy-3-tert-alkylperoxypropane formation by epichlorhydrin reaction with tert-alkylhydroperoxides and KOH two-staged scheme is more probable: addition of alkylhydroperoxide and further elimination of hydrogen chloride.



Хроматограми реакційної суміші синтезу 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропану (піки розчинника зкомпенсовано): I — вихідна суміш; II — через 20 хв; III — через 60 хв від початку реакції. Піки: 1 — трет-бутилгідропероксид; 2 — епіхлоргідрин; 3 — 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропан; 4 — 1-хлоро-3-трет-бутилперокси-2-пропанол.

1. А.с. 295755, СССР, МПКС07с 73/00. // Бюл. изобрет. -1971. -№ 8.
2. Братичак М.М., Гагін М.Б., Братичак Мих.Мих., Гринишин О.Б. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 1. -С. 60—63.
3. Братичак М.М., Бичков В.А., Пучин В.А. // Лако-

- красоч. материалы и их применение. -1985. -№ 5. -С. 17—19.
4. А.с. 372218, СССР, М. Кл. C07d 1/18 // Бюл. изобрет. -1973. -№ 13.
5. Шостаковский М.Ф., Атавин А.С., Вялых Е.П. и др. // Журн. орган. химии. -1967. -3, вып. 11. -С. 1972—1976.
6. Елагин Г.И. Дисс. ... канд. хим. наук. -Львов, 1971.

7. Єлагін Г.І. // Вісн. Черкаського інж.-технол. ін-ту. -2000. -№ 4. -С. 89—92.
8. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. -М.: Химия, 1978.
9. Campbell T.W., Coppinger G.V. // J. Amer. Chem. Soc. -1951. -73, № 4. -Р. 1789—1791.

Черкаський інститут пожежної безпеки ім. героїв Чорнобиля
Національний університет "Львівська політехніка"
Академія друкарства України, Львів

Надійшла 02.03.2005

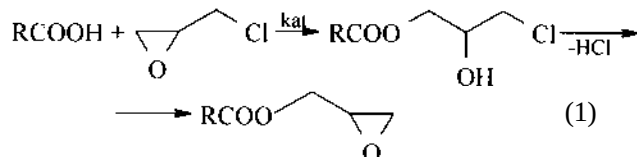
УДК 541.127:547.422:547.29:547.233.4

В.В. Усачев, Е.Н. Швед, Е.И. Козорезова, А.А. Пономарев

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ АЦИДОЛИЗ ЭПИХЛОРИДРИНА

Исследована реакционная способность алифатических карбоновых кислот при взаимодействии с эпихлоргидрином в присутствии тетраэтиламмоний бромида при 30—60 °С. Установлен нулевой порядок реакции по кислоте. Проведен анализ влияния структуры кислоты на кинетику и активационные параметры изучаемой реакции. Предложен механизм каталитического ацидолиза эпихлоргидрина.

Взаимодействие карбоновых кислот с оксиранами является одной из перспективных реакций в плане практического применения [1] и как удобная модель для изучения механизма раскрытия оксиранового цикла под действием нуклеофильных реагентов [2—8]. Продукты каталитического ацидолиза эпихлоргидрина (ЭХГ)



используются в синтезе высококачественных эпоксидных смол [1, 8], являются метаболитами биологически активных веществ, участвующих в воспалительных процессах [9] и образующихся из экзогенных токсинов [10, 11]. Для решения практических аспектов на первый план выступает изучение количественных закономерностей и механизма каталитического ацидолиза ЭХГ. Имеющиеся количественные данные, описывающие реакцию (1), весьма ограничены [2—8]. Остаются невыясненными вопросы о порядке реакции, влиянии структуры реагентов, механизме катализа ацидолиза эпихлоргидрина, проводимого в условиях,

идентичных промышленным (в среде 1-хлор-2,3-эпоксипропана). Большинство исследований, как правило, выполнено в среде хлорбензола [2], нитробензола [6], ДМФА [3, 4], ДМСО [4], которые могут по-разному влиять на кинетику и механизм реакции (1) [7].

Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей и механизма каталитической реакции алифатических монокарбоновых кислот с эпихлоргидрином в среде последнего, установление влияния структуры заместителя в карбоновой кислоте и температуры на скорость реакции (1).

Объектом исследования является каталитический ацидолиз ЭХГ карбоновыми кислотами RCOOH, где R — (CH₃)₃C (I), (CH₃)₂CH (II), *n*-C₃H₇ (III), C₂H₅ (IV), CH₃ (V), PhCH₂ (VI), C₂H₅OCH₂ (VII), PhOCH₂ (VIII), ClCH₂ (IX) и NCCH₂ (X) в присутствии тетраэтиламмоний бромида. Исследования проводились для стадии образования хлоргидринового эфира, в которой расходуется карбоновая кислота, в интервале температур 30—60 °С. Точность термостатирования составляла ± 0.1 °С. За ходом реакции следили по уменьшению концентрации карбоновой кислоты, которая определялась методом рН-потенциометрии. Для предотвращения образования ассо-

циатов типа кислота—кислота взяты разбавленные растворы карбоновых кислот (~0.2 М) в эпихлоргидрине. Все эксперименты выполнены в среде сухого 1-хлор-2,3-эпоксипропана.

Эпихлоргидрин сушили над сульфатом натрия и дважды перегоняли при атмосферном давлении, отбирая фракцию с т. кип. 116—116.5 °С [12, 13]. Уксусную и пропионовую кислоты кипятили с перманганатом калия, перегоняли, сушили над P₂O₅ с последующей перегонкой, отбирая фракцию с т. кип. 118—118.5 °С [12, 13]. Хлоруксусную и этоксиуксусную кислоты очищали перегонкой при пониженном давлении (т. кип. 189.5 и 206—207 °С соответственно [12]). Феноксуксусную и фенилуксусную кислоты очищали перекристаллизацией из воды (т. пл. 99 и 75 °С соответственно [12]). Тетраэтиламмоний бромид очищали трехкратной перекристаллизацией из смеси бензол:этанол и сушили в вакуум-эксикаторе при 60—70 °С [13].

Для установления кинетического закона, описывающего скорость реакции (1), в первую очередь, был определен порядок реакции по карбоновым кислотам I—X, поскольку ситуация по данному вопросу весьма неоднозначна. В одних случаях имеющиеся в литературе данные указывают на первый порядок реакции по кислоте при ацидолизе ЭХГ [2], в других — нулевой [5, 7, 8]. Наши предыдущие исследования [13] показали, что реакция уксусной кислоты с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном в избытке последнего имеет нулевой порядок по кислоте. Кинетические кривые реакции кислот I—X с ЭХГ в присутствии тетраэтиламмоний бромида при 60 °С в координатах степень

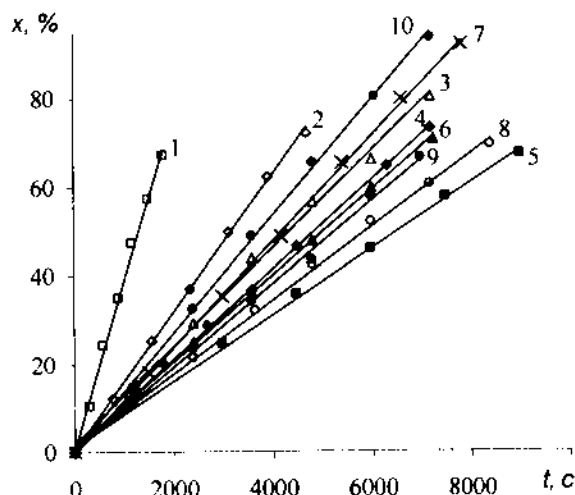


Рис. 1. Кинетические кривые реакции карбоновых кислот I—X с ЭХГ в присутствии тетраэтиламмоний бромида при 333 К.

конверсии (x)—время (t) имеют вид прямых ($r = 0.998—0.999$), выходящих из начала координат, что указывает на нулевой порядок реакции по данным кислотам (рис. 1). Расчет кинетических данных по периоду превращения кислотного реагента на $1/p$ часть [14] также показывает нулевой порядок реакции по кислоте. Это позволяет представить уравнение скорости реакции (1) для производных уксусной кислоты в избытке ЭХГ так:

$$\frac{dx}{dt} = k_H \cdot s,$$

где $k_H = \frac{a - (a-x)}{s \cdot t}$ — наблюдаемая константа ско-

Т а б л и ц а 1

Наблюдаемые константы скорости реакции ЭХГ ($s = 12.36—12.52$ моль/л) с карбоновыми кислотами ($a = 0.170—0.205$ моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний бромида ($b = 0.005$ моль/л)

RCOOH	σ^* [14]	pK_a [12]	$k_H \cdot 10^7, \text{ c}^{-1}$			
			303 К	313 К	323 К	333 К
I	−0.300	5.03	3.06 ± 0.14	8.14 ± 0.26	22.3 ± 0.6	51.5 ± 0.9
II	−0.190	4.85	1.52 ± 0.06	4.04 ± 0.08	10.3 ± 0.2	24.5 ± 0.1
III	−0.115	4.82	1.08 ± 0.02	3.11 ± 0.04	7.68 ± 0.09	19.3 ± 0.4
IV	−0.100	4.87	1.03 ± 0.03	2.63 ± 0.01	7.26 ± 0.10	16.4 ± 0.2
V	0	4.75	0.728 ± 0.019	1.88 ± 0.05	5.16 ± 0.16	12.1 ± 0.4
VI	0.215	4.31	0.915 ± 0.012	2.62 ± 0.14	6.59 ± 0.17	14.9 ± 0.3
VII	0.650	3.55	0.944 ± 0.007	2.51 ± 0.04	6.30 ± 0.06	19.0 ± 0.2
VIII	0.850	3.17	0.868 ± 0.014	2.32 ± 0.03	6.02 ± 0.17	13.3 ± 0.2
IX	1.05	2.92	0.871 ± 0.004	2.38 ± 0.05	5.62 ± 0.07	13.2 ± 0.3

рости, с^{-1} ; a и $(a-x)$ — соответственно начальная и текущая концентрации карбоновой кислоты, моль/л; s — концентрация эпихлоргидрина, моль/л; t — время, с.

Наблюдаемые константы скорости, рассчитанные с учетом общего первого порядка реакции и избытка ЭХГ, для кинетики 1-хлор-2,3-эпоксипропана с перечисленными выше кислотами I—X в присутствии тетраэтиламмоний бромида при разных температурах, представлены в табл. 1. Полученные значения констант скорости постоянны до глубоких степеней конверсии карбоновых кислот (60—90 %), что также подтверждает нулевой порядок реакции по кислоте.

Как показывает анализ данных табл. 1, реакционная способность карбоновых кислот с диапазоном pK_a от 5.03 (для триметилюксусной кислоты) до 2.47 (для циануксусной кислоты) в исследуемой реакции зависит от природы заместителя. Сопоставление k_H с σ^* по уравнению Тафта: $\lg k_H = \lg k_0 + \rho \cdot \sigma^*$ дает график с двумя явно выраженными участками: прямолинейный — для кислот I—V с электронодонорными заместителями ($\sigma^* = -0.300$ —0); нелинейный — для кислот V—X с электроноакцепторными заместителями ($\sigma^* = 0$ —1.30) (рис. 2). Для прямолинейного участка ($r = 0.985$) скорость реакции падает с увеличением кислотных свойств реагента. Отрицательный знак величины $\rho = -(2.09 \pm 0.22)$ свидетельствует о том, что увеличение эффективного отрицательного заряда на кислороде карбоксильной группы приводит к повышению скорости ацидолиза эпихлоргид-

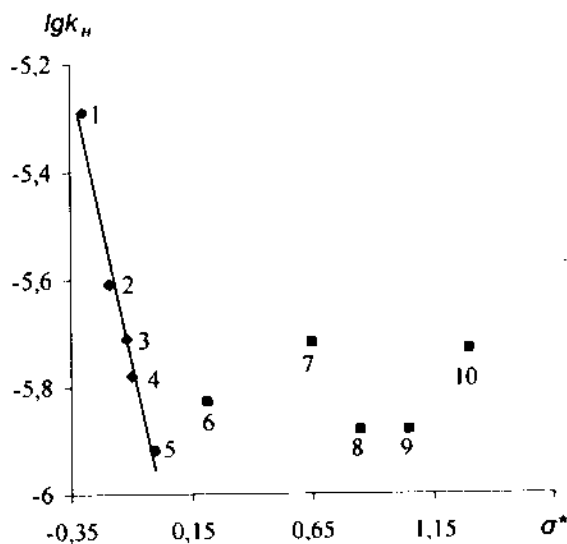


Рис. 2. Зависимость $\lg k_H$ от σ^* в реакции RCOOH (I—X) с ЭХГ в присутствии тетраэтиламмоний бромида при 333 К.

рина, а также о преобладании разрыва связи между углеродом и кислородом в оксиановом цикле над образованием новой связи C—O в переходном состоянии в рамках механизма S_N . В случае кислот с электроноакцепторными заместителями подобной прямолинейной зависимости не получено, скорость реакции незначительно увеличивается с ростом σ^* : соотношение $k_{H,R}/k_{H,H}$ (соответственно наблюдаемые константы скорости реакции кислот RCOOH и CH_3COOH с ЭХГ) колеблется от 1.09 до 1.57, в то время как pK_a этих кислот изменяется более чем на два порядка. По-видимому, на скорость ацидолиза оксианового цикла влияет не только эффективный заряд на кислороде карбоксильной группы, но и другой компенсирующий фактор, например, кислотность реагента, способность образовывать ассоциаты с кислородом ЭХГ.

Подобная рис. 1 зависимость наблюдается при сопоставлении данных табл. 1 по уравнению Бренстеда: $\lg k_H = \lg G + \beta \cdot pK_a$, где $\lg k_H = k_H/b$ — каталитическая константа скорости. Коэффициент β указывает на высокую чувствительность реакции (1) к структуре кислот I—V с электронодонорными заместителями ($\beta = 2.15$) и низкую чувствительность к структуре кислот V—X с электроноакцепторными заместителями ($\beta = 0.044$). Учет стерического влияния заместителя в кислотах, проведенный по уравнению [15]: $\lg k_H = \lg k_0 + \delta \cdot E_S^0$, дает лучшие результаты в случае отдельного рассмотрения кислот I—V и V—X: соответственно $\delta = -3.49$ и $\delta = -4.22$. Использование корреляционного уравнения, учитывающего совместное влияние характеристик заместителя σ^* и E_S^0 дает удовлетворительные результаты ($r = 0.969$) для всех кислот I—X: $\lg k_H = -(3.59 \pm 0.03) - (0.140 \pm 0.078) \cdot \sigma^* - (0.261 \pm 0.031) \cdot E_S^0 + (0.011 \pm 0.067) \cdot \sigma^* \cdot E_S^0$. Таким образом, на скорость реакции (1) оказывают влияние и индукционные, и стерические характеристики заместителя в реагенте.

Обработка данных табл. 1 по уравнениям Аррениуса и Эйринга позволила рассчитать энергию, энтальпию и энтропию активации реакции (1) для кислот I—X (табл. 2). Энергия и энтальпия активации практически одинаковы для реакции ацидолиза эпихлоргидрина кислотами I—X, то есть не зависят от их структуры. Более чувствительна к изменению структуры кислот энтропия активации, однако какой-либо определенной зависимости $\Delta S^\ddagger$ от σ^* или pK_a не наблюдается. Изокинетическая зависимость, построенная в координатах энтальпия ($\Delta H^\ddagger$)—энтропия ($\Delta S^\ddagger$), для реакционных серий с карбоновыми кислотами

Т а б л и ц а 2

Активационные параметры реакции ЭХГ ($s = 12.36$ — 12.52 моль/л) с карбоновыми кислотами ($a = 0.170$ — 0.199 моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний бромида ($b = 0.005$ моль/л)

RCOOH	E_a , кДж/моль	A , c^{-1}	$\Delta H_{333}^\#$, кДж/моль	$-\Delta S_{333}^\#$, Дж/моль·К
I	79.4 ± 1.2	$9.4 \cdot 10^9$	73.8	81.1
II	77.8 ± 0.8	$1.0 \cdot 10^8$	72.2	92.3
III	80.1 ± 0.9	$4.6 \cdot 10^9$	74.6	87.2
IV	77.5 ± 2.4	$2.75 \cdot 10^8$	71.9	96.4
V	78.7 ± 1.5	$3.6 \cdot 10^8$	73.2	95.2
VI	77.2 ± 3.4	$0.1 \cdot 10^8$	71.8	97.8

I—X, pK_a которых изменяется от 2.47 до 5.03, носит линейный характер (рис. 3), что указывает на постоянство механизма реакции каталитического ацидолиза ЭХГ при варьировании заместителя в уксусной кислоте. Из общей зависимости выпадает лишь триметилуксусная кислота, что, вероятно, связано со стерическими особенностями ее строения.

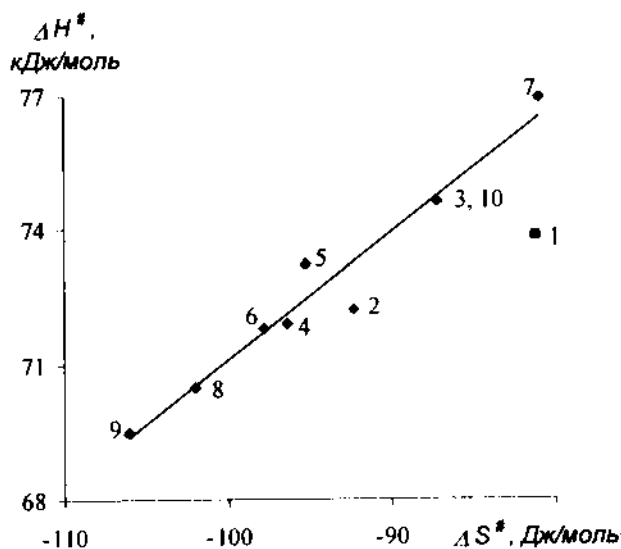
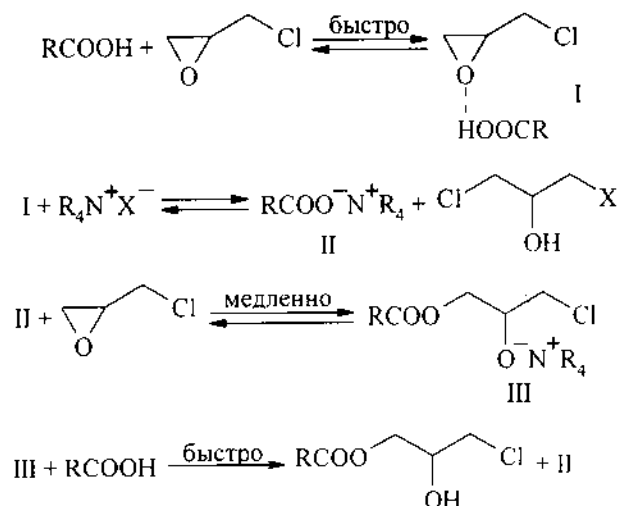


Рис. 3. Изокинетическая зависимость для реакции ЭХГ с алифатическими монокарбоновыми кислотами RCOOH (I—X) в присутствии тетраэтиламмоний бромида при 333 К.

Обобщение полученных экспериментальных данных, а именно нулевого порядка реакции (1) по карбоновым кислотам с $pK_a = 2.47$ — 5.03 , низкая чувствительность реакции к структуре кислот с электроноакцепторными заместителями, отсутствие влияния какого-либо определенного фактора на активационные параметры реакции и, вместе с тем, наличие изокинетической зависимости, позволяют предложить механизм каталитического ацидолиза ЭХГ [13], объясняющий с единых позиций указанные количественные закономерности:



В рамках данного механизма низкая чувствительность реакции к структуре кислот объясняется важной ролью как нуклеофильных, так и кислотных свойств реагента, который расходуется в быстрой стадии, что обуславливает по нему нулевой порядок реакции.

РЕЗЮМЕ. Досліджено реакційну здатність алифатичних карбонових кислот при взаємодії з епіхлоргідринном у присутності тетраетиламмоній броміду при 30—60 °С. Встановлено нульовий порядок реакції за кислотою. Проведено аналіз впливу структури кислоти на кінетику та активаційні параметри реакції. Запропоновано механізм каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину.

SUMMARY. The reactivity of aliphatic carboxylic acids in the reaction with epichlorohydrin in presence of tetraethylammonium bromide at 30—60 °C has been investigated. Zero order of reaction with respect to acid has been determined. Analysis of effect of structure of acid on kinetics and activation parameters has been carried out. The mechanism of catalytic acidolysis of epichlorohydrin is proposed.

1. *Pat. 20030004281A1 USA* / J. Smits, E. Marx, P. Kooyjman, S. Ming Li. -Publ. 02.01.2003.
2. *Сорокин М.Ф., Гершанова Э.Л.* // Кинетика и катализ. -1967. -**8**, № 3. -С. 512—519.
3. *Rokaszewski E.* // Pol. J. Chem. -1978. -**52**, № 7/8. -Р. 1487—1494.
4. *Rokaszewski E., Rut J.* // Ibid. -1981. -**55**, № 7/8. -Р. 1595—1605.
5. *Шологон И.М., Клебанов М.С., Алдошин В.А.* // Кинетика и катализ. -1982. -**23**, № 4. -С. 481—486.
6. *Клебанов М.С.* // Журн. общ. химии. -1986. -**56**, № 7. -С. 1596—1601.
7. *Bukowski W.* // Int. J. Chem. Kinet. -2000. -**32**, № 6. -Р. 378—387.
8. *Bukowska A., Bukowski W.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. -2001. -**76**, № 9. -Р. 966—970.
9. *Yamada T., Morisseau Ch., Maxwell J., et al.* // J. Biol. Chem. -2000. -**275**, № 30. -Р. 23082—23088.
10. *Жолдакова З.И., Харчевникова Н.В.* // Вестн. РАМН. -2002. -№ 8. -С. 44—49.
11. *Nardini M., Ridder I.S., Rozeboom H.J., et al.* // J. Biol. Chem. -1999. -**274**, № 21. -Р. 14579—14586.
12. *Свойства органических соединений. Справочник* / Под ред. А.А. Потехина. -Л.: Химия, 1984.
13. *Usachov V.V., Shved E.N.* // Mendeleev Commun. -2002. -**12**, № 3. -Р. 113, 114.
14. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. -М.: Высш. шк., 1988.
15. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. -М.: Химия, 1977.

Донецкий национальный университет

Поступила 05.08.2004

УДК 541.64:539.2

В.О. Віленський, В.О. Овсянкіна, Г.Є. Глієва

ВПЛИВ РОЗЧИННИКА ТА МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ І ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІУРЕТАН—ПОЛІСАХАРИД

Встановлено, що існування водневих зв'язків між несумісними полярними полімерами перешкоджає кристалізації полісахариду в поліуретановій матриці. Домінуюча кристалічна структура поліуретану під впливом розчинника набуває топологічного характеру. Рентгенографічними дослідженнями встановлено орієнтаційний вплив зовнішнього магнітного поля: індивідуальна здатність полімерів до кристалізації нівелюється і процес формування спільної структури композитів набуває адитивного характеру.

Попередні дослідження модифікації похідних целюлози толуйлендіізоціанатами показали [1—3], що реакції поліприєднання між похідними целюлози та діізоціанатами протікають при відносно низьких температурах 333—353 К, а варіювання будови похідної целюлози і температури синтезу дозволяє одержати композити, відмінні за молекулярними масами і розчинністю. Заміна діізоціанату на макродіізоціанати на основі толуйлендіізоціанату та олігоефірів простої або складної будови у реакціях поліприєднання з етиловим ефіром целюлози показала [2], що аліфатичний уретановмісний фрагмент ініціює процеси кристалізації за механізмом структурної пластифікації кристалічної фази целюлози.

У цьому зв'язку необхідно було вивчити відмінності у структуроутворенні і теплофізичних властивостях композитів на основі поліуретану та ефіру целюлози, одержаних із спільного розчинника [4]. Дослідження сумішей поліуретану на основі олігоокситетраметиленгліколю ($M=1$ кг/моль) та ацетобутирату целюлози (АБЦ) виявили існування екстремальних залежностей гетерогенності структури і питомої теплоємності зразків в області малих концентрацій АБЦ. Ці результати було пояснено в рамках моделі взаємодії клубків макроланцюгів цих полярних полімерів. Згідно з цією моделлю клубки макромолекул, що формуються у помірно концентрованих (до 10 % мас.) розчинах, при їх суміщенні вступають у специфічні взаємодії і утворюють асоціати, центрами яких є кулясті структури АБЦ. Зростання частки АБЦ у композиті приводить до асоціативних процесів фази АБЦ під впливом мікрофазового розділення полімерів внаслідок їх структурної не-

сумісності. Дослідження [5, 6] показали, що в області 10—15 % мас. АБЦ міститься перколяційний поріг, за яким целюлозна фаза починає формувати власні кластери; цей стан відбивається на структурі і теплофізичних властивостях композитів.

Заміна у складі композитів аморфного поліуретану на поліуретан, здатний до кристалізації, викликана необхідністю дослідити закономірності зміни кристалічних фаз обох компонентів при різних співвідношеннях. Вихідні полімери — поліуретан (ПУ) з $M=40$ кг/моль виробництва Казанського заводу синтетичного каучуку на основі олігобутиленглікольадипінату ($M=2$ кг/моль) і ацетобутират целюлози (АБЦ) з $M=75$ кг/моль зі ступенем заміщення 51 % (0.13 мас. ч. ацетатної і 0.38 мас. ч. бутирольної складових) виробництва фірми Aldrich. Зразки композитів отримували за методикою, описаною в роботі [4].

Питому теплоємність вихідних полімерів та композитів (C_p) в температурному інтервалі 293—500 К досліджували методом диференційної скануючої калориметрії; зразок масою 0.1 г нагрівали із швидкістю 2.1 град/хв в калориметрі, описаному в роботі [7].

Кристалічну структуру вивчали методом розсіювання рентгенівських променів під великими кутами на установці ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр, криві розсіювання нормували на коефіцієнт послаблення та величину розсіюючого об'єму зразка).

Мікрогетерогенну структуру сумішей досліджували за допомогою малокутової рентгенівської камери КРМ-1 у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром із застосуванням щільної колімації первинного рентгенівського

променя за методом Краткі з виконанням умов його нескінченної висоти [8, 9]. Експериментальні значення інтенсивності коригували на величину фактора послаблення інтенсивності первинного рентгенівського променя та розсіюючого об'єму зразка полімерної суміші. Процедуру внесення колімаційної поправки виконували за методом Шмідта [10].

Як джерело постійного магнітного поля (ПМП) використали електромагніт з діаметром полюсів 0.12 м, відстань між якими 0.035 м, напруженість поля змінювали в інтервалі $(2-10) \cdot 10^5$ А/м. Вплив ПМП на структуру композитів здійснювали в умовах підвищеної кінетичної рухливості фрагментів їхніх макроланцюгів, яку попередньо забезпечували двома шляхами: досліджувані зразки композитів насичували ДМФА протягом 24 год (у розрахунку на 50 % мас. сухого залишку); зразки нагрівали до 383 К, тобто вище температурного переходу склування жорстких блоків поліуретанового компонента (343 К).

У першому випадку насичений ДМФА зразок на мідному плоскому нагрівачі розміщували між полюсами електромагніта (площина зразка перпендикулярна площині полюсів) на 1 год при 298 К; потім, не знімаючи ПМП, вмикали нагрівач і при 333 К протягом 3 год видаляли розчинник (до вихідної маси зразка).

У другому випадку зразок, розміщений на мідному плоскому нагрівачі між полюсами електромагніта, попередньо нагрівали до 383 К, а потім піддавали дії ПМП протягом 1 год, після чого, не знімаючи поля, поступово охолоджували протягом такого ж часу до 298 К.

На рис. 1, а наведено ширококутові дифрактограми вихідних полімерів та їхніх композитів, з аналізу яких випливає, що ПУ (крива 1) та АБЦ (крива 9) є аморфно-кристалічними полімерами. Поліуретан характеризується максимумами розсіювання при кутах $2\theta_{111}=18.4^\circ$, $2\theta_{113}=21.4^\circ$ і $2\theta_{021}=24.2^\circ$. Ацетобутират целюлози має менш виразні максимуми: чітко розділяються максимуми при кутах розсіювання $2\theta=7^\circ$, $2\theta=20.4^\circ$ і $2\theta=25.8^\circ$ [11].

Оскільки обидва полімери полярні, то цілком прогнозованим є результат, що із збільшенням концентрації АБЦ у складі композиту здатність ПУ до кристалізації послаблюється. Цьому сприяє як формування спільної системи водневих

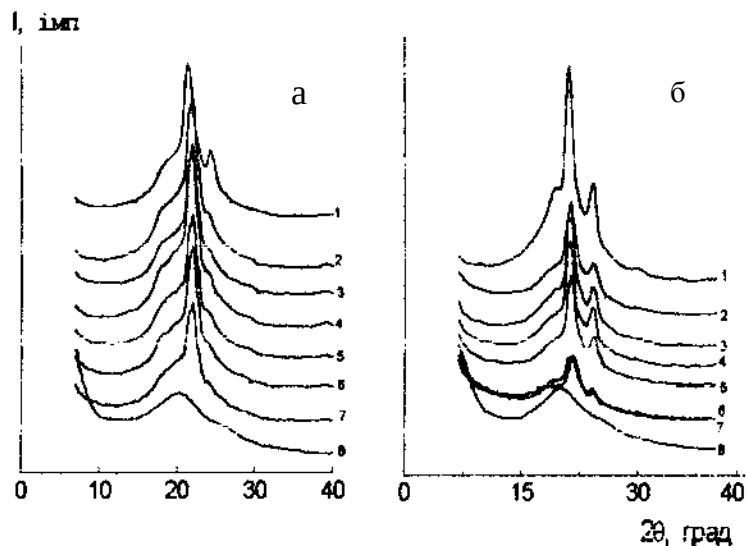


Рис. 1. Ширококутові дифрактограми вихідних (а) та підданих дії постійного магнітного поля (б) зразків: 1 — ПУ; 2 — ПУ+1 % АБЦ; 3 — ПУ+2 % АБЦ; 4 — ПУ+5 % АБЦ; 5 — ПУ+10 % АБЦ; 6 — ПУ+15 % АБЦ; 7 — ПУ+25 % АБЦ; 8 — АБЦ.

зв'язків, так і обмеження здатності до кристалізації, які виникають при взаємодії ПУ з АБЦ згідно з моделлю, запропонованою у роботах [5, 6]. За цією моделлю, клубки АБЦ сорбують на своїй поверхні клубки ПУ і обмежують їхню рухливість. Справді, як видно з порівняння дифрактограм ПУ (крива 1) та композиту, що містить 1 % мас. АБЦ (крива 3), в кутових положеннях головних максимумів ($2\theta_{111}=18.4^\circ$, $2\theta_{113}=21.4^\circ$ і $2\theta_{021}=24.2^\circ$) відбулися помітні зміни.

Аналіз дифрактограм композитів, систематизований у табл. 1, дозволяє зробити певні виснов-

Т а б л и ц я 1

Вплив концентрації АБЦ у композитах на зміну кутового положення основних рефлексів ПУ

Склад зразків	Кутові положення рефлексів, град.		
	$2\theta_{111}$	$2\theta_{113}$	$2\theta_{021}$
ПУ	18.4	21.4	24.2
ПУ+0.5 % АБЦ	17.8	22.0	23.8
ПУ+1 % АБЦ	17.7	22.0	23.8
ПУ+2 % АБЦ	18.0	22.0	24.2
ПУ+5 % АБЦ	18.4	22.0	24.0
ПУ+10 % АБЦ	18.0	22.0	24.0
ПУ+15 % АБЦ	18.2	22.0	23.6
АБЦ	7.0	20.4	25.8

ки про поведінку ПУ при взаємодії з АБЦ. З аналізу даних таблиці видно, що кристалічна площа, відбита у рефлексі d_{113} , нечутлива до зміни концентрації целюлози в композиті, тобто групи, що її формують, не беруть участі у взаємодії з АБЦ. Навпаки, групи атомів, що формують кристалічні площини з d_{111} і d_{021} , активно взаємодіють з целюлозою, про що свідчить зміна не лише кутового положення, але й здатності до відбивання (рис. 1, табл. 1).

Цілком природно було очікувати, що зміни кутового положення та інтенсивності основних максимумів ПУ впливатимуть на ступінь кристалічності ($X_{кр}$) та розміри кристалітів (L) полімеру. Ступінь кристалічності композитів оцінювали за формулою Метьюза [9]:

$$X_{кр} = Q_{кр} / (Q_{кр} + Q_{амф}),$$

де $Q_{кр}$ і $Q_{амф}$ — відповідно площі дифракційних максимумів, що характеризують кристалічну та аморфну складові полімера.

На рис. 2, а наведено напівлогарифмічну залежність ступеня кристалічності від концентрації АБЦ у композиті; видно, що величина $X_{кр}$ не є лінійною функцією складу композита і відзначається наявністю двох максимумів при 2 та 15 % АБЦ. Природу максимумів можна пояснити тим, що при малих концентраціях АБЦ її кристаліти виступають як центри епітаксialного росту кристалітів ПУ і з цим пов'язана зміна величин міжплощинних відстаней, яким відповідають основні дифракційні максимуми (табл. 1). Однак зі збіль-

шенням концентрації АБЦ розвивається процес мікрофазового розшарування полімерів, при цьому вплив епітаксialного чинника послаблюється. Максимум на кривій при 15 %-му вмісті АБЦ у композиті зумовлений інтегральним зростанням $X_{кр}$ як за рахунок кристалітів ПУ, так і кристалітів АБЦ, кількість яких збільшується внаслідок пластифікуючої дії олігоєфірної складової поліуретану на процес кристалізації похідної целюлози, як це було показано раніше в роботі [2].

Вплив концентрації АБЦ на розміри кристалітів ПУ в композитах оцінювали за рівнянням Шеррера [12]:

$$L = 0.9\lambda / \beta \cdot \cos \theta,$$

де 0.9 — коефіцієнт форми кристаліту, λ — довжина хвилі характеристичного випромінювання ($\lambda_{CuK\alpha} = 0.154$ нм), β — кутова напівширина дифракційного максимуму, 2θ — кутове положення максимуму, який застосовано для обрахунків L . Результати обрахунків поздовжніх розмірів кристалітів як функції логарифму концентрації АБЦ наведено на рис. 2, б. З рисунка видно поступове зменшення розмірів кристалітів залежно від $\log C_{АБЦ}$ і різке зменшення при концентрації 15 % мас., що нами пов'язується з досягненням порогу перколяції фазою АБЦ у композиті.

Складні залежності зміни параметрів кристалічної структури гнучких блоків ПУ в сумішах із різним вмістом АБЦ вимагали дослідження температурної залежності теплоємності (C_p) та ентальпії топлення ($\Delta H_{тл}$) композицій. На рис. 3, а наведено термограми вихідних полімерів та їх композитів. Наявність на всіх кривих ендотермічних максимумів фазових переходів підтверджує частково кристалічний склад полімерів та композитів. Відомо, що вихідні ПУ та АБЦ відрізняються теплоємністю у всьому дослідженому температурному інтервалі. Тому відсутність адитивної закономірності у зміні питомої теплоємності композитів, а також інтенсивності фазового переходу в матричному поліуретані, вказує на те, що структура композитів має топологічний характер. І хоча загалом фазовий склад композитів залишається сталим, такі характеристики їх як C_p (рис. 3, а), $\Delta H_{тл}$ кристалічної фази та її температура топлення $T_{тл}$ показують нелінійні зміни

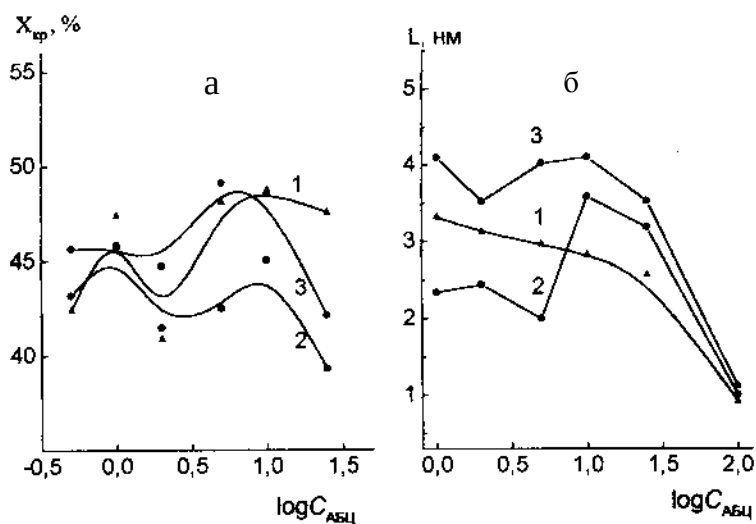


Рис. 2. Логарифмічна залежність ступеня кристалічності (а) та поздовжніх розмірів кристалітів (б) від концентрації ацетобутирату целюлози: 1 — вихідний зразок; 2 — зразок, підданий дії розчинника; 3 — зразок, підданий дії постійного магнітного поля.

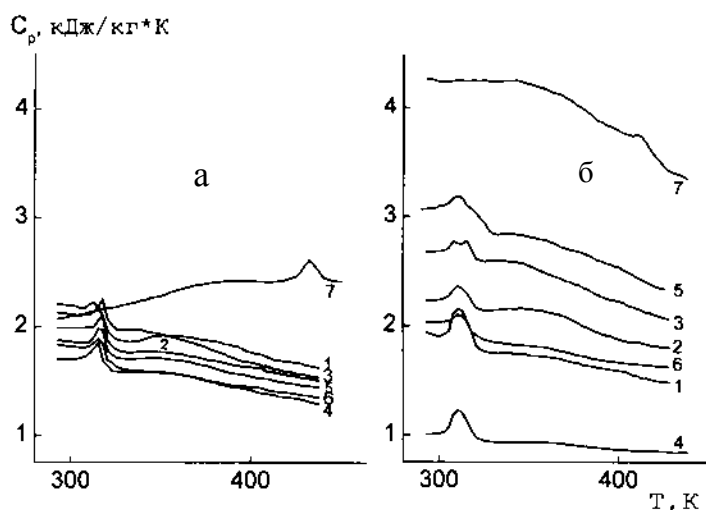


Рис. 3. Питома теплоємність вихідних (а) та підданих дії постійного магнітного поля (б) зразків: 1 — ПУ; 2 — ПУ+1 % АБЦ; 3 — ПУ+2 % АБЦ; 4 — ПУ+5 % АБЦ; 5 — ПУ+10 % АБЦ; 6 — ПУ+15 % АБЦ; 7 — АБЦ.

(рис. 4, а,б), чим підтверджують топологічний характер структури композитів.

Раніше [13, 14] нами було показано, що постійне магнітне поле (ПМП) є ефективним інструментом зміни структури та властивостей полярних полімерів, у зв'язку з чим важливо було використати його як зовнішній чинник впливу на структуру композитів. Обрахунки ступеня кристалічності $X_{кр}$ композиту залежно від напруженості ПМП $(0-10) \cdot 10^5$ А/м показали, що максимум

$X_{кр}=46\%$ припадає на значення $H=2 \cdot 10^5$ А/м, тому надалі для модифікації структури композиту було обрано ПМП саме такої напруженості.

На рис. 1, б наведені результати дослідження впливу ПМП на кристалічну структуру ПУ, АБЦ та їх композитів, а на кривих 2,3 рис. 2, а,б — результати аналітичної обробки дифрактограм для встановлення концентраційних залежностей $X_{кр}$ і L для набухлих і підданих дії ПМП зразків. З аналізу рисунків можна зробити певні висновки про вплив ПМП на орієнтаційні процеси в композитах. З будови складових композитів видно, що за кількістю полярних груп ПУ перевищує АБЦ, при цьому сегментальна будова поліуретану визначає також більшу рухливість його макроланцюгів, тому зміна інтенсивності рефлексів d_{113} і d_{021} свідчить про те, що це є наслідки просторової зміни фрагментів макроланцюгів

ПУ. Порівняння рис. 1, а і 1, б показує, що інтенсивність рефлексу d_{113} під впливом ПМП зростає, але оскільки це зростання менше порівняно з інтенсивністю d_{021} , то є підстави стверджувати, що через площину (113) проходить вісь обертання кристалітів ПУ. Слід також звернути увагу на те, що реальні композити, структуру яких сформовано в магнітному полі, мають більшу величину коефіцієнта упакування макроланцюгів у кристалітах, ніж можна було очікувати з адитивного внеску композитів, що містять 10 і 0.5 % мас. АБЦ (рис. 1, б, криві 4,8).

У свою чергу з аналізу рис. 2 випливає, що набухання сприяє розмотуванню ланцюгів ПУ, внаслідок чого створюються умови для вторинної кристалізації та збільшення поздовжніх розмірів L кристалітів, причому збільшення логічно супроводжується зменшенням частки кристалічної фази $X_{кр}$ поліуретанів.

Твердження, висловлене на підставі калориметричних досліджень (рис. 3, а) про топологічний характер структури композитів, коли структура формується в умовах вільної взаємодії клубків гнучколанцюгового ПУ та жорстколанцюгового АБЦ, знаходить своє підтвердження у зміні C_p зразка при дії ПМП (рис. 3, б).

Насамперед слід звернути увагу на те, що кристалічність ПУ зросла

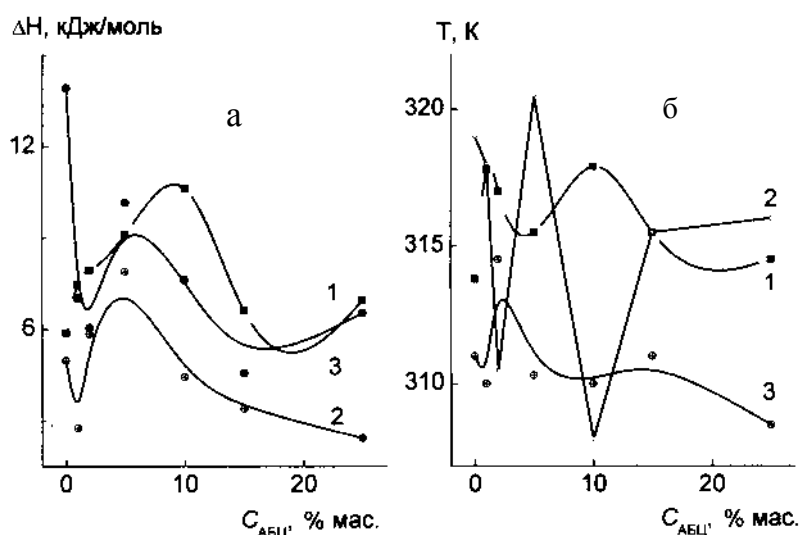


Рис. 4. Залежність від концентрації ацетобутирату целюлози ентальпії (а) та максимальної температури топлення (б): 1 — вихідний зразок; 2 — зразок, підданий дії розчинника; 3 — зразок, підданий дії постійного магнітного поля.

під впливом ПМП. Водночас збільшення теплоємності АБЦ у всьому досліджуваному температурному інтервалі, а також практично повне зникнення кристалічної фази у полімері свідчать про те, що під впливом магнітного поля в АБЦ виникла така орієнтація макроланцюгів, яка перешкоджає їхньому укладанню в ламелі. З іншого боку, в області малих концентрацій АБЦ у композитах (1—2 % мас.), коли мікрофазового розшарування ще не відбувається, під впливом ПМП формується теплоємність композитів, близька до адитивного внеску складових.

Розвиток перколяційних структур та формування кластерів із компонентів визначає нестійкість сумарної теплоємності композиту і навіть створення термодинамічних умов для вияву поліморфізму в олігобутиленглікольадипінаті — гнучкій складовій поліуретану.

Зв'язок між складом композитів та формою і періодом утворюваних надмолекулярних структур можна розрахувати з аналізу функції розподілу електронної густини за відстанями. Вище було зазначено, що в роботах [5, 6] нами була запропонована модель, згідно з якою клубки макромолекул АБЦ, сформовані в помірно концентрованих розчинах, утворюють комплекси з клубками макромолекул сегментованих поліуретанів. Зі збільшенням концентрації похідної целюлози в композиті відбувається зіткнення клубків макромолекул обох полімерів, їхнє подрібнювання і взаємне поглинання (злиття) у кластери.

У табл. 2 наведено результати аналізу одновимірних функцій кореляції та отриманих на їх основі функцій розподілу електронної густини за відстанями, які свідчать, що елементи гетерогенної структури як вихідних полімерів, так і композитів відзначаються власною неоднорідністю. Наші обрахунки розмірів клубків ПУ показують, що їхній діаметр дорівнює ~2.8 нм, а для жорстколанцюгового полімеру АБЦ він становить ~9.0 нм; істотніша різниця є у розмірах великого діаметра неоднорідного циліндра, ніж це впливає з даних малокутового розсіювання. Імовірно, до цього приводять різні обрахунки з точки зору термодинамічних посилювань чи фізичної інтерпретації функції кореляції. Однак головне полягає в тому, що структура композитів — це асоційовані клубки, пов'язані водневими зв'язками, і ці асоціації зберігаються навіть тоді, коли система розпадається на кластери.

Т а б л и ц я 2

Параметри структурної морфології композитів на основі ПУ і АБЦ

Склад зразка	Міждоменна відстань d_{1D} , нм	Форма структурного утворення	l^*	d_1^*	d_2^*
			нм		
ПУ	10.6	Неоднорідний циліндр	16.0	3.0	9.3
ПУ+1 % АБЦ	10.3	”	17.8	3.6	11.0
ПУ+2 % АБЦ	10.4	”	18.8	3.0	12.6
ПУ+5 % АБЦ	10.3	Еліпсоїд	18.4	2.1	2.5
ПУ+10 % АБЦ	9.6	Неоднорідний циліндр	19.5	3.4	14.0
ПУ+15 % АБЦ	9.7	”	23.2	3.2	10.3
ПУ+25 % АБЦ	10.0	”	10.4	2.9	10.4
АБЦ	**	Куляста ***			

* l — висота, d_1 та d_2 — діаметри основ неоднорідного циліндра; ** на малокутовій дифрактограмі відсутній максимум для оцінки міждоменної відстані; *** радіус 11.3 нм.

Таким чином, в результаті проведених досліджень композитів на основі поліуретану та ацетобутирату целюлози, здатних до кристалізації, було показано, що ці полімери несумісні. Утворення водневих зв'язків між ними приводить до появи центрів кристалізації ПУ за епітаксialним механізмом, внаслідок чого частка кристалічної фази зростає. Водночас існування численних центрів кристалізації перешкоджає росту кристалітів, розміри яких симбатно зменшуються зі збільшенням вмісту АБЦ. Калориметричні дослідження композитів на основі полімерів із суттєво різною теплоємністю показали, що їхня структура має топологічний характер. Це виявляється в тому, що їхні властивості не підлягають принципу адитивності внесків компонентів у загальну величину питомої теплоємності композитів. Причина цього полягає у зіткненні двох кристалізаційних процесів у несумісних полімерах, охоплених системою водневих зв'язків.

Формування структури сумішей полімерів у постійних магнітних полях, за даними рентгенівського аналізу, свідчить про те, що процеси кристалізації та укладання макроланцюгів супроводжуються обертанням кристалітів навколо площини d_{113} , що підтверджується змінами інтенсивності рефлексів з d_{021} і d_{111} . Слід відзначити, що орієнтаційні ефекти ланцюгів поліуретану та ацетобутирату целюлози, спричинені дією магнітного поля, нівелюють індивідуальну здатність поліме-

рів до кристалізації і процес формування спільної структури композитів набуває адитивного характеру. Це уможливило створення полімерних матеріалів з прогнозованою структурою та комплексом властивостей.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что существование водородных связей между несовместимыми полярными полимерами препятствует кристаллизации полисахарида в полиуретановой матрице. Доминирующая кристаллическая структура полиуретана под действием растворителя приобретает топологический характер. Рентгенографическими исследованиями установлено ориентационное влияние внешнего магнитного поля: индивидуальная способность полимеров к кристаллизации нивелируется и процесс формирования общей структуры композитов приобретает аддитивный характер.

SUMMARY. It was established, that existence of hydrogen connection between polar incompatible polymers impedes to crystallization of polysaccharide in polyurethane matrix. Dominating crystalline structure of the polyurethane takes on topologic character under action of solvent. The orientation influence of external magnetic field is found by X-ray scattering. Under action of magnetic field individual ability of the polymers to crystallization disappear and process of formation of total composite structure takes on additive character.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 05.02.2004

УДК 542,952,6:547,391:1-31

В.І. Мельниченко, К.І. Манько, О.П. Бовкуненко

КІНЕТИКА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ФТОРАЛКІЛМЕТАКРИЛАТІВ З МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ

Досліджено кінетику радикальної кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропілметакрилату, 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилату з метилметакрилатом на початкових стадіях. Встановлено залежність швидкості ініціювання, кополімеризації від початкового складу мономерної суміші. Визначено значення співвідношення констант швидкості реакцій росту і обриву ланцюга для даних систем в температурному інтервалі 328—348 К.

Поліфторалкіл(мет)акрилати та їх кополімери використовуються в оптиці, оптоелектроніці, а також як матеріали медичного призначення [1], тому що мають низькі показники заломлення світла, високу термічну та хімічну стійкість. Однак деякі з гомополімерів характеризуються низькою механічною стійкістю, плинністю на холоді,

1. Виленский В.А., Гончаренко Л.А., Глиевая Г.Е. // Пластмассы. -2001. -№ 8. -С. 30—35.
2. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Гончаренко Л.А., Глієва Г.Є. // Доп. НАН України. -2001. -№ 8. -С. 123—126.
3. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є. // Там же. -2000. -№ 11. -С. 189—192.
4. Овсянкіна В.О., Віленський В.О., Керча Ю.Ю. // Там же. -2003. -№ 6. -С. 147—151.
5. Віленський В.О., Овсянкіна В.О. // Вісн. Київ. ун-ту. -2003. -№ 2. -С. 335—346.
6. Овсянкіна В.О., Віленський В.О., Купорєв Б.О. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. -2003. -№ 9.
7. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. -М.: Химия, 1976.
8. Vonk C.C., Kortleve G. // Kolloid Z.Z. Polymere. -1967. -220, № 1. -S. 19—24.
9. Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. // Acta crystallogr. -1949. -2, № 1. -P. 85—90.
10. Schmidt P.W., Hight R.J. // J. Appl. Cryst. -1960. -13, № 1. -P. 480—483.
11. Yong Yang. Cellulose butyrate. In Polymer Data Handbook / Ed. by James E. Mark. -New York: Oxford University Press, 1999. -P. 57.
12. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. -М.: Гизфизматлит, 1961.
13. Віленський В.О. // Доп. НАН України. -1996. -№ 12. -С. 142—147.
14. Віленський В.О. // Укр. хім. журн. -1997. -63, № 9. -С. 52—60.

значною гідрофобністю, тому їхні властивості покращують шляхом кополімеризації з вініловими мономерами. Так, в роботі [2] описана кінетика гомополімеризації ряду фторалкілметакрилатів до глибоких стадій конверсії мономеру. Декілька робіт присвячені вивченню кінетики кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропілметакрила-

© В.І. Мельниченко, К.І. Манько, О.П. Бовкуненко, 2006

ту з метакриловою кислотою [3], 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилату з метакрилонітрилом [4], вінілтриазолу з рядом гомологів 1,1-дигідроперфторетилметакрилату [5] з метою синтезу матеріалів оптичного призначення. Запатентовано ряд рецептур на основі фторалкілметакрилатів, акрилової та метакрилової кислот і їх ефірів [6], однак відомості про кінетику кополімеризації таких систем обмежені. Тому на даний час актуальним є дослідження кополімеризації фторалкілметакрилатів з метилметакрилатом (ММА), шляхом якої можна синтезувати полімери з підвищеною (в порівнянні з поліфторалкілметакрилатами) механічною стійкістю, низькими показниками заломлення світла, достатньо високою киснепроникністю, тобто з властивостями, які повинні мати матеріали, що використовуються для виготовлення жорстких контактних лінз. У даній роботі приведені результати дослідження механізму радикальної кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропілметакрилату (Ф-1), 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилату (Ф-2) з метилметакрилатом на початкових стадіях (до 10 % конверсії мономерів).

Ініційовану полімеризацію Ф-1, Ф-2 та їх сумішей з ММА досліджували в інтервалі температур 328—348 К. Як ініціатор використовували пероксид лаурилу (ПЛ), очистку якого проводили переосадженням з хлороформу в метанол. Концентрація ініціатора складала $5 \cdot 10^{-4}$ моль на моль мономерної суміші. Швидкість ініціювання визначалась методом інгібування реакції полімеризації стабільним радикалом 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилом за тривалістю періоду індукції.

Швидкість (гомо)кополімеризації на початкових стадіях (до 10 % конверсії мономеру) з похибкою $\pm 5\%$ визначали методом дилатометрії. Для дилатометричних вимірювань за допомогою пікнометрів були визначені питомі густини мономерів Ф-1, Ф-2 та їх сумішей з ММА, а питомі густини полімерів, які одержані на їх основі, визначались гідростатичним методом з похибкою $\pm 1\%$ [7]. Визначені густини мономерних сумішей у всіх випадках мали значення вищі за адитивні. Залежність питомих густин сумішей мономерів від співвідношення компонентів (рис. 1) показує, що при збільшенні частки фторалкілметакрилату густини зростають. Причому для системи Ф-2—ММА, де міститься більше фтору, їх значення більші, ніж для системи Ф-1—ММА (рис. 1, криві 1 та 2).

В інтервалі температур 328—348 К гомополімеризація Ф-1 та Ф-2 у присутності ПЛ протікає зі швидкістю $\sim 10^{-4}$ кмоль/м³·с, що приблизно відповідає швидкості гомополімеризації ММА, але

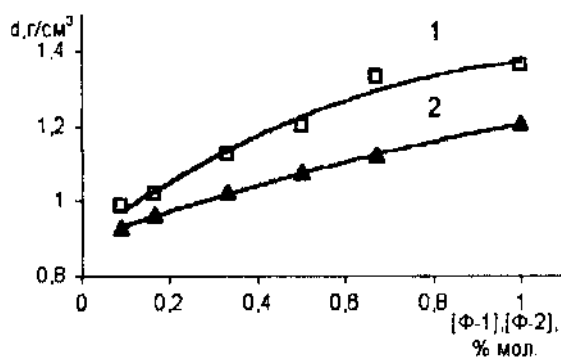


Рис. 1. Залежність густин мономерних сумішей від їх складу при температурі 338 К: 1 — Ф-1—ММА; 2 — Ф-2—ММА.

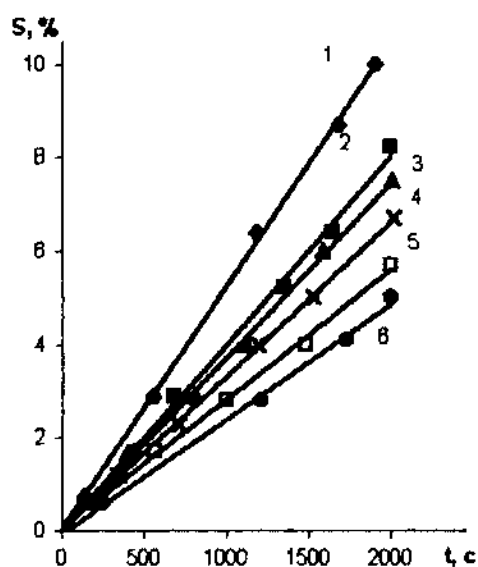


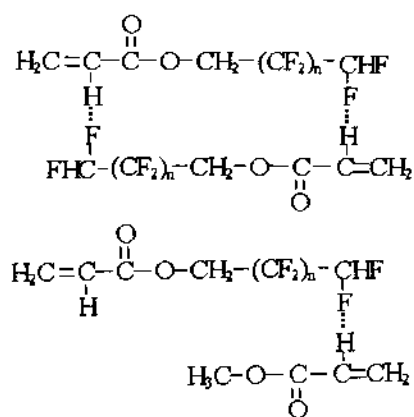
Рис. 2. Залежність конверсії мономерів (S) від часу при кополімеризації Ф-2 з ММА. Початкове співвідношення мономерів, моль: 1 — 1:10; 2 — 1:5; 3 — 1:2; 4 — 1:1; 5 — 2:1; 6 — 5:1. $T = 338$ К.

швидкість полімеризації Ф-2, який містить у своєму ланцюгу більше $-\text{CF}_2$ -груп, на 20 % менша за швидкість полімеризації Ф-1.

Дослідження процесу кополімеризації Ф-1, Ф-2 з ММА на початкових стадіях (до 10 % конверсії мономеру) проводили при різному мольному співвідношенні мономерів. Швидкість процесу кополімеризації Ф-2 з ММА при 338 К, яка розрахована за тангенсом кута нахилу лінійних ділянок залежностей конверсія—час (рис. 2), зменшується від $2.8 \cdot 10^{-4}$ до $1.5 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³·с при збільшенні частки Ф-2 у початковій мономерній суміші від 0.1 до 5 моль на 1 моль ММА. Система Ф-1—ММА полімеризується з дещо вищою швидкістю ($3.2 \cdot 10^{-4}$ — $2.7 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³·с) і на неї менш

помітно впливає зростання частки фторованого мономеру. Порівняння цих даних показує, що, як і при гомополімеризації, швидкість процесу кополімеризації фторованих мономерів з ММА зменшується при переході від Ф-1 до Ф-2.

Автори робіт [2, 8] також спостерігали вплив довжини алкільного замісника фторалкілметакрилатів на кінетику їх гомополімеризації. Зниження швидкості полімеризації можна пояснити утворенням структурно-упорядкованих елементів, які зменшують рухливість мономеру та ускладнюють взаємоорієнтацію макрорадикалу та мономеру. В роботі [9] експериментально доведено існування асоціатів між молекулами фторалкіл(мет)акрилатів, причому кількість молекул, що входять до складу асоціату, може коливатись від 2 до 40. Автори вважають, що асоціати в досліджуваних сполуках виникають внаслідок диполь-дипольних взаємодій та слабких водневих зв'язків між протонами груп $-\text{CF}_2\text{H}$. Доведено [10], що будова асоціатів в рідкій фазі визначає кінетику полімеризації, головну роль в якій відіграє ступінь упорядкованості інтермедіатів асоціативного типу радикальний аддукт—мономер. Зі збільшенням кількості фторалкільних фрагментів молекул ефірів метакрилової кислоти посилюються міжмолекулярні взаємодії, що приводить до зростання ступеня асоціації [8]. Цей факт в певній мірі пояснює зменшення швидкості гомополімеризації Ф-2 в порівнянні з Ф-1. При дослідженні кополімеризації цих мономерів з ММА треба враховувати можливість утворення як гомоасоціатів між молекулами фторметакрилатів, так і гетероасоціатів між фторметакрилатами і ММА типу:



Про утворення таких асоціатів свідчить неадитивний характер зміни питомих густин сумішей мономерів Ф-1, Ф-2 з ММА, причому вони мають різну стійкість. У роботі [11] показано, що

асоціати, які утворюються при взаємодії двох молекул фторалкілметакрилатів, більш стійкі, ніж асоціати, які утворені молекулами ФМА та 1-вініл-1,2,4-триазолу, а також, що стійкість асоціатів має вплив на кінетику процесу кополімеризації цих мономерів. Вважаємо, що уповільнення швидкості кополімеризації мономерів Ф-1, Ф-2 з ММА при збільшенні частки фторованого компоненту в мономерній суміші пов'язане з утворенням молекулами фторалкілметакрилатів більш стійких гомоасоціатів. Характер залежності швидкості кополімеризації даних мономерів від складу початкової мономерної суміші має неадитивний характер. Як видно з рис. 3, швидкість кополімеризації Ф-2 з ММА значно зменшується навіть при невеликому вмісті Ф-2. Для системи Ф-1—ММА при зростанні мольної долі Ф-1 до 33,3 % мол. швидкість кополімеризації в порівнянні зі швидкістю гомополімеризації ММА знижується приблизно на 10 % і мало залежить від складу мономер-мономерної суміші, що може бути наслідком утворення найменш стабільних гетероасоціатів.

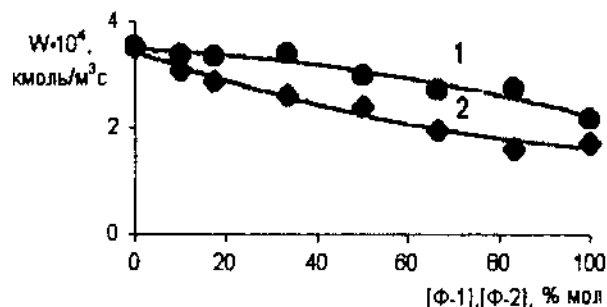


Рис. 3. Залежність швидкості кополімеризації від складу мономерної суміші для систем: 1 – Ф-1—ММА; 2 – Ф-2—ММА. $T=338\text{ K}$.

На підставі отриманих періодів інгібування розраховані швидкості ініціювання при кополімеризації даних систем. Встановлено, що швидкості ініціювання для системи Ф-1—ММА в два рази вищі, ніж для Ф-2—ММА, що, ймовірно, пов'язано з підсиленням міжмолекулярних взаємодій внаслідок більшої кількості атомів фтору в Ф-2. Це підтверджується також даними, які наведені на рис. 4 — зростання долі фторалкілметакрилату приводить до зменшення швидкості ініціювання. Як відомо, швидкість ініціювання визначається концентрацією ініціатора, константою швидкості його розпаду та ефективністю. Реакція ініціювання дифузійно контролюється на стадії виходу первинного радикалу з "клітини" розчинника, релак-

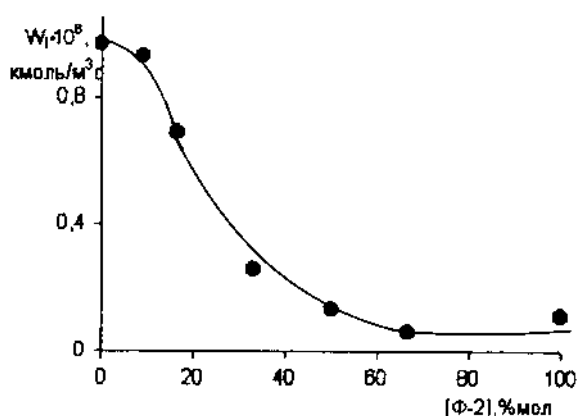


Рис. 4. Залежність швидкості ініціювання при кополімеризації Ф-2—ММА від складу мономерної суміші. $T = 338$ К.

сацийні властивості якого можуть заважати або сприяти цьому процесові, тому ефективність ініціювання дуже чутлива до зміни властивостей структурних параметрів реакційного середовища. Так, в роботі [12] показано, що зі збільшенням кількості атомів фтору в молекулі мономера зростає ступінь асоціації цих молекул, одночасно суттєво зменшується ефективність ініціювання, тобто утворення асоціатів перешкоджає виходу радикалів з "клітини" розчинника. Ймовірно, що і в даному випадку зменшення швидкості ініціювання при зростанні долі фторованого компонента обумовлено зниженням ефективності ініціювання.

Із рівняння швидкості радикальної полімеризації:

$$W = k_p[M] \frac{W_i^{1/2}}{k_0^{1/2}},$$

де k_p , k_0 — константи швидкостей реакцій росту та обриву ланцюга, $[M]$ — сумарна концентрація

Енергія активації k_0/k_p^2 при гомополімеризації ММА та його кополімеризації з фторалкілметакрилатами

Склад мономерної суміші, моль/моль	E_{k_0/k_p^2} , кДж/моль	k_0/k_p^2 *
ММА	34 **	81 **
	37 ± 4.0	75
Ф-1 : ММА = 1:5	28 ± 2.6	50
Ф-2 : ММА = 1:10	45 ± 4.0	70
Ф-2 : ММА = 1:5	47 ± 4.5	50

* Співвідношення констант при 338 К; ** розраховані за даними [13].

мономерів, за відомими значеннями $W/[M]$, W_i визначені k_0/k_p^2 та їх залежність від температури. Із залежності $\ln k_0/k_p^2 - 1/T$ розрахована ефективна енергія активації для досліджених систем (таблиця). З таблиці видно, що зі зростанням довжини фторалкільного замісника і збільшенням частки фторованого компонента ефективна енергія активації збільшується. Енергія активації k_0/k_p^2 для ММА, як за літературними даними, так і отримана експериментально, дещо нижча, ніж енергія активації k_0/k_p^2 для систем Ф-1—ММА, Ф-2—ММА. Тобто реакційна здатність фторованих мономерів менша у порівнянні з ММА і зменшується при переході від системи Ф-1—ММА до Ф-2—ММА. Енергія активації є сумою енергій росту та обриву полімерного ланцюга і дорівнює: $E = E_p - 2E_0$. Оскільки, як відомо, E_0 при взаємодії двох радикалів рідко перевищує 8—10 кДж/моль, то визначена величина енергії активації, з певною долею припущення, може характеризувати константу швидкості росту при кополімеризації ММА з поліфторованими мономерами.

Таким чином, встановлено, що при кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропілметакрилату, 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилату з метилметакрилатом збільшення частки фторованого компонента в початковій мономерній суміші призводить до неадитивного підвищення густин сумішей мономерів та густин кополімерів, зниження швидкостей ініціювання та кополімеризації, зростання ефективної енергії активації процесу полімеризації. Як показано, це може бути наслідком утворення гомо- та гетероасоціатів між молекулами мономерів.

РЕЗЮМЕ. Исследована кинетика радикальной сополимеризации 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата, 1,1,5-тригидроперфторамилметакрилата с метилметакрилатом на начальных стадиях. Установлена зависимость скорости инициирования, сополимеризации от исходного состава мономерной смеси. Получены значения соотношений констант скоростей реакций роста и обрыва цепи для данных систем в температурном интервале 328—348 К.

SUMMARY. The kinetics of 1,1,3-trihydroperfluoropropylmetacrylate, 1,1,5-trihydroperfluoramylmetacrylate with methylmetacrylate copolymerization on initial stages has been studied. The relationship between copolymerization initiation rate and initial monomer mixture composition has been established. It was received the correlation of propagation and termination rate constants for this systems in temperature range 328—348 K.

1. Пат. 4.766,189 США, 1988 // РЖХим. -1989. -12Т332П.
2. Кузнецова Н.П., Каницкая Л.В., Федоров С.В., Ермакова Т.Г. // Высокомолекуляр. соединения. Б. -2001. -43, № 9. -С. 1565—1569.
3. Лачинов М.Б., Гулиаишвили Т.Т., Чхеидзе Н.Р., Лекишвили Н.Г. // Там же. А. -1998. -40, № 2. -С. 215—220.
4. Корягина Е.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -2002. -45, вып. 1. -С. 28—30.
5. Баерас Г.И., Гидрайтис Р.Г., Кашкин Л.В., Солучка С.Ф. // Высокомолекуляр. соединения. А. -1983. -25, № 12. -С. 2626—2628.
6. Пат. 4.882,403 США, приор. Япония, МКИ⁴ С 08 F 18/20 -Опубл. 21.10.89, № 199, 957.
7. Торопцева А.М., Белгородская В.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972.
8. Платэ Н.А., Пономаренко А.Г. // Высокомолекуляр. соединения. А. -1974. -16, № 12. - С. 2635—2645.
9. Будовская Л.Д., Боярчук Ю.М., Денисов В.М. и др. // Там же. А. -1992. -34, № 7. -С. 98—103.
10. Дуфлот В.Р., Файзи Н.Х., Чикин Ю.А. // Там же. А. -1982. -24, № 11. -С. 2363—2366.
11. Шагун В.А., Торешинова Д.С., Кузнецова Н.П., Ермакова Т.Г. // Там же. А. -2002. -44, № 2. -С. 211—220.
12. Рябинин В.В., Яблонский П.О., Сухов В.Д. и др. // Там же. Б. -1997. -39, № 11. -С. 1869—1872.
13. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. -Киев: Наук. думка, 1971.

Донецкий национальный университет

Надійшла 20.05.2004

УДК 541.18.048

В.Н. Кисленко

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ К КРАХМАЛУ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Исследовано влияние вязкости раствора на скорость радикально-цепного распада персульфата калия в водном растворе крахмала и привитой полимеризации виниловых мономеров к крахмалу. Показано, что в стационарных условиях, без перемешивания, увеличение вязкости раствора приводит к снижению эффективной константы скорости распада персульфата в растворе крахмала. Скорость привитой полимеризации виниловых мономеров определяется скоростью переноса мономера через поверхность раздела фаз мономер—водный раствор крахмала и скоростью диффузии мономера в растворе крахмала при большой концентрации персульфата калия.

Путем привитой полимеризации виниловых мономеров к полисахаридам получены стабильные водные дисперсии, которые могут быть использованы как стабилизаторы дисперсий и эмульсий, пленкообразователи для получения экологически чистых биодegradирующих пленок [1]. Этим обусловлен интерес к изучению механизма привитой полимеризации виниловых мономеров к крахмалу и другим водорастворимым полисахаридам.

Исследование распада персульфата в водных растворах полисахаридов при перемешивании реакционной массы показало [2], что при концентрации полисахарида в растворе ниже 1—2 % скорость реакции повышается с увеличением концентрации полисахарида, а затем остается практически постоянной. Реакция протекает по радикально-цепному механизму в кинетической области. Порядок реакции по персульфату для всех полисахаридов равен 1, а по полисахариду изменяется от 0.3 до нуля с увеличением концентрации поли-

сахарида [2]. Исследование привитой полимеризации виниловых мономеров к водорастворимым полисахаридам при перемешивании реакционной массы показало [3], что эффективность прививки заметно снижается с увеличением соотношения мономер—исходный полимер и гидрофобности использованного мономера в ряду метилакрилат, метилметакрилат, бутилакрилат, бутилметакрилат. На начальной стадии процесса, до конверсии 10—20 %, эффективность прививки достигает 90—95 %, то есть преимущественно образуется привитой сополимер. Дифильные привитые сополимеры, содержащие в своей цепи как гидрофильные блоки полисахарида, так и гидрофобные блоки полиакрилата являются стабилизаторами полимерно-мономерных частиц. После образования первичных полиакрилатных частиц скорость гомополимеризации заметно увеличивается и эффективность прививки падает в некоторых случаях до 30 %. При концентрации полисахарида выше

© В.Н. Кисленко, 2006

4—6 % вязкость его раствора заметно увеличивается и скорость реакции резко снижается [4]. Однако влияние вязкости раствора полисахарида на скорость процесса не изучена.

Для исследований использовали метилметакрилат, акрилонитрил и стирол марки х.ч., персульфат калия, перекристаллизованный из воды и картофельный крахмал с содержанием полисахаридов 82 % и влажностью 17 %.

Кинетику реакции привитой полимеризации исследовали в стеклянных герметически закрытых ампулах при температуре $18 \pm 1^\circ\text{C}$ без перемешивания. В ампулу загружали водный раствор крахмала и персульфата калия рассчитанной концентрации, а затем мономер таким образом, чтобы растворы не перемешивались. Скорость расходования мономера измеряли по уменьшению мономерной фазы над водным раствором. Концентрацию персульфата калия в водном растворе крахмала измеряли иодометрически в отобранных пробах. Эффективную константу скорости первого порядка для распада персульфата в растворе крахмала рассчитывали по тангенсу угла наклона кинетических кривых в полулогарифмических координатах.

Зависимость вязкости водного раствора крахмала от его концентрации представлена на рис. 1. Разветвленная структура амилопектина, содержащегося в крахмале, с молекулярной массой, близкой к 10^6 , способствует образованию геля в растворе крахмала с концентрацией выше 6 %.

Для исследования влияния вязкости раствора на скорость радикально-цепного распада персульфата калия в водном растворе крахмала процесс проводили без перемешивания реакционной среды. Как видно из рис. 2, в данном случае скорость распада персульфата калия снижается

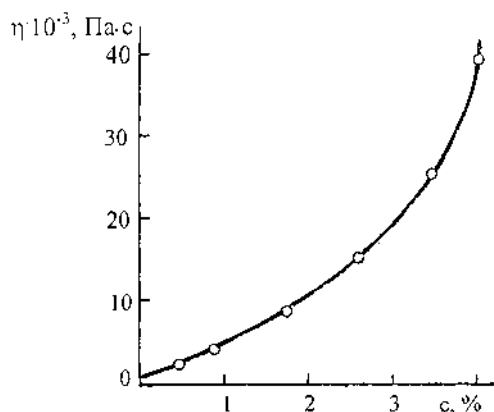


Рис. 1. Зависимость вязкости раствора крахмала от его концентрации в водном растворе.

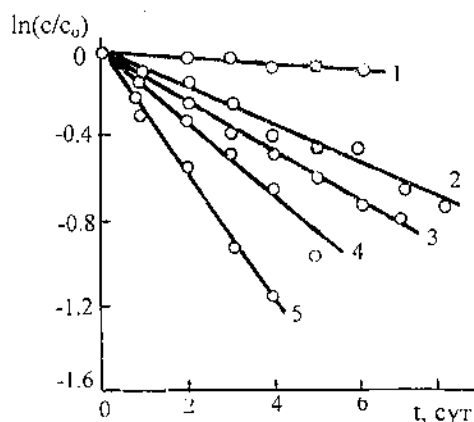


Рис. 2. Изменение концентрации персульфата в водном растворе крахмала (2—5) и в растворе крахмала в присутствии 0.26 моль/л акриламида (1) при начальной концентрации персульфата калия 4.3 ммоль/л и крахмала 34.0 (2), 17.1 (3), 8.5 (4) и 4.2 г/л (5).

с увеличением концентрации полисахарида и, соответственно, вязкости среды. Линейность кинетических кривых в полулогарифмических координатах свидетельствует о первом порядке реакции по персульфату. Скорость распада персульфата в присутствии ингибитора (акриламида) заметно снижается (рис. 2, кривая 1), что свидетельствует об ингибировании радикально-цепного процесса. Следовательно, механизм процесса аналогичен описанному ранее [2].

Зависимость эффективной константы скорости радикально-цепного распада персульфата в водном растворе крахмала от вязкости раствора хорошо описывается линейной зависимостью (рис. 3, кривая 1):

$$k_{\text{эф}} = k_1 + k_2/\eta, \quad (1)$$

где k_1 и k_2 — константы.

Коэффициент корреляции прямой равен 0.985. Рассчитанные величины k_1 и k_2 соответственно равны $(4.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ и $(4.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ спз/мин}$.

Исследование привитой полимеризации виниловых мономеров к водорастворимым сахаридам при перемешивании реакционной массы показало [5], что при концентрации мономера в реакционной массе ниже его растворимости в воде диффузия мономера во вновь образованные частицы влияет на скорость полимеризации на участке постоянства скорости процесса. Порядок реакции по реагентам зависит от их концентрации в реакционной массе и растворимости мономеров в воде. В частности, порядок реакции по инициатору для привитой полимеризации метилакрилата и метилметакрилата к полисахаридам в водном растворе

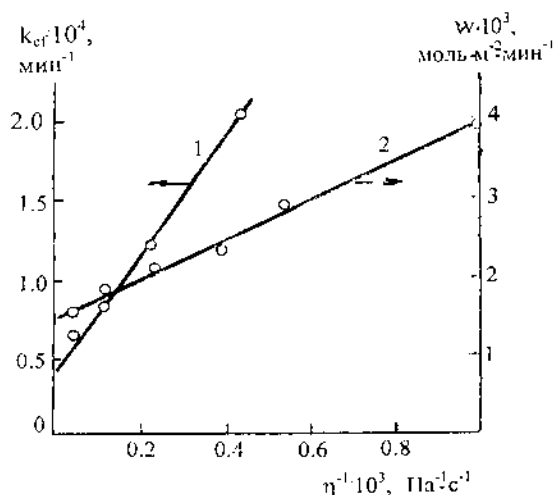


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости распада персульфата в водном растворе крахмала (1) и скорости привитой полимеризации метилметакрилата к крахмалу (2) при начальной концентрации персульфата калия 4.3 ммоль/л и крахмала 2.3—71 г/л.

увеличивается от нуля до 0.5 при снижении концентрации реагентов в реакционной массе. Снижение растворимости мономеров в воде приводит к уменьшению порядка реакции по инициатору до 0.5 при привитой полимеризации бутилакрилата и бутилметакрилата к гидроксипропилцеллюлозе [6]. Такое изменение порядков реакции связано с изменением механизма обрыва цепи, который в последнем случае протекает в полимерно-мономерных частицах. Скорость привитой полимеризации во всех случаях практически не зависит от концентрации полисахарида в системе. Последнее свидетельствует о том, что вязкость реакционной массы мало влияет на скорость процесса при перемешивании и полимеризация протекает в кинетической области.

Исследование привитой полимеризации виниловых мономеров к крахмалу без перемешивания реакционной массы и при наличии поверхности раздела фаз между мономерной фазой и водным раствором крахмала показало, что полимеризация во всех случаях протекает в водном слое высотой 0.5—1 см, прилежащем к поверхности раздела фаз, на начальной стадии процесса. По мере увеличения конверсии мономера толщина слоя дисперсии привитого сополимера увеличивается лишь при концентрации крахмала ниже 1 %, очевидно, вследствие седиментации образовавшихся частиц. Исследование мономерного слоя над водной дисперсией привитого сополимера показало, что в нем отсутствует полимер. Последнее

свидетельствует о том, что инициирование полимеризации и рост цепи полимера протекают в водной фазе. Дилатометрические исследования кинетики привитой полимеризации метилакрилата, метилметакрилата, бутилакрилата и бутилметакрилата к полисахаридам показали [3], что скорость полимеризации снижается с уменьшением растворимости мономеров в воде. Скорость переноса мономера через поверхность раздела фаз мономер—водный раствор крахмала также снижается в этом случае (рис. 4–6). Очевидно, лимитирующей стадией процесса является скорость переноса мономера через поверхность раздела фаз мономер—водный раствор крахмала.

Скорость привитой полимеризации метилметакрилата к крахмалу не зависит от концентрации инициатора в водном растворе крахмала в диапазоне концентраций от 2 до 200 ммоль/л, тогда как уменьшение концентрации персульфата калия ниже 30 ммоль/л при привитой полимеризации акрилонитрила к крахмалу (рис. 4) и ниже 100 ммоль/л при привитой полимеризации стирола (рис. 5) приводило к снижению скорости полимеризации. Можно полагать, что при высоких концентрациях персульфата калия, когда скорость привитой полимеризации не зависит от его концентрации, процесс протекает в диффузионной области. Снижение концентрации персульфата приводит к уменьшению скорости инициирования привитой полимеризации при постоянной скорости диффузии мономера и процесс переходит в кинетическую область. Об этом свидетельствуют порядки реакции по инициатору, которые оказались равными 0.4 для акрилонитрила и 0.5 для

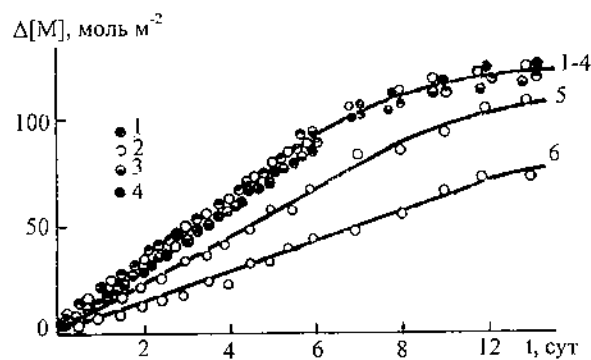


Рис. 4. Изменение во времени величины переноса мономера через единицу площади поверхности раздела фаз мономер—водный раствор крахмала при привитой полимеризации акрилонитрила к крахмалу в водном растворе при начальной концентрации персульфата калия 64 (1), 32 (2—4), 16 (5) и 6.4 ммоль/л и крахмала 8.5 (1,2,5,6), 17.1 (3), 34 г/л (4).

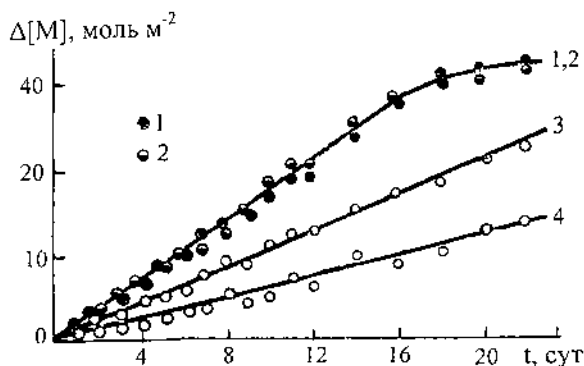


Рис. 5. Изменение во времени величины переноса мономера через единицу площади поверхности раздела фаз мономер—водный раствор крахмала при привитой полимеризации стирола к крахмалу в водном растворе при начальной концентрации персульфата калия 160 (1), 80 (2), 32 (3) и 16 ммоль/л (4) и крахмала 4.2 г/л.

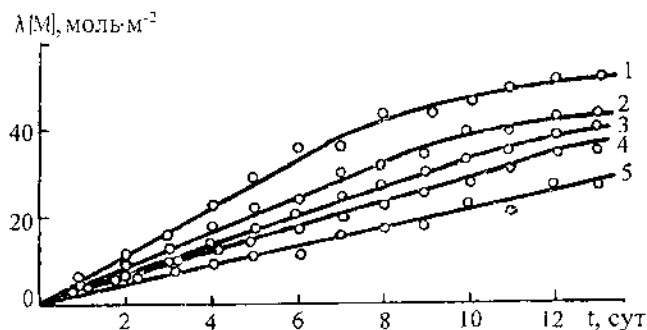


Рис. 6. Изменение во времени величины переноса мономера через единицу площади поверхности раздела фаз мономер—водный раствор крахмала при полимеризации метилметакрилата в воде (1) и при привитой полимеризации метилметакрилата к крахмалу (2—5) при начальной концентрации персульфата калия 4.3 ммоль/л и крахмала 2.3 (2), 4.5 (3), 8.9 (4) и 71 г/л (5).

стирола. Такие порядки реакции по инициатору характерны для квадратичного обрыва цепи при привитой полимеризации виниловых мономеров к полисахаридам [5].

Исследование влияния концентрации крахмала на скорость привитой полимеризации показало, что скорость реакции снижается с увеличением концентрации крахмала при привитой полимеризации метилакрилата (рис. 6) и стирола.

Зависимость скорости полимеризации от вязкости описывается линейной зависимостью в координатах уравнения (рис. 3, кривая 2):

$$w = w_0 + A/\eta, \quad (2)$$

где w_0 — скорость привитой полимеризации при

Национальный университет "Львовская политехника"

вязкости среды, близкой к нулю, A — константа.

Коэффициент корреляции прямой равен 0.982. Рассчитанная величина w_0 равна $(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ м $^{-2} \cdot$ мин $^{-1}$, а $A = (2.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$ спз $\cdot$ моль $\cdot$ м $^{-2} \cdot$ мин $^{-1}$ для привитой полимеризации метилметакрилата к крахмалу.

Скорость привитой полимеризации акрилонитрила к крахмалу не зависит от концентрации крахмала в водном растворе (рис. 4). По нашему мнению, в данном случае полимеризация протекает на границе раздела фаз мономер—водный раствор крахмала и ее скорость определяется лишь скоростью переноса мономера через границу раздела фаз. Об этом также свидетельствует образование пленки полиакрилонитрила толщиной 2—3 мм в водном растворе непосредственно возле границы раздела фаз. В случае метилметакрилата и стирола образуется дисперсия, которая может быть разбавлена водой.

Из приведенных выше данных следует, что при высоких концентрациях инициатора, когда скорость инициирования привитой полимеризации достаточно высокая, определяющей скоростью процесса стадий является скорость переноса мономера через поверхность раздела фаз и скорость диффузии мономера в водной фазе. При низких концентрациях инициатора привитая полимеризация протекает в кинетической области.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив в'язкості розчину на швидкість радикально-ланцюгового розпаду персульфату калію у водному розчині крохмалю та прищепленої полімеризації вінілових мономерів до крохмалю.

SUMMARY. An influence of the solution viscosity on the rate of the radical-chain decomposition of potassium peroxydisulfate in water solution of starch and graft polymerization of vinyl monomers onto starch were investigated.

1. Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Пластические массы. -1994. -№ 2. -С. 7—12.
2. Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Журн. общ. химии. -1989. -59. № 1. -С. 3—26.
3. Berlin A.A., Kislenco V.N. // Progr. Polym. Sci. -1992. -17. -Р. 765—825.
4. Кисленко В.Н., Доманская Т.Н., Берлин А.А. // Журн. прикл. химии. -1983. -55, № 5. -С. 1093—1096.
5. Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1991. -33А, № 3. -С. 546—551.
6. Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Укр. хим. журн. -1987. -53, № 9. -С. 993—998.

Поступила 30.04.2004

ДО 70-РІЧЧЯ АКАДЕМІКА НАН УКРАЇНИ В.Д. ПОХОДЕНКА



9 січня 2006 року виповнилось сімдесят років від дня народження віце-президента Національної академії наук України, директора Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України академіка НАН України Віталія Дмитровича Походенка.

В.Д. Походенко — видатний вчений у галузі фізичної та фізичної органічної хімії, Заслужений діяч науки і техніки України, лауреат Державної премії України, премії Ради Міністрів СРСР, премій ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР та ім. О.І. Бродського НАН України, премії Ленінського комсомолу в галузі науки і техніки, іноземний член Російської академії наук.

Фундаментальні наукові дослідження всесвітньо відомої наукової школи В.Д. Походенка охоплюють широке коло проблем теорії хімічної будови, кінетики і реакційної здатності, теорії міжмолекулярних взаємодій, фотохімії, гомогенного каталізу, фізичної хімії органічних електропровідних полімерів, наноконпозиційних матеріалів, молекулярного матеріалознавства та інші.

В.Д. Походенком відкрито та широко дослід-

жено новий клас реакцій вільних радикалів та йон-радикалів, які включають в елементарних актах одноелектронні окисно-відновні перетворення; сформульовано фундаментальні уявлення про електронну будову, властивості, реакційну здатність вільних радикалів та механізми різноманітних перетворень за їх участю; вперше теоретично та експериментально обґрунтовано принципову можливість використання вільних радикалів як катализаторів різних хімічних, фото- і електрохімічних процесів; відкрито явище виникнення електрорушійних сил та електричного струму в електрохімічних ланцюгах з вільних радикалів, яке покладено в основу створення нового покоління первинних та вторинних хімічних джерел струму, оригінальність та пріоритет яких визнано патентними відомствами багатьох розвинених країн; важливі цикли досліджень виконано в області термодинаміки утворення асоціатів та кінетики протонного обміну в системах з водневими зв'язками, міжмолекулярних взаємодій за участю вільних радикалів і йон-радикалів різних класів; створено фундаментальні основи нових ефективних електрохімічних методів функціоналізації органічних субстратів "малими" молекулами (CO , CO_2 , SO_2 фреони та ін.) з одержанням цінних органічних продуктів.

В.Д. Походенко зробив значний внесок у становлення нової перспективної галузі хімії та молекулярного матеріалознавства в Україні — фізичну хімію електропровідних органічних полімерів (ЕПП). Під його керівництвом розроблено наукові засади та запропоновано оригінальні хімічні, електрохімічні, йон-імплантаційні способи одержання нових органічних електропровідних полімерів та методів їх добування з одержанням матеріалів *n*- і *p*-типу, детально вивчено їх фізико-хімічні, електрохімічні, електрофізичні, фотохімічні властивості, магніторезонансні та спектральні характеристики, виявлено та обґрунтовано нові тонкі ефекти міжмолекулярних взаємодій в системі ЕПП — органічний електроліт, з'ясовано деталі процесів електрохімічного добування/дедобування індивідуаль-

них ЕПП тощо; виконано авангардні дослідження в галузі створення сенсорних систем на основі ЕПП; одержано низку нових чутливих матеріалів, в тому числі матричних ЕПП, для біота хемосенсорів, вивчено механізми дії на них різних аналітів та запропоновано шляхи досягнення високого рівня чутливості, селективності та стабільності роботи таких сенсорних систем.

В.Д. Походенком із співробітниками в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України в останні роки започатковано дослідження в новому актуальному науковому напрямку — фізичній хімії наноструктурованих систем і нанокомпозиційних матеріалів, нанофазових явищ та квантово-розмірних ефектів. Вперше в нашій країні були використані нанотехнології при одержанні матеріалів на основі ЕПП та обґрунтовано можливість цілеспрямованого керування функціональними властивостями таких матеріалів за рахунок структурування ЕПП на нанорозмірному рівні. Розроблено оригінальні методи створення наноструктурованих ЕПП, в тому числі принципово нових нанокомпозицій на основі ЕПП та різних неорганічних сполук (оксидів, халькогенідів перехідних металів, вуглеців різної природи) з комплексом екстремальних функціональних властивостей, які одержали високе визнання у світі, розроблені фізико-хімічні основи створення нановолоконних електропровідних полімерів тощо.

Одержані В.Д. Походенком та його науковою школою фундаментальні результати склали вагоме підґрунтя для розробки і впровадження у виробництво низки ефективних матеріалів для новітніх технологій хімічних джерел струму, магнітометрів, перетворювачів світлової енергії тощо.

Створена В.Д. Походенком наукова школа має високий міжнародний авторитет, започатковані ним наукові напрямки розвиваються в різних провідних наукових центрах, його праці широко цитуються у вітчизняних та зарубіжних наукових виданнях, він — організатор та учасник крупних вітчизняних та міжнародних форумів, присвячених різним актуальним проблемам хімії.

Плідну наукову працю В.Д. Походенко гармонійно поєднує з напруженою науково-організаційною роботою. Протягом 23 років він очолює

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, з 1988 по 1998 рік був академіком-секретарем Відділення хімії НАН України, з 1998 року — віце-президент НАН України, працює в складі різних колегій та комісій урядових органів, очолює Український національний комітет з хімії при Президії НАН України, державні науково-технічні програми та наукові ради, де багато сил та енергії докладася для організації та розвитку науки в Україні, впровадження її досягнень у практику, зміцнення міжнародних наукових зв'язків.

Багато уваги приділяє В.Д. Походенко редакційно-видавничій роботі як головний редактор журналу "Теоретическая и экспериментальная химия" та працюючи в складі редколегій ряду провідних фахових вітчизняних та зарубіжних видань: "Вісник Національної академії наук України", "Известия Академии наук. Серия химическая" (Російська академія наук), "Chemical Physics Reports", "Journal of Chemical and Biochemical Kinetics" та ін.

В.Д. Походенко виховав багато висококваліфікованих наукових кадрів, серед яких більше 30 докторів та кандидатів наук. Своїм учням, співробітникам, колегам він передає та прищеплює притаманні йому любов до хімічної науки, глибину аналізу та почуття нового, наукову принциповість та відданість справі. Своєю натхненною працею він заслужив глибоку шану широкої наукової громадськості. Заслуги вченого у розвитку науки, підготовці кадрів, впровадженні результатів досліджень у практику відзначені високими урядовими нагородами: орденами "Знак Пошани", Трудового Червоного Прапора, Відзнакою Президента України "Орденом князя Ярослава Мудрого" V ступеня та медалями.

Віталій Дмитрович Походенко належить до плеяди тих яскравих і визначних вчених, для яких наука є основною метою, головним змістом життя. Свій ювілей він зустрічає у розквіті таланту, сповненим творчих сил, енергії, нових наукових ідей та задумів.

Наукова громадськість щиро вітає Віталія Дмитровича зі славним ювілеєм, бажає йому доброго здоров'я, щастя, творчої наснаги, нових яскравих успіхів та звершень.