

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 72
июль
2006

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., ЧУМАК В.В. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій перовскітоподібній структурі $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ 3
- БАРЧІЙ І.Є., ГЛУХ О.С., ПЕРЕШ Є.Ю., ЦИГИКА В.В., САБОВ М.Ю. Система $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{—Tl}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$ 6
- ЯЦЕНКО Т.В., МАЛЬЦЕВА Т.В., ПАЛЬЧИК О.В., АТАМАНЮК В.Ю., БЄЛЯКОВ В.М. Визначення питомої поверхні оксигідратів елементів III–IV груп за даними потенціометричного титрування 10
- БУЛАВІН В.І., В'ЮННИК І.М. Термодинаміка конверсії йонних пар у спиртових розчинах HCl 14
- ВЯТКІНА О.В., ПЕРШИНА О.Д., КАЗДОБІН К.О. Природа кислотно-основної та каталітичної активності монтморилоніту у водному середовищі 19
- ЖИЗНЕВСЬКИЙ В.М., ГУМЕНЕЦЬКИЙ В.В., МАЦЬКІВ О.О., ІВАСЬКІВ І.Д. Окиснювальний амоноліз пропілену на оксидному Fe—Te—Mo каталізаторі, промотованому оксидами натрію та калію 24

Органічна хімія

- БРИЦУН В.М., БАЗАВОВА І.М., ЄСИПЕНКО А.М., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Новий метод синтезу 3-алкіл-7-арил-4Н-[1,3,4]тіадіазоло[2,3-с][1,2,4]тріазин-4-онів 29
- КОРОТКІХ М.І., КНІШЕВИЦЬКИЙ А.В., ПЕХТЕРЕВА Т.М., ШВАЙКА О.П. Реакції 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну з органічними електрофілами 32
- ПОНОМАРЕНКО М.В., ЛУР'Є Л.Ф., СЕРГУЧОВ Ю.О. Трансанулярна циклізація 3,7-диметиленбіцикло[3.3.1]нонану під дією $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ 39

Хімія високомолекулярних сполук

- БРОВКО О.О., СЕРГЕСЬВА Т.А., ГОНЧАРОВА Л.А., ШТОМПЕЛЬ В.І., КОЧЕТОВ О.О., СЕРГЕСЬВА Л.М., ЄЛЬСЬКА Г.В. Структура і властивості полімерних мембран на основі напіввзаємопроникних полімерних сіток 42
- ГРИЩУК О.І., ШЕВЧУК О.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Структура епоксикарилат-уретанових композицій, модифікованих реакційноздатними гіперрозгалуженими поліетерами і поліестерами 47
- КУЦЕВОЛ Н.В., МЕЛЬНИК Н.П., ГЕНЕ Ж.-М., ВИСОЦЬКА В.І., СИРОМЯТНИКОВ В.Г. Синтез, характеристика і деякі функціональні можливості кополімерів поліакриламід, прищеплених до декстрану 52
- БРАТИЧАК М.М., ЧЕРВІНСЬКИЙ Т.І., ГАГІН М.Б., НАМЕСНИК Я., КРОПІДЛОВСЬКА А. Структурування епокси-олігоестерних сумішей в присутності пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 58

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., ЧУМАК В.В. Условия изовалентного замещения атомов РЗЭ в пятислойной перовскитоподобной структуре $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	3
БАРЧИЙ И.Е., ГЛУХ О.С., ПЕРЕШ Е.Ю., ЦИГИКА В.В., САБОВ М.Ю. Система $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3\text{—Ti}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3$	6
ЯЦЕНКО Т.В., МАЛЬЦЕВА Т.В., ПАЛЬЧИК А.В., АТАМАНЮК В.Ю., БЕЛЯКОВ В.Н. Определение удельной поверхности оксигидратов элементов III–IV групп по данным потенциометрического титрования	10
БУЛАВИН В.И., ВЬЮННИК И.Н. Термодинамика конверсии ионных пар в спиртовых растворах HCl	14
ВЯТКИНА О.В., ПЕРШИНА Е.Д., КАЗДОБИН К.А. Природа кислотно-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде	19
ЖИЗНЕВСКИЙ В.М., ГУМЕНЕЦКИЙ В.В., МАЦЬКИВ Е.А., ИВАСЬКИВ И.Д. Окислительный аммонолиз пропилена на оксидном Fe—Te—Mo катализаторе, промотированном оксидами Na и K	24

Органическая химия

БРИЦУН В.Н., БАЗАВОВА И.М., ЕСИПЕНКО А.Н., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Новый метод синтеза 3-алкил-7-арил-4Н-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-4-онов	29
КОРОТКИХ Н.И., КНИШЕВИЦКИЙ А.В., ПЕХТЕРЕВА Т.М., ШВАЙКА О.П. Реакции 1,3-добензил-2-цианметил-2Н-бензимидазолина с органическими электрофилами	32
ПОНОМАРЕНКО М.В., ЛУРЬЕ Л.Ф., СЕРГУЧЕВ Ю.А. Трансаннулярная циклизация 3,7-диметиленбицикло[3.3.1]нона под действием $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$	39

Химия высокомолекулярных соединений

БРОВКО А.А., СЕРГЕЕВА Т.А., ГОНЧАРОВА Л.А., ШТОМПЕЛЬ В.И., КОЧЕТОВ А.А., СЕРГЕЕВА Л.М., ЕЛЬСКАЯ А.В. Структура и свойства полимерных мембран на основе полувзаимопроникающих полимерных сеток	42
ГРИЩУК О.И., ШЕВЧУК А.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Структура эпоксиакрилат-уретановых композиций, модифицированных реакционноспособными гиперразветвленными полиэфирами	47
КУЦЕВОЛ Н.В., МЕЛЬНИК Н.П., ГЕНЕ Ж.-М., ВЫСОЦКАЯ В.И., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г. Синтез, характеристика и некоторые функциональные возможности сополимеров полиакриламида, привитых к декстрану	52
БРАТЫЧАК М.Н., ЧЕРВИНСКИЙ Т.И., ГАГИН М.Б., НАМЕСНИК Я., КРОПИДЛОВСКАЯ А. Структурирование эпокси-олигоэфирных смесей в присутствии пероксидной производной эпоксидной смолы ЭД-20	58

Contents № 7

Inorganic and Physical Chemistry

TITOV Yu.A., SLOBODYANYK M.S., CHUMAK V.V. Conditions of isovalent substitution of atoms REE in five-slab perovskite-like structure of $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	3
BARCHII I.Ye., GLUKH O.S., PERESH Ye.Yu., TSIGIKA V.V., SABOV M.Yu. The system $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{—Tl}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$	6
YATSENKO T.V., MALTSEVA T.V., PAL'CHIK A.V., ATAMANJUK V.Yu., BELYAKOV V.N. Determination of specific surface of oxyhydrates of elements III–IV groups by potentiometric titration	10
BULAVIN V.I., VYUNNIK I.N. Thermodynamics of the conversion of ion pairs in alcoholic solutions of HCl	14
VJATKINA O.V., PERSHINA Ye.D., KAZDOBIN K.A. The nature of acid-base and catalytic activity of montmorillonite in aqueous media	19
ZHYZNEVSKIY V.M., HUMENETSKIY V.V., MAC'KIV O.O., IVAS'KIV I.D. Propylene oxidative ammolytic over Fe–Te–Mo oxide catalyst promoted with Na and K oxides	24

Organic Chemistry

BRITSUN V.N., BAZAVOVA I.M., ESIPENKO A.N., LOZYNSKIY M.O. New method of synthesis of 3-alkyl-7-aryl-4H-[1,3,4]thiadiazolo[2,3-c][1,2,4]triazine-4-ones	29
KOROTKIKH N.I., KNISHEVITSKII O.V., PEKHTEREVA T.M., SHVAIKA O.P. Reactions of 1,3-dibenzyl-2-cyanomethyl-2N-benzimidazoline with organic electrophiles	32
PONOMARENKO S.P., BOROVNIKOV Yu.Ya., SIVACHEK T.Ye., VOVK D.N. Transannular cyclization of 3,7-dimethylenebicyclo[3.3.1]nonane with $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$	39

Chemistry of High-Molecular Compounds

BROVKO O.O., SERGEYEVA T.A., GONCHAROVA L.A., SHTOMPEL V.I., KOCHETOV O.O., SERGEEVA L.M., EL'SKAYA A.V. Microphase structure and properties of polymer membranes based on semi-interpenetrating polymer networks	42
GRYSHCHUK O.I., SHEVCHUK A.V., SHEVCHENKO V.V. Structure of epoxyacrylate-urethane compositions modified with reactive hyperbranched polyethers and polyesters	47
KUTSEVOL N.V., MELNIK N.P., GUENET J.-M., VYSOTSKAYA V.I., SYROMYATNIKOV V.G. Synthesis, characterization and some functional possibility of graft copolymers polyacrylamide to dextran	52
BRATYCHAK M.N., CHERVINSKII T.I., GAGIN M.B., NAMESNIK Ya., KROPIDLOVSKA A. Cross-linking of epoxy-oligoesteric mixtures in presence of peroxy derivative of epoxy resin ED-20	58

УДК 546.41'651'824

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак

УМОВИ ІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ РЗЕ
В П'ЯТИШАРОВІЙ ПЕРОВСКІТОПОДІБНІЙ СТРУКТУРІ $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$

Методами рентгенографії (рентгенофазовий аналіз, аналіз залежностей ($a, b, c, V_{\text{ел.ком}}$) = $f(\text{складу})$) визначені умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в шаруватій перовскітоподібній структурі (ШПС) $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ по типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$). Показано, що "дорощування" перовскітом CaTiO_3 п'ятого шару октаєдрів TiO_6 у перовскітоподібних блоках $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La—Nd}$) зменшує стабільність ШПС.

Підвищений інтерес до гомологічного ряду сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) обумовлений наявністю у них комплексу цінних електрофізичних і оптичних властивостей [1].

Число відомих на сьогодні п'ятишарових ($n=5$) сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ із ШПС доволі обмежене і включає титанати і ніобати складу $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Pb, Cd}$, $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$), $\text{NaA}^{\text{II}}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr}$), $\text{A}^{\text{II}}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr}$), $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe, Ga, Cr, Al}$) [1—8]. Їх нечисельність суттєво ускладнює вирішення задачі направленої пошуку і створення нових функціональних матеріалів із заданими властивостями на основі зазначених сполук і обумовлює актуальність досліджень, направлених на одержання нових п'ятишарових представників цього ряду сполук.

Одним із можливих шляхів збільшення числа представників гомологічного ряду $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх ШПС. На відміну від тонкоблочних ($n=2, 4$) представників сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ дані про можливість і умови ізоморфного заміщення атомів як в А-, так і в В-позиціях ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n \geq 5$ у літературі відсутні.

Мета даної роботи — дослідження можливості і умов ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ по типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$).

Полікристалічні зразки $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ синтезували шляхом термообробки (1670 К, 2 год) сумісноосаджених гідроксикарбонатів. В якості ви-

хідних використовували водні розчини солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Sm, Gd, Dy, Yb}$), NdCl_3 марок х.ч., TiCl_4 — ч. Осадження проводили у водному буферному розчині $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ з $\text{pH} \approx 9$. Рентгенографічні дослідження виконані на приладі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з Ni-фільтром).

Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків показав, що в досліджуваних системах $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ утворюються два типи фазових областей: область фаз із ШПС та багатофазна область, яка складається в основному з фаз із ШПС та фаз із структурою типу пірохлору.

Дифрактограми $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm, Gd, Dy, Yb}$) з ШПС подібні таким для $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і також проіндексовані методом Іто у ромбічній сингонії. На них присутні такі типи рефлексів: hkl та $0kl$ — будь-які, $h0l$ із $h+l=2n$, $hk0$ із $h+k=2n$ і $h00$, $0k0$, $00l$ із $h,k,l=2n$. Зафіксований закон погасання вказує на належність ШПС вищезазначених фаз $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ до однієї з можливих просторових груп: центросиметричної $Pmnn$ або до полярної просторової групи $P2nn$.

Результати індексування дифрактограм сполук $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та фаз $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$) показали, що на відміну від ромбічного $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ їх ШПС належить до моноклінної сингонії, а систематика погасань відбиттів на дифрактограмах цих сполук та фаз на їх основі (наявність відбиттів з hkl , $0kl$, $h0l$ — будь-якими, $hk0$, $0k0$ із $k=2n$, $00l$ із $l=2n$) відповідає центросиметричній моноклінній просторовій групі $P2_1/b$.

У таблиці наведені величини меж ізоморфного заміщення та мінімальні значення $R_{\text{АХП}}/R_{\text{ТіVI}}$

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, 2006

Величини меж ізоморфного заміщення і значення $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ для фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ і $Ln_{4-x}Ln^I_xTi_4O_{14}$ [9] з ШПС

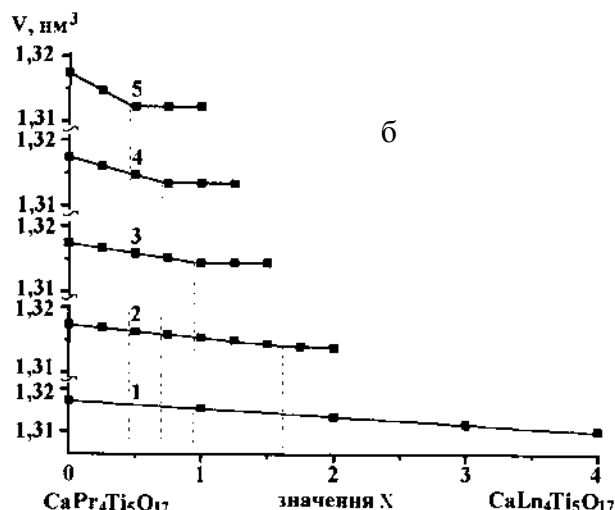
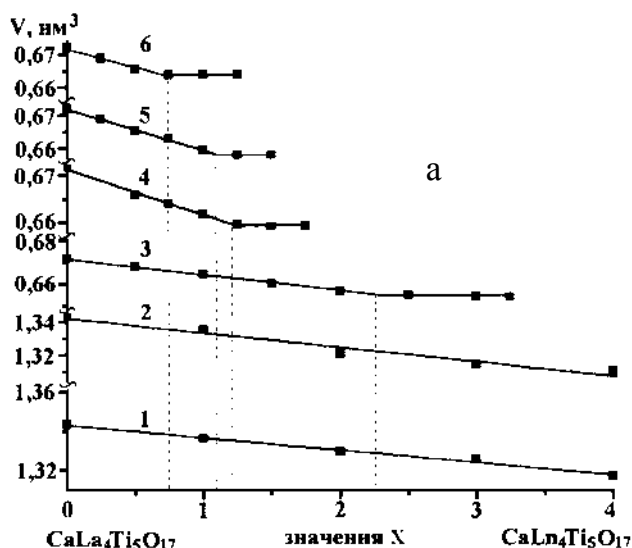
Ln	Ln ^I	CaLn _{4-x} Ln ^I _x Ti ₅ O ₁₇			Ln _{4-x} Ln ^I _x Ti ₄ O ₁₄ [9]	
		X	Інтервал значень $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$	Мінімальне значення $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$	X	Мінімальне значення $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$
La	—	X=0	2.02	2.02	X=0	2.03
	Pr	0 ≤ X ≤ 4	1.98 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2.02	—	0 ≤ X ≤ 4	—
	Nd	0 ≤ X ≤ 4	1.92 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2.02	—	0 ≤ X ≤ 4	—
	Sm	0 ≤ X ≤ 2.25	1.95 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2.02	1.96(1)	0 ≤ X ≤ 2.8	1.92(1)
	Eu	—	—	—	0 ≤ X ≤ 2.4	”
	Gd	0 ≤ X ≤ 1.2	1.97 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2.02	”	0 ≤ X ≤ 2.0	”
	Dy	0 ≤ X ≤ 1.1	1.97 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2.02	”	—	—
	Yb	0 ≤ X ≤ 0.75	1.97 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2.02	”	—	—
	Lu	—	—	—	0 ≤ X ≤ 1.2	—
	Pr	X=0	1.98	1.98	X=0	1.97
Pr	Nd	0 ≤ X ≤ 4	1.92 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1.98	—	0 ≤ X ≤ 4	—
	Sm	0 ≤ X ≤ 1.6	1.94 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1.98	1.95(1)	0 ≤ X ≤ 2.4	1.92(1)
	Eu	—	—	—	0 ≤ X ≤ 2.0	”
	Gd	0 ≤ X ≤ 0.94	1.95 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1.98	”	0 ≤ X ≤ 1.4	”
	Dy	0 ≤ X ≤ 0.7	1.95 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1.98	”	0 ≤ X ≤ 1.2	”
	Yb	0 ≤ X ≤ 0.45	1.95 ≤ $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1.98	”	—	—
	Lu	—	—	—	0 ≤ X ≤ 0.6	”
	Nd	X=0	1.92	1.92	X=0	1.905
	Sm	0 ≤ X ≤ 0.75	$R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	1.92(1)	0 ≤ X ≤ 2.2	1.880(5)
	Gd	0 ≤ X ≤ 0.5	$R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	”	—	—
Nd	Tb	—	—	—	0 ≤ X ≤ 1.2	”
	Dy	0 ≤ X ≤ 0.5	$R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	”	—	—
	Yb	0 ≤ X ≤ 0.25	$R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	”	0 ≤ X ≤ 0.6	”

П р и м і т к а. Використана система кристалічних йонних радіусів [10].

для фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з ШПС, які визначені за результатами рентгенофазового аналізу та уточнені із залежностей $V_{ел.ком} = f(x)$. Оскільки обидві (ромбічна і моноклінна) установки п'ятишарових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ є взаємозв'язаними ($a_m = 2a_p$, $b_m = b_p/\sin\gamma$, $c_m = c_p$), аналіз залежностей $V_{ел.ком} = f(x)$ в системах $CaLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln^I = Pr, Nd$) здійснений з використанням єдиної моноклінної (пр. гр. $P2_1/b$) установки всіх зразків. Лінійний характер зміни періодів та об'ємів елементарних комірок фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з п'ятишаровою ШПС (ри-

сунок) дає підстави розглядати їх як ряди твердих розчинів, неперервні в системах $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$, $Ln^I = Pr, Nd$) та обмежені в системах $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$, $Ln^I = Sm, Gd, Dy, Yb$).

Аналіз одержаних результатів показав, що розміри областей твердих розчинів $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з ШПС визначаються співвідношенням йонних радіусів атомів А-позиції і Ti. Так, максимальний ступінь заміщення (x) зменшується з ростом порядкового номеру Ln ($La-Ln^I > Pr-Ln^I > Nd-Ln^I$) і обернено пропорційний різниці



Залежності об'ємів елементарних ромбічних комірок $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (а) (1 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}$, 2 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}$, 3 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}$, 4 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}$, 5 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Dy}$, 6 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Yb}$) та моноклінних комірок $\text{CaPr}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (б) (1 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}$, 2 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}$, 3 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}$, 4 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Dy}$, 5 — $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Yb}$) від складу (значення x).

у величинах кристалічних йонних радіусів Ln (La , Pr , Nd) і Ln^{I} (Sm — Yb) (таблиця). Мінімальна величина $R_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$ для фаз $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з ШПС не залежить від типу атомів Ln^{I} і становить 1.95(1)—1.96(1) для $\text{Ln} = \text{La}$ та Pr , а для фаз $\text{CaNd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ значення величин $R_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$ практично не змінюються і дорівнюють 1.92(1) (таблиця). Необхідно відзначити, що наявність двох різних мінімальних значень $R_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$ (одне для $\text{Ln} = \text{La}$, Pr , інше для $\text{Ln} = \text{Nd}$), які не перекриваються одне з одним, зафіксовано раніше також і для чотиришарових фаз $\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ [9].

Слід також детальніше розглянути досить суттєве зменшення меж ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС при переході від $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ до $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (таблиця). Так, для фаз $\text{CaNd}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ межа існування ШПС $x \leq 0.75$, що в три рази менше відповідного значення для $\text{CaLa}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($x \leq 2.25$), хоча відносна різниця у величинах кристалічних йонних радіусів неодиму і самарію складає лише 2.1 % і значно менша відповідної величини для пари лантан—самарій (8 %). Відсутність повного ізоморфізму для $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ при величинах $\Delta R < 15\%$ і дуже близьких інших характеристиках (тип хімічного зв'язку, поляризаційні властивості, потенціал йонізації) йонів РЗЕ дає підстави для припущення, що причиною вказаного явища є структурний фактор. Найвірогідніше, в ШПС

фаз $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ має місце нестатистичний розподіл атомів Ln і Ln^{I} . Одержані результати вказують також на неможливість одержання індивідуальних п'ятишарових сполук $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з $\text{Ln} = \text{Sm}$ — Lu , оскільки для них величини співвідношення $R_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$ менші мінімально можливого значення для $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з ШПС (1.92(1)).

Величина ізоморфної ємності є одним із факторів, на підставі яких можна судити про стабільність структури. Згідно з роботою [9], серед сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n \leq 4$ найбільш стабільну ШПС (з максимальною ізоморфною ємністю) мають сполуки типу $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$, перовскітоподібні блоки яких містять чотири шари октаєдрів BO_6 , два з яких є внутрішніми, найменш деформованими. Суттєво менша стабільність дво- і тришарової ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ обумовлена, очевидно, відсутністю внутрішніх, власне "перовскітних", шарів октаєдрів BO_6 при $n=2$ та значною напруженістю єдиного внутрішнього шару октаєдрів BO_6 у тришаровій ШПС сполук типу $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_{11}$ [9].

Аналіз одержаних даних про межі ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ по типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr , Nd , $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}$, Nd , Sm , Gd , Dy , Yb) показав, що її ізоморфна ємність значно менша в порівнянні з ізоморфною ємністю чотиришарової ШПС сполук $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (таблиця). Вищезазначене свідчить

про нелінійний характер залежності стабільності (ізоморфної ємності) ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ від товщини їх перовскітоподібних блоків. Дестабілізація (зменшення ізоморфної ємності) ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, яка має місце при збільшенні числа ($n > 4$) шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібних блоках, обумовлена, вірогідно, як труднощами формування довгоперіодних ($b \geq 3.1$ нм) високовпорядкованих ґраток, так і зменшенням "надлишку" йонів O^{2-} в перовскітоподібних блоках цих сполук і, відповідно, наближенням їх складу та будови їх ШПС до дуже термодинамічно стабільного перовскіту ABO_3 .

Таким чином, у даній роботі визначені умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС сполук $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$), встановлено природу синтезованих фаз та показано, що розміри областей існування твердих розчинів $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з ШПС не залежать від типу атомів Ln^I і визначаються лише геометричним фактором (середнім йонним радіусом атомів А-позиції). Необхідними критеріями реалізації фаз типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з ШПС є нерівності: $1.95(1) \leq R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2.02$ ($Ln = La, Pr$) і $R_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92(1)$ для $CaNd_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$. Аналіз меж ізовалентного заміщення показав, що п'ятишарова ШПС $CaLn_4Ti_5O_{17}$ є менш стабільною в порівнянні з чотиришаровою ШПС $Ln_4Ti_4O_{14}$.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенографії (рентгенофазовий аналіз, аналіз залежностей $(a, b, c, V_{el, cell}) = f(\text{состава})$) определены условия изовалентного заме-

щения атомов РЗЭ в слоистой перовскитоподобной структуре (СЛПС) $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$). Показано, что "доращивание" перовскитом $CaTiO_3$ пятого слоя октаэдров TiO_6 в перовскитоподобных блоках $Ln_4Ti_4O_{14}$ ($Ln = La-Nd$) уменьшает стабильность СЛПС.

SUMMARY. By methods of roentgenography (X-ray phase analysis, analysis of dependences $(a, b, c, V_{el, cell}) = f(\text{composition})$) the conditions of isovalent substitution of atoms REE in layer perovskite-like structure (LPS) $CaLn_4Ti_5O_{17}$ on a type $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$) were determined. It is shown, that the "growing" of the fifth layer of octahedrons TiO_6 by perovskite $CaTiO_3$ in perovskite-like blocks $Ln_4Ti_4O_{14}$ ($Ln = La-Nd$) reduces the stability of LPS.

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. // Progress in Solid State Chem. -2001. -29, № 1. -P. 1—70.
2. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. et al. // J. Sol. St. Chem. -1974. -11, № 4. -P. 272—284.
3. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. // Ibid. -1979. -28, № 2. -P. 137—147.
4. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. // Mat. Res. Bull. -1977. -12, № 9. -P. 915—922.
5. Герман М., Ковба Л.М., Штурм К. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 9. -С. 2201—2205.
6. Сыч А.М., Макасова Р.В., Дидух И.Р., Тимов Ю.А. // Там же. -1988. -33, № 7. -С. 1819—1823.
7. Исупов В.А., Смирнова Е.П., Исупова Е.Н. и др. // Физ. тв. тела. -1977. -19, № 3. -С. 933—935.
8. Голубицкий В.М., Приседский В.В., Гринченко О.И. та ін. // Доп. АН УРСР. Сер. В. -1988. № 7. -С. 37—40.
9. Тимов Ю.О. Дис. ... докт. хим. наук. -Київ, 2003.
10. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -A32, № 5. -P. 751—767.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 21.03.2005

УДК 546.541.12.017

І.Є. Барчій, О.С. Глух, Є.Ю. Переш, В.В. Цигика, М.Ю. Сабов

СИСТЕМА $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$

Класичними методами фізико-хімічного аналізу (ДТА, РФА) з використанням математичного моделювання на ЕОМ вивчено характер фазових рівноваг у системі $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$ і побудовано відповідну просторову діаграму стану.

Розвиток сучасної напівпровідникової техніки вимагає неперервного пошуку нових перспективних матеріалів. При цьому на особливу увагу

заслужують складні халькогеніди, яким притаманна доступна технологічність, хороша відтворюваність результатів, анізотропія властивостей,

© І.Є. Барчій, О.С. Глух, Є.Ю. Переш, В.В. Цигика, М.Ю. Сабов, 2006

висока фоточутливість. Дана робота є продовженням вивчення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{Ti}_2\text{Se}—\text{GeSe}_2—\text{SnSe}_2$. Фазові рівноваги в квазіподвійних системах $\text{Ti}_2\text{Se}—\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ були вивчені раніше [1—4]. За літературними даними вони характеризуються наявністю проміжних тернарних сполук типу $\text{Ti}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_4$, $\text{Ti}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_3$ і $\text{Ti}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_5$. Взаємодія між тернарними сполуками Ti_4GeSe_4 і Ti_4SnSe_4 приводить до утворення на їх основі неперервних рядів твердих розчинів. Згідно з роботою [5] система $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3—\text{Ti}_2\text{GeSe}_3$ характеризується утворенням неперервних рядів твердих розчинів з мінімумом на кривих ліквідуса та солідуса (30 % мол. Ti_2SnSe_3) при температурі 630 К. Внаслідок суперечливості літературних даних щодо характеру плавлення сполук $\text{Ti}_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_3$, а відтак і типу взаємодії в системі $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3—\text{Ti}_4\text{GeSe}_4—\text{Ti}_4\text{SnSe}_4—\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$, доцільним було уточнення істинності цих фактів, що складало мету даної роботи.

Синтез вихідних бінарних селенідів талію (I), германію (IV), стануму (IV) проводили з елементарних компонентів [6—8]. Для цього використовували компоненти наступної чистоти: талій марки ТІ-000, германій, станум ОВЧ-000, селен ос.ч.17-3. Одержані селеніди додатково піддавали очистці методом зонної перекристалізації. Контроль за чистотою здійснювали хіміко-спектральним аналізом на приладі ІСП-30. Ступінь чистоти вихідних речовин (за вмістом домішок Al, Fe, Cd, Cu, Ag, Bi, Pb, Si) $2.1 \cdot 10^{-4}—3.4 \cdot 10^{-5}$ % мас. У ході виконання роботи використовували диференціальний термічний (ДТА) та рентгенівський фазовий (РФА) аналізи, а також метод математичного моделювання фазових рівноваг. ДТА здійснювали за методикою [9]. Контроль за швидкістю нагрівання та охолодження (250—320 град/год) проводили з використанням програмного пристрою РІФ-101. Температуру реєстрували за допомогою хромель-алюмелевої термопари з точністю ± 5 К. РФА проводили методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр) [10]. Інтенсивність рефлексів оцінювали за площею піків і нормували за стобальною шкалою. Математичне моделювання процесів здійснювали за допомогою метода "рухомих" симплексних трикутників [11].

Для дослідження взаємодії в системі $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3—\text{Ti}_4\text{GeSe}_4—\text{Ti}_4\text{SnSe}_4—\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$ було синтезовано 43 потрійних сплави. Склад сплавів підбирали таким чином, щоб вони лягали на перерізи $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3—\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$, $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3—\text{e3}$ (65 % мол. Ti_2Se , 35 % мол. GeSe_2), відповідали вузлам симплекс-

них трикутників і дали можливість дослідити межі існування граничних твердих розчинів на основі тернарних сполук. Синтез сплавів здійснювали шляхом сплавлення необхідних кількостей попередньо одержаних селенідів Ti_2Se , GeSe_2 , SnSe_2 одотемпературним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах. Максимальна температура синтезу складала 763 К (2 доби). Нагрівання до максимальної температури здійснювали зі швидкістю 100 град/год. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 423 К протягом 240 год. Одержані сплави досліджували методами ДТА та РФА із залученням математичного моделювання.

Система $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3—\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$ (рис. 1, а) є квазібінарним перерізом досліджуваної системи $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3—\text{Ti}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4—\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$, відноситься до діаграм стану з евтектичним типом взаємодії (V-й тип за Розебомом). Вона перетинає поля первинних кристалізацій δ - та ϵ -фаз, які являють собою граничні тверді розчини на основі вихідних тернарних сполук Ti_2GeSe_3 та Ti_2SnSe_3 відповідно. Ліквідус системи утворюють гілки первинних кристалізацій кристалів δ - та ϵ -фаз, які перетинаються в нонваріантній евтектичній точці e5 (перевальна точка Ван-Рейна), яка має координати 35 % мол. Ti_2SnSe_3 , 645 К. Солідус системи утворюють гілки закінчення кристалізації δ -фази (0—25 % мол. Ti_2SnSe_3), ϵ -фази (55—100 % мол. Ti_2SnSe_3), а також евтектична горизонталь (25—55 % мол. Ti_2SnSe_3), що характеризується проходженням нонваріантного рівноважного процесу $L \leftrightarrow \delta + \epsilon$. Досліджувана система описується шістьма фазовими полями: однофазними — розплав L, δ -граничний твердий розчин, ϵ -граничний твердий розчин, двофазними областями L+ δ , L+ ϵ і δ + ϵ . При температурі евтектичного перетворення 645 К ширина граничних твердих розчинів δ - та ϵ -фаз досягає ≈ 25 та 55 % мол. відповідно. З пониженням температури спостерігається звуження області взаємної розчинності вихідних сполук, які, згідно з даними РФА зразків, відпалених при 423 К, не перевищують 15 та 35 % мол. відповідно.

Система $\text{e3}—\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$ (рис. 1, б) є політермічним перерізом системи $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3—\text{Ti}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4—\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$, перетинає поля первинної кристалізації σ -фази на основі твердих розчинів $\text{Ti}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ і ϵ -фази — на основі тернарної сполуки Ti_2SnSe_3 . Гілки первинних кристалізацій перетинаються в точці з координатами: 47 % мол. Ti_2SnSe_3 , 618 К. Вище температури 609 К (температура евтектичної площини досліджуваної ква-

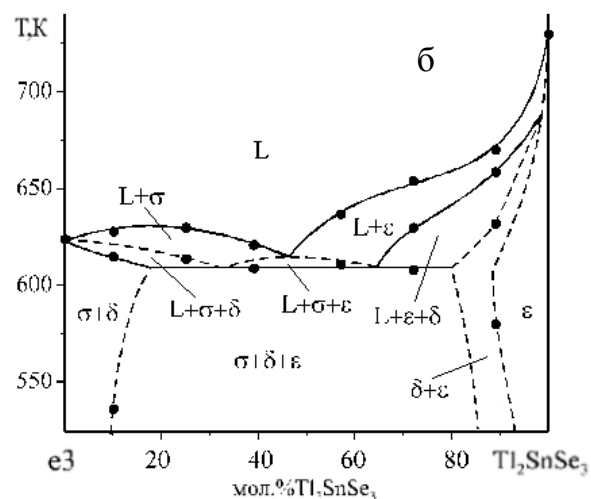
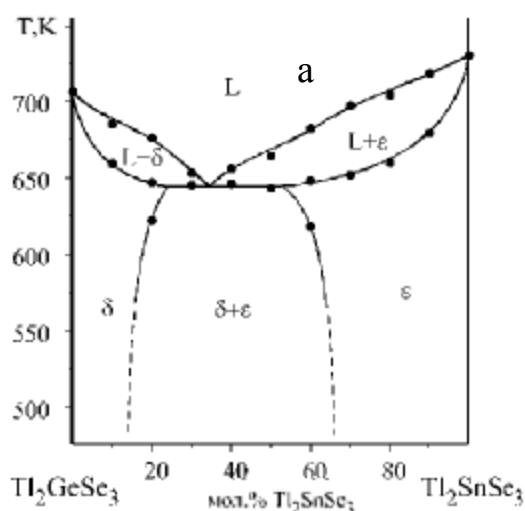


Рис. 1. Діаграми стану квазіподвійної системи Tl_2GeSe_3 — Tl_2SnSe_3 (а) і політермічного перерізу e3 — Tl_2SnSe_3 (б).

зіпотрійної системи) і нижче температури первинної кристалізації знаходяться дві двофазні області співіснування рідини і первинних виділень δ - і ϵ -фаз ($L+\sigma$, $L+\epsilon$), а також три трифазні області, які відповідають вторинній кристалізації сплавів ($L+\delta+\sigma$, $L+\epsilon+\sigma$, $L+\delta+\epsilon$). Солідус системи утворюють гілки закінчення первинних виділень ϵ -кристалів (97—100 % мол. Tl_2SnSe_3 , 682—730 K), сумісної вторинної кристалізації ϵ - і σ -фаз (83—97 % мол. Tl_2SnSe_3 , 609—682 K), сумісної вторинної кристалізації δ - і ϵ -фаз (0—14 % мол. Tl_2SnSe_3 , 624—609 K), а також евтектична горизонталь (14—83 % мол. Tl_2SnSe_3 , 609 K). Нижче температури евтектичного перетворення трифазна область співіснування кристалів ($\delta+\epsilon+\sigma$) поділяє собою дві двофазні області співіснування кристалів ($\delta+\sigma$ і $\delta+\epsilon$). Область гомогенності тернарної сполуки Tl_2SnSe_3 при температурі гомогенізуючого відпалу 423 K не перевищує 7 % мол.

Просторова діаграма стану системи Tl_2GeSe_3 — $\text{Tl}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ — Tl_2SnSe_3 представлена на рис. 2. Сторони даної псевдотрикомпонентної системи, яка є частковою вторинною системою загальної квазіпотрійної системи Tl_2Se — GeSe_2 — SnSe_2 , утворюють три квазіподвійні системи евтектичного типу: Tl_2GeSe_3 — Tl_4GeSe_4 (евтектика e3 відповідає 35 % мол. GeSe_2 , 624 K), Tl_2SnSe_3 — Tl_4SnSe_4 (евтектика e4 відповідає 40 % мол. SnSe_2 , 694 K),

Tl_2GeSe_3 — Tl_2SnSe_3 (евтектика e5 відповідає 35 % мол. Tl_2SnSe_3 , 645 K) і систему Tl_4GeSe_4 — Tl_4SnSe_4 , яка характеризується утворенням необмежених рядів твердих розчинів.

Поверхня ліквідусу системи складається із трьох поверхонь первинної кристалізації σ - (на основі твердих розчинів $\text{Tl}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$), δ - (на основі Tl_2GeSe_3) і ϵ -кристалів (на основі тернарної сполуки Tl_2SnSe_3). Ці поверхні перетинаються вздовж ліній подвійних евтектик e3 — E1 (рів-

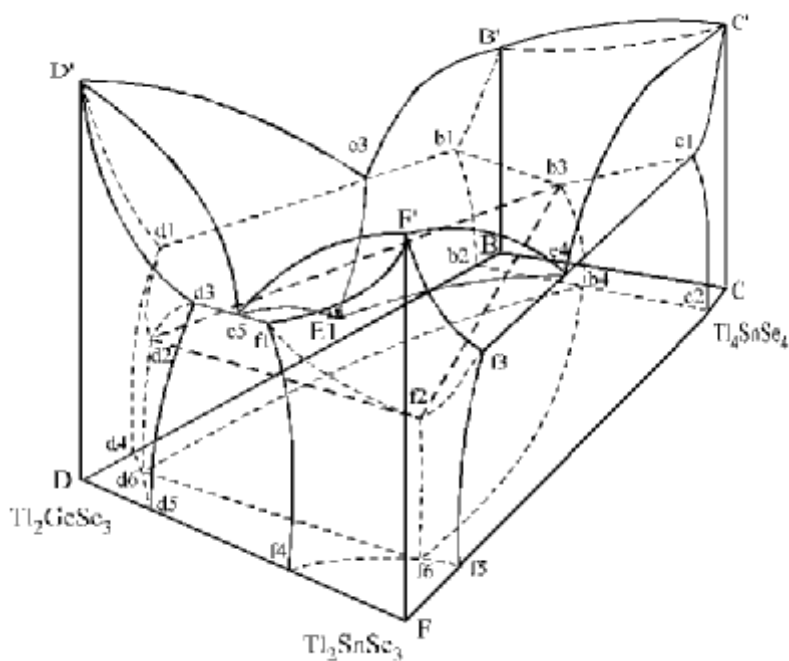


Рис. 2. Просторова діаграма стану системи Tl_2GeSe_3 — $\text{Tl}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ — Tl_2SnSe_3 .

новажний процес $L \leftrightarrow \delta + \sigma$, e_4 — E_1 (рівноважний процес $L \leftrightarrow \epsilon + \sigma$), e_5 — E_1 (рівноважний процес $L \leftrightarrow \delta + \epsilon$), які сходяться у точці потрійної евтектики E_1 на евтектичній площині $d2b3f2d2$ (одна із поверхонь солідусу даної системи). Рівноважні процеси на даних лініях відбуваються в інтервалі температур 624—609 K (e_3 — E_1), 694—609 K (e_4 — E_1), 645—609 K (e_5 — E_1), тому вони є лініями моноваріантних рівноваг. У точці потрійної евтектики E_1 (57 % мол. Tl_2Se , 28 % мол. $GeSe_2$, 15 % мол. $SnSe_2$, 609 K) проходить неваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow \delta + \epsilon + \sigma$.

Ліквідус системи утворюють поверхні первинних кристалізацій: σ -фази — $B'C'e_4E_1e_3B'$, δ -фази — $D'e_3E_1e_5D'$, ϵ -фази — $F'e_4E_1e_5F'$. Процес первинної кристалізації у потрійній конденсованій системі є диваріантним ($C=K-\Phi+1=3-2+1=2$) і проходить в об'ємах, яких за кількістю компонентів є три: $L+\sigma$, $L+\delta$, $L+\epsilon$. Дані об'єми зверху обмежені поверхнею ліквідусу, а знизу — лінійчатими поверхнями початку вторинних виділень. Об'єми вторинних виділень $L+\delta+\epsilon$, $L+\delta+\sigma$ і $L+\epsilon+\sigma$ утворюються сторонами конодних трикутників, які рухаються від евтектичних горизонталей d_3 — f_1 (система Tl_2GeSe_3 — Tl_2SnSe_3), d_1 — b_1 (система Tl_2GeSe_3 — Tl_4GeSe_4) і f_3 — c_1 (система Tl_2SnSe_3 — Tl_4SnSe_4) у напрямку потрійної евтектики E_1 . Трифазні об'єми закінчення вторинних кристалізацій обмежені знизу конодними трикутниками ($d_2E_1b_3d_2$, $d_2E_1f_2d_2$, $f_2E_1b_3f_2$), що розташовані на евтектичній площині. Солідус системи утворюється трьома поверхнями закінчення кристалізації σ -кристалів ($B'C'e_1b_3b_1B'$), δ -кристалів ($D'd_1d_2d_3D'$), ϵ -кристалів ($F'f_1f_2f_3F'$), трьох поверхонь закінчення сумісної кристалізації $\delta+\epsilon$ ($d_3d_2f_2f_1e_5d_3$), $\delta+\sigma$ ($d_1d_2b_3b_1e_3d_1$), $\epsilon+\sigma$ ($f_3f_2b_3c_1e_4f_3$), а також евтектичною площиною $\delta+\epsilon+\sigma$ ($d_2b_3f_2d_2$). При температурах нижчих, ніж температура потрійної евтектики 609 K, усі сплави знаходяться у твердому стані.

Система Tl_2GeSe_3 — $Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4$ — Tl_2SnSe_3 характеризується наступними рівноважними процесами: неваріантний процес плавлення Tl_2GeSe_3 (точка D') — $Tl_2GeSe_{3(sol)} \leftrightarrow Tl_2GeSe_{3(liq)}$ (706 K); неваріантний процес плавлення Tl_2SnSe_3 (точка F') — $Tl_2SnSe_{3(sol)} \leftrightarrow Tl_2SnSe_{3(liq)}$ (730 K); неваріантний процес плавлення Tl_4GeSe_4 (точка B') — $Tl_4GeSe_{4(sol)} \leftrightarrow Tl_4GeSe_{4(liq)}$ (661 K); неваріантний процес плавлення Tl_4SnSe_4 (точка C') — $Tl_4SnSe_{4(sol)} \leftrightarrow Tl_4SnSe_{4(liq)}$ (715 K); потрійний неваріантний евтектичний процес (точка E_1) — $L \leftrightarrow \delta + \epsilon + \sigma$ (609 K); подвійний неваріантний евтектичний процес (точка e_3) — $L \leftrightarrow \delta + \sigma$ (624 K);

подвійний неваріантний евтектичний процес (точка e_4) — $L \leftrightarrow \epsilon + \sigma$ (694 K); подвійний неваріантний евтектичний процес (точка e_5) — $L \leftrightarrow \delta + \epsilon$ (645 K); моноваріантний евтектичний процес (лінія e_3 — E_1) — $L \leftrightarrow \delta + \sigma$ (інтервал температур 624—609 K); моноваріантний евтектичний процес (лінія e_4 — E_1) — $L \leftrightarrow \epsilon + \sigma$ (інтервал температур 694—609 K); моноваріантний евтектичний процес (лінія e_5 — E_1) — $L \leftrightarrow \delta + \epsilon$ (інтервал температур 645—609 K). Усі три-, дво- і однофазні об'єми, які присутні на просторовій діаграмі стану систе-

Характеристика об'ємів існування одно-, дво- і трифазних областей системи Tl_2GeSe_3 — $Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4$ — Tl_2SnSe_3

Область	Об'єм	Область	Об'єм
σ ($Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4$)	$B'-C'-c_1-b_3-b_1-B'$ $B'-b_1-b_2-B-B'$ $C'-c_1-c_2-C-C'$ $b_1-b_2-b_4-b_3-b_1$ $c_1-c_2-b_4-b_3-c_1$	δ (Tl_2GeSe_3)	$D'-d_1-d_2-d_3-D'$ $D'-d_3-d_5-D-D'$ $D'-d_1-d_4-D-D'$ $d_1-d_2-d_6-d_4-d_1$ $d_3-d_2-d_6-d_5-d_3$
ϵ (Tl_2SnSe_3)	$F'-f_1-f_2-f_3-F'$ $F'-f_1-f_4-F-F'$ $F'-f_3-f_5-F-F'$ $f_1-f_2-f_6-f_4-f_1$ $f_3-f_2-f_6-f_5-f_3$	$L+\sigma$	$B'-C'-c_1-b_3-b_1-B'$ $B'-b_1-e_3-B'$ $C'-c_1-e_4-C'$ $b_1-e_3-E_1-b_3-b_1$ $c_1-e_4-E_1-b_3-c_1$ $B'-C'-e_4-E_1-e_3-B'$
$L+\delta$	$D'-d_1-d_2-d_3-D'$ $D'-d_1-e_3-D'$ $D'-d_3-d_5-D'$ $d_1-e_3-E_1-d_2-d_1$ $d_3-e_5-E_1-d_2-d_3$ $D'-e_3-E_1-e_5-D'$	$L+\epsilon$	$F'-f_1-f_2-f_3-F'$ $F'-e_5-f_1-F'$ $F'-e_4-f_3-F'$ $f_1-e_5-E_1-f_2-f_1$ $f_3-e_4-E_1-f_2-f_3$ $F'-e_5-E_1-e_4-F'$
$\delta+\sigma$	$d_1-d_2-b_3-b_1-d_1$ $d_2-b_3-b_4-d_6-d_2$ $d_1-d_2-d_6-d_4-d_1$ $b_1-b_2-b_4-b_3-b_1$ $d_1-b_1-b_2-d_4-d_1$	$\epsilon+\sigma$	$c_1-b_3-f_2-f_3-c_1$ $b_3-f_2-f_6-b_4-b_3$ $c_1-b_3-b_4-c_2-c_1$ $f_3-f_2-f_6-f_5-f_3$ $f_3-c_1-c_2-f_5-f_3$
$\delta+\epsilon$	$d_3-f_1-f_2-d_2-d_3$ $d_2-f_2-f_6-d_6-d_2$ $d_3-d_2-d_6-d_5-d_3$ $f_1-f_2-f_6-f_4-f_1$ $d_3-f_1-f_4-d_5-d_3$	$L+d+\sigma$	$e_3-d_1-d_2-E_1-e_3$ $e_3-b_1-b_3-E_1-e_3$ $d_1-d_2-b_3-b_1-e_3-d_1$ $d_2-E_1-b_3-d_2$
$L+\epsilon+\sigma$	$e_4-c_1-b_3-E_1-e_4$ $e_4-f_3-f_2-E_1-e_4$ $f_3-f_2-b_3-c_1-e_4-f_3$ $f_2-E_1-b_3-f_2$	$L+\delta+\epsilon$	$e_5-d_3-d_2-E_1-e_5$ $e_5-f_1-f_2-E_1-e_5$ $d_3-d_2-f_2-f_1-e_5-d_3$ $d_2-E_1-f_2-d_2$
$\delta+\epsilon+\sigma$	$d_2-b_3-f_2-d_2$ $d_2-f_2-f_6-d_6-d_2$ $d_2-b_3-b_4-d_6-d_2$ $f_2-b_3-b_4-f_6-f_2$		

ми $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3\text{—Ti}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3$, наведено в таблиці.

Утворення нових проміжних тетраарних сполук у системі $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3\text{—Ti}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3$ не зафіксовано.

РЕЗЮМЕ. Классическими методами физико-химического анализа (ДТА, РФА) с использованием математического моделирования на ЭВМ изучен характер фазовых равновесий в системе $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3\text{—Ti}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3$ і построена соответствующая пространственная диаграмма состояния.

SUMMARY. The binary Ti_2Se , GeSe_2 , SnSe_2 compounds and ternary alloys which formed on the base of them were obtained and investigated by DTA, X-ray diffraction methods. The phase diagrams of $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3\text{—Ti}_2\text{GeSe}_3$ quasibinary system, $\text{e}_3\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3$ polythermal section and the space diagram of $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3\text{—Ti}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3$ quasiternary system were plotted on the base of experimental temperature data and calculated results by simplex method.

Ужгородський національний університет

Надійшла 05.03.2005

УДК 544.726+541.183

Т.В. Яценко, Т.В. Мальцева, А.В. Пальчик, В.Ю. Атаманюк, В.Н.Беляков

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИГИДРАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ III-IV ГРУПП ПО ДАННЫМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Для оксигидратов Al (III), Ti (IV), Zr (IV) и Sn (IV), синтезированных с использованием золь-гель методики, с помощью метода Парсонса–Зобеля рассчитаны величины удельной поверхности (S). Эти данные сопоставлены с аналогичными, полученными методом тепловой десорбции азота. Найдено, что расхождение значений S находится в пределах погрешности методов и составляет не более 10 %. Показана возможность применения метода Парсонса–Зобеля для определения удельной поверхности и максимальной сорбции в растворах для мезопористых аморфных оксигидратных сорбентов.

Оксиды алюминия, титана, циркония и олова весьма перспективны в качестве сорбентов, ионообменников, материалов для хроматографии и изготовления мембран [1—3]. Они применяются как катализаторы и носители катализаторов [4] во многих каталитических процессах органического и нефтехимического синтеза. В частности, эти оксиды эффективны в процессах дегидрирования углеводов, дециклизации, получения нитрилов, конверсии сульфоксидов и многих других [4].

В последнее время наблюдается повышенный интерес к использованию указанных оксидов и композиционных материалов на их основе в элект-

1. Бабанлы М.Б., Кулиев Н.А. // Журн. неорганической химии. -1983. -28, № 6. -С. 1557—1560.
2. Переш Е.Ю. и др. // Там же. -1982. -27, № 2. -С. 473—476.
3. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Староста В.И. // Неорганические материалы. -1986. -22, № 12. -С. 1967—1971.
4. Али Аларик Готук, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Азерб. хим. журн. -1977. -№ 6. -С. 128—130.
5. Фам Вам Ньеу, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Неорганические материалы. -1985. -21, № 12. -С. 1961—1963.
6. Рипан Р., Читяну И. Неорганическая химия. -М.: Мир, 1971. -Т. 1. -С. 560.
7. Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Вестн. МГУ. Химия. -1968. -№ 3. -С. 96—98.
8. Караханова М.И., Пащинкин А.С., Новоселова А.В. // Неорганические материалы. -1966. -2, № 7. -С. 1186—1189.
9. Берг Л.Г. Введение в термографию. -М.: Наука, 1969. -С. 395.
10. Липсон Г., Стил Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. -М.: Мир, 1972. -С. 384.
11. Барчий І.Є. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 11. -С. 18—23.

рохимических и электрокаталитических процессах, перспективных для решения задач охраны окружающей среды [5, 6]. Практически все указанные процессы с участием дисперсных оксидов сопровождаются адсорбцией реагента, которая зависит от текстуры пористости и количества активных центров, приходящихся на единицу поверхности. Поэтому во всех случаях при изучении указанных реакций необходимо принимать во внимание параметры, характеризующие поверхность.

Недавно разработанный метод определения удельной поверхности (S) оксидов [7], получивший название метод Парсонса–Зобеля и основан-

ный на использовании данных потенциометрического титрования, отличается от традиционных методов — ртутной порометрии, термической десорбции азота (ТДА), электронной микроскопии, малоуглового рассеяния излучений — тем, что он доступен и прост. Достоверность полученных с использованием этого метода результатов уже показана для ряда дисперсных кристаллических оксидов. Целью настоящей работы было исследование возможности применения этого метода для определения удельной поверхности пористых аморфных оксигидратных сорбентов на основании сравнения с данными, полученными методом тепловой десорбции азота.

Оксигидратные сорбенты получали осаждением гидроксидов из растворов солей через стадию гелеобразования. Основные сведения о методах синтеза приведены в табл. 1. Гели формировали в течение 3—7 сут. После декантации гели разламывали на куски, отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до нейтральных значений pH промывной воды и сушили на воздухе до постоянного веса. В некоторых случаях для ускорения сушки использовали азеотропную отгонку воды с бензолом. После синтеза оксигидраты отмывали в 0.1 М растворе HCl и дистиллированной водой для удаления адсорбированных катионов.

Параметры пористой структуры находили из изотерм адсорбции паров азота при 77 К (газомер ГХ-1). Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ [8], по пяти точкам. Средние размеры (радиусы) пор определяли в предположении, что они имеют цилиндрическую форму.

Для получения зависимостей заряда поверхности от pH методом потенциометрического титрования навески сорбентов по 0.5 г заливали 50 см³ раствора KNO₃ заданной концентрации (0.005, 0.05 и 0.12 М). Начальные значения pH растворов задавали добавлением небольших (до 0.5 см³) количеств 0.05 М HNO₃ или 0.05 М KOH.

Точку нулевого заряда определяли как значение pH раствора, не изменяющееся при добавлении навески оксигидрата.

Значения электрической емкости двойного электрического слоя (ДЭС) C рассчитывали из наклона линейных участков полученных зависимостей в соответствии с формулой:

$$C = \frac{d\sigma}{dpH \cdot 0.059}, \quad (1)$$

где σ — заряд поверхности оксида, рассчитанный из данных потенциометрического титрования как концентрация поглощенной кислоты (щелочи), выраженная в электрических единицах:

$$X = (10^{-pH_1} - 10^{-pH_2}) \cdot V/G;$$

$$X = (10^{-pOH_1} - 10^{-pOH_2}) \cdot V/G;$$

$$\sigma = F \cdot X,$$

где pH₁ (pOH₁) — исходное и pH₂ (pOH₂) — конечное (равновесное) значения pH (pOH) раствора; G — навеска адсорбента; V — объем раствора; F — число Фарадея.

Удельную поверхность (S) рассчитывали по наклону графиков зависимости C^{-1} от C_d^{-1} (графиков Парсонса–Зобеля) в соответствии с уравнением:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{S}{C_d}, \quad (2)$$

где C — экспериментально полученное значение емкости ДЭС; C_d — значение емкости диффузной части ДЭС, рассчитанное с использованием модели Грема–Парсонса; C_i — емкость "внутреннего" слоя, соответствующая максимальной, не зависящей от потенциала поверхности адсорбционной емкости.

Для сравнения значений емкости "внутреннего" слоя C_i полученных экстраполяцией графиков Парсонса–Зобеля на нулевое значение C_d со значениями максимальной адсорбции снимали

Т а б л и ц а 1

Условия синтеза сорбентов

Оксигидрат	Исходный раствор, C	Осадитель	Гелеобразующие добавки	Условия сушки
ZrO ₂ · n H ₂ O	ZrO(NO ₃) ₂ , 1 М	Водный аммиак, 10 %	Лимонная кислота	Сушка на воздухе
TiO ₂ · n H ₂ O	TiCl ₄ , 1 М	"	"	"
SnO ₂ · n H ₂ O	SnCl ₄ , 1 М	Уротропин, 2 М	—	"
Al ₂ O ₃ · n H ₂ O	AlCl ₃ , 1 М	Уротропин, 2 М + мочевины, 6 М	—	Азеотропная сушка (бензол)

изотермы адсорбции различных ионов (K^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) из растворов соответствующих солей в диапазоне концентраций 0.0025—0.5 моль/л. Концентрацию ионов K^+ в растворе определяли фотометрическим методом, ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} — атомно-адсорбционным. Математической обработкой полученных кривых находили значения COE_{max} . Емкость C_i рассчитывали как $F \cdot COE_{max}$.

Следует отметить, что для всех изученных оксигидратов изменение концентрации электролита вызывало очень незначительное изменение значения точки нулевого заряда, что свидетельствует о неспецифическом характере взаимодействия ионов K^+ и NO_3^- с поверхностными группами оксигидратов. Однако при титровании $TiO_2 \cdot nH_2O$ в 0.12 М растворе линейные участки были получены только в очень узком диапазоне значений pH. На рис. 1. приведены кривые потенциометрического титрования оксигидрата $TiO_2 \cdot nH_2O$ и линейные участки зависимостей заряда поверхности от pH в растворах различных концентраций. Можно полагать, что отклонения от прямолинейности были вызваны влиянием

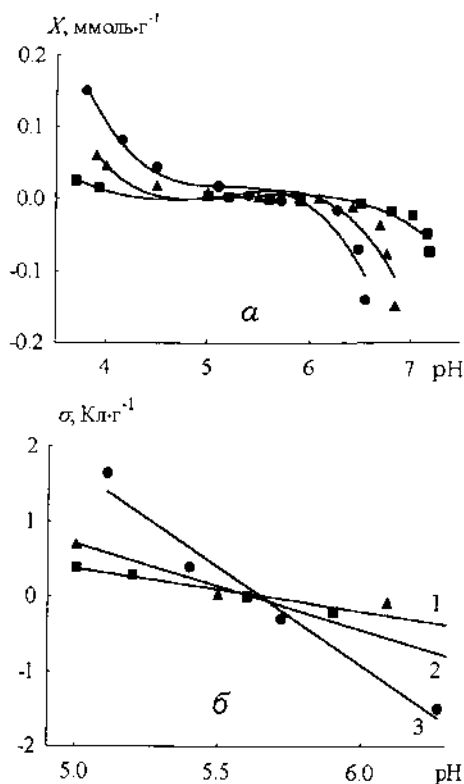


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования (а) и заряд поверхности в области ТНЗ (б) оксигидрата $TiO_2 \cdot nH_2O$: 1 — 0.005; 2 — 0.05; 3 — 0.12 М раствор KNO_3 .

Т а б л и ц а 2

ТНЗ, концентрации обменных групп и емкости диффузного ДЭС оксигидратных сорбентов

Сорбент	ТНЗ ± 0.2	$X \pm 10 \%$, ммоль·г ⁻¹		$C_{dif} \pm 5 \%$, Кл·г ⁻¹ при концентрации KNO_3 , М		
		ОН ⁻	Н ⁺	0.005	0.05	0.12
$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	6.5	0.83	0.33	13.2	32.7	45.5
$SnO_2 \cdot nH_2O$	3.7	0.53	0.26	11.8	27.0	43.5
$ZrO_2 \cdot nH_2O$	5.6	0.43	0.21	7.7	18.5	28.6
$TiO_2 \cdot nH_2O$	6.4	1.35	0.72	30.3	76.9	125.0

емкости "внутреннего" слоя, связанной главным образом с концентрацией поверхностных обменных групп X , а не с потенциалом поверхности ϕpH . Очевидно, что в случае высоководных гелевых оксигидратов, отличающихся повышенной концентрацией поверхностных ОН-групп, диапазон прямолинейности должен быть намного уже, чем для кристаллических оксидов. Значения емкости ДЭС изучаемых оксигидратов, рассчитанные для линейных участков кривых потенциометрического титрования, приведены в табл. 2.

Графики Парсонса—Зобеля, полученные для всех изучаемых оксигидратов (рис. 2) носят линейный характер, следовательно, критерий применимости данного метода выполняется. Экстраполяцией зависимостей Парсонса—Зобеля на нулевое значение теоретической обратной емкос-

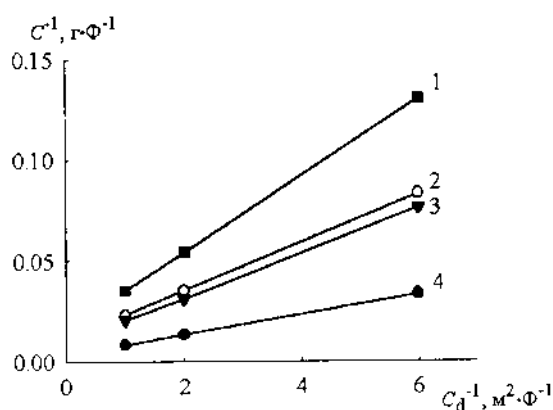


Рис. 2. Графики Парсонса—Зобеля для оксигидратных сорбентов: 1 — $ZrO_2 \cdot nH_2O$; 2 — $SnO_2 \cdot nH_2O$; 3 — $Al_2O_3 \cdot nH_2O$; 4 — $TiO_2 \cdot nH_2O$.

Т а б л и ц а 3

Емкости слоя Штерна и величины удельной поверхности оксигидратных сорбентов

Сорбент	$C_{St} \pm 7\%$	$COE_{max} \cdot F \pm 5\%$	$S \pm 8\%$ (метод ПЗ)	$S \pm 5\%$ (метод ТДА)
	Кл·г ⁻¹		м ² ·г ⁻¹	
ZrO ₂ ·nH ₂ O	60	58	53	47
TiO ₂ ·nH ₂ O	340	310	196	187
SnO ₂ ·nH ₂ O	102	116	82	94
Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O	128	139	88	93

ти были получены значения емкости "внутреннего" слоя. Максимальные значения сорбционной емкости COE_{max} приведены в табл. 3 в электрических единицах. Сходимость представленных данных можно считать удовлетворительной. Сравнение значений удельной поверхности, полученных с использованием метода Парсонса–Зобеля с аналогичными значениями, полученными методом ТДА (табл. 3), показывает, что расхождение значений S находится в пределах погрешности методов и составляет не более 10 %. Одна-

ко следует отметить, что применимость метода Парсонса–Зобеля может лимитироваться размером пор оксидного материала, поскольку образование ДЭС в порах, радиус которых меньше 1 нм, является проблематичным [9].

Толщину слоя экранирования ДЭС в растворе I-I зарядного электролита можно приблизительно рассчитать по формуле Дебая:

$$\chi^{-1} = \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{\epsilon RT}{8\pi c}} \approx \frac{3 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{c}}. \quad (5)$$

Для растворов с концентрацией 0.12, 0.05 и 0.005 М дебаевский радиус равен соответственно 0.87, 1.3 и 4.2 нм. Таким образом, для объектов, основной размер (радиус) пор которых ниже 4.2 нм, метод Парсонса–Зобеля может быть применен только в определенном диапазоне концентраций электролита. В общем случае метод требует корректировки по концентрации электролита для титрования, если нарушается прямолинейность графиков Парсонса–Зобеля. Анализ распределения пор по размерам изучаемых адсорбентов (рис. 3) показывает, что некоторая

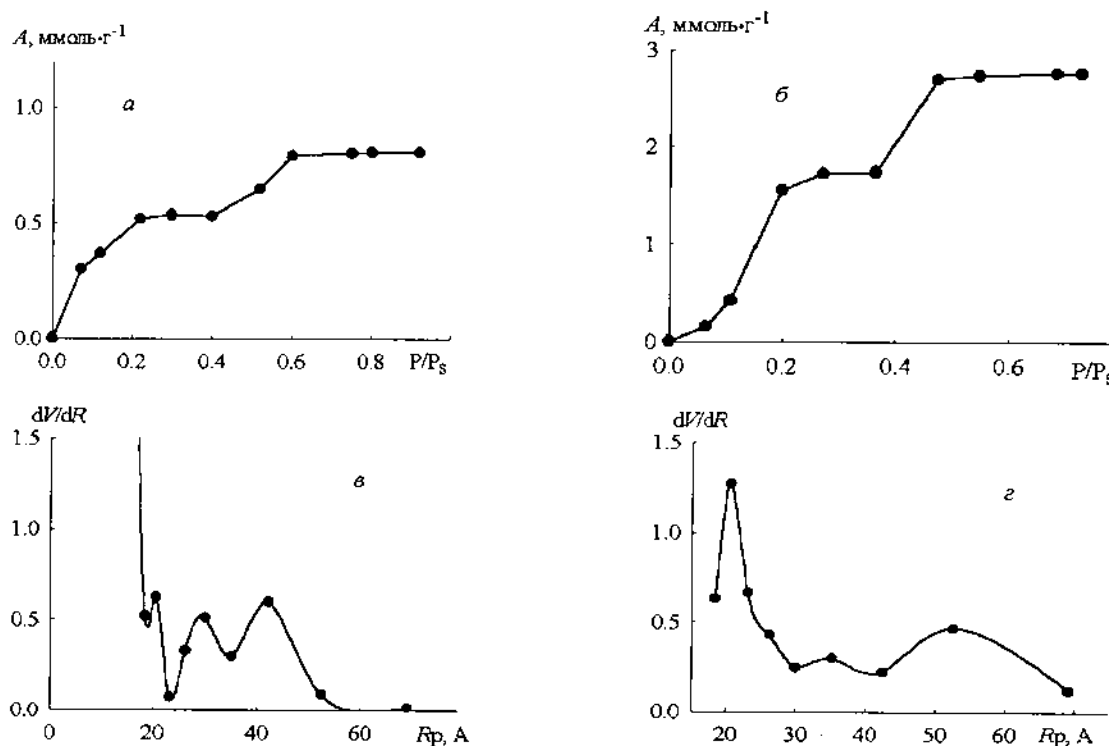


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота (а, б) и распределение пор по размерам (в, з), рассчитанное по уравнению Кельвина для адсорбентов ZrO₂·nH₂O (а, в) и Al₂O₃·nH₂O (б, з).

часть удельной поверхности, приходящаяся на поры с радиусом ниже 4 нм, вероятно, не учитывается в рассчитанной величине. В то же время маловероятно, чтобы эта доля поверхности была практически значимой, так как все процессы с применением оксигидратных адсорбентов требуют достаточно быстрой кинетики. Известно, что скорость процессов обмена и переноса резко снижается при приближении размера пор к размерам ионов и ДЭС. Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют сделать вывод о том, что метод Парсонса–Зобеля в принципе применим для определения удельной поверхности гидратированных оксидов многовалентных элементов, но в каждом конкретном случае может потребоваться корректировка метода по концентрациям электролита.

РЕЗЮМЕ. Для оксигидратів Al (III), Ti (IV), Zr (IV) і Sn (IV), що синтезовані з використанням золь–гель методики, за допомогою методу Парсонса–Зобеля розраховані величини питомої поверхні (S). Ці дані співставлені з аналогічними, отриманими методом теплової десорбції азоту. Знайдено, що розходження значень S знаходиться в межах похибки методів і складає не більше 10 %. Показана можливість застосування методу Парсонса–Зобеля для визначення питомої поверхні та максимальної сорбції в розчинах для мезопористих аморфних оксигидратних сорбентів.

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

SUMMARY. The specific surface values (S) of Al (III), Ti (IV), Zr (IV) and Sn (IV) (hydr)oxides, which were synthesized by sol-gel technology, were calculated with Parsonse–Zobel method. This date were compared with analogous, which obtain with help of method of thermal desorbtion of nitrogen. It has been found, that difference of values S is comparable to error of methods and doesn't exceed 10 %. It has been shown posibility of apply method Parsonse–Zobel for determination of specific surface and maximum sorbtion in solutions for mezopore amorphous hydrated sorbents.

1. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. -М.: Мир, 1984.
2. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. -М.: Мир, 1966.
3. Bhav R. R. Inorganic membranes. Synthesis, characteristics and applications. -New York: Van Nostand Reinhold, 1991.
4. Бремер Г., Вендландт К.П. Введение в гетерогенный катализ. -М.: Мир, 1981.
5. Comninellis Cli., Pulgarin C. // J. Appl. Electroc. -1993. -23. -Р. 108—112.
6. Царев Ю.В., Соколова Е.В., Костров В.В. // Журн. прикл. химии. -2000. -73, № 1. -С. 88—90.
7. Adrizzone S., Spinolo G., Trasatti S. // Electrochim. Acta. -1995. -40, № 16. -Р. 2683—2686.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость. -М.: Мир, 1984.
9. Духин С.С., Сидорова М.П., Ярошук А.Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. -Л.: Химия, 1991.

Поступила 23.03.2005

УДК 541.135

В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник

ТЕРМОДИНАМИКА КОНВЕРСИИ ИОННЫХ ПАР В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ HCl

Проведен расчет термодинамических характеристик (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) стадий конверсии контактных ионных пар (КИП) в разделенные растворителем ионные пары (РИП), диссоциации КИП и РИП на ионы многостадийного процесса ионизации HCl в *n*-спиртах от метилового до октилового при 278.15—328.15 К по данным о константах равновесия. Рассмотрено влияние природы растворителя, ионов электролита и температуры на указанные характеристики.

Ранее [1] нами выполнен расчет констант равновесия многостадийного процесса ионизации HCl в *n*-спиртах (от метилового до октилового) при 298.15 К и показано, что в равновесной смеси больше частиц продукта присоединения молекул спирта (М), хлороводорода HClM_{*n*} и ионных пар, причем среди последних в равновесной смеси

преобладают разделенные молекулой растворителя ионные пары (РИП). Закономерности изменения констант равновесия в ряду спиртов объяснены влиянием особенностей структуры спиртов. Для выяснения влияния температуры на ионизацию HCl в *n*-спиртах нами по методике, описанной в работе [1], проведен расчет констант

© В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, 2006

равновесия процесса ионизации, включающего стадии диссоциации на ионы контактных ионных пар (КИП), РИП, а также конверсии КИП в РИП, при 278.15—328.15 К. Константы диссоциации КИП и РИП были рассчитаны нами по уравнению Фуосса [1] ввиду того, что катионы и анионы в ионной паре в отличие от молекулы HCl связаны преимущественно кулоновскими силами. На основании полученных данных в указанном интервале температур были рассчитаны термодинамические характеристики (ΔG , ΔH , ΔS) указанных выше стадий процесса ионизации HCl. Термодинамические характеристики сольватации молекул HCl в *n*-спиртах и для суммарного процесса ионизации HCl в *n*-спиртах обсуждены ранее [2, 3].

Изменение энергии Гиббса ($\Delta_i G^0$) *i*-го процесса рассчитывали по данным о константах равновесия по уравнению:

$$\Delta_i G^0 = -RT \ln K_i. \quad (1)$$

Изменение энтропии ($\Delta_i S^0$) *i*-го процесса находили дифференцированием по температуре аналитической зависимости $\Delta_i G^0 = f(T)$. Для получения последней значения $\Delta_i G^0$ были аппроксимированы полиномом 1-й степени относительно температуры:

$$\Delta_i G^0 = A_0 + A_1 T. \quad (2)$$

При выборе аппроксимирующей функции руководствовались следующими условиями: сумма квадратов отклонений рассчитанных величин по уравнению (1) от значений полинома (2) при тех же значениях температуры минимальна; дисперсия параметров, найденных по методу наименьших квадратов, минимальна.

Коэффициент корреляции уравнения (2) менялся в пределах от 0.9982 до 1.0000.

Для вычисления термодинамических величин $\Delta_i S^0$ и $\Delta_i H^0$ использовали уравнения:

$$\Delta_i S_0 = -\frac{\partial \Delta_i G^0}{\partial T} = -A_1; \quad (3)$$

$$\Delta_i H^0 = \Delta_i G^0 + T \Delta_i S^0. \quad (4)$$

Значения коэффициента A_0 аппроксимирующего полинома (2) по существу совпадают со значениями $\Delta_i H^0$, а коэффициенты A_1 и $\Delta_i S^0$ связаны между собой соотношением (3).

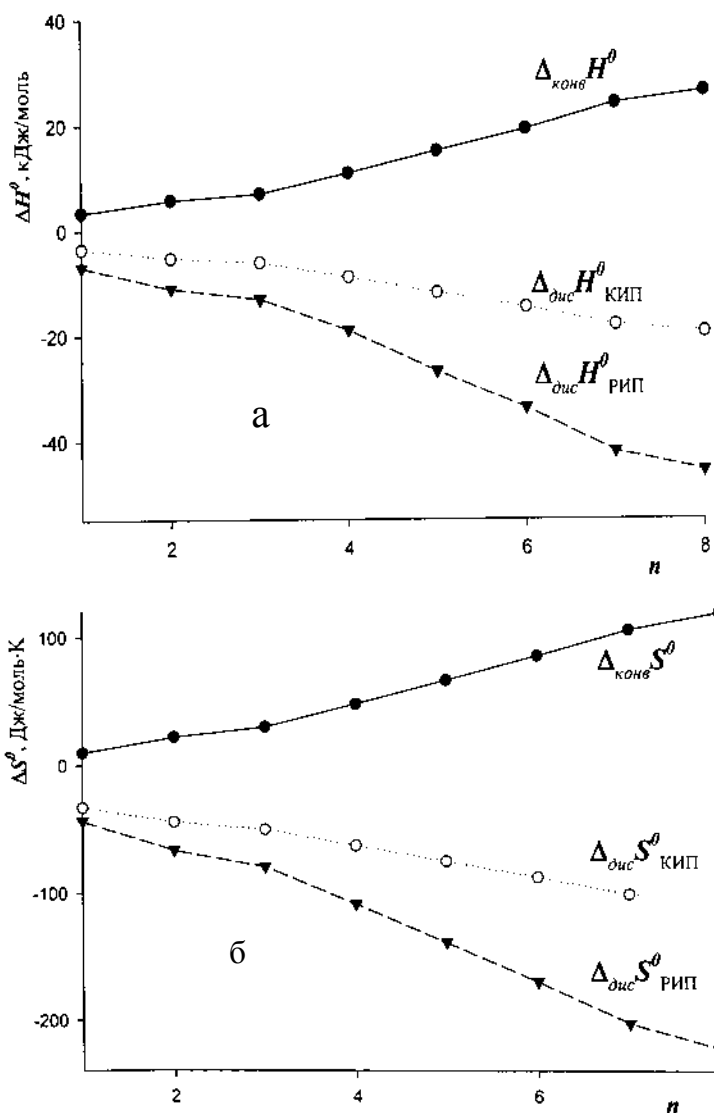
Величины $\Delta_i G^0$, рассчитанные по уравнениям (1), (3), (4) для процессов диссоциации КИП на ионы, РИП на ионы и конверсии КИП в РИП, представлены в таблице, а значения $\Delta_i H^0$ и $\Delta_i S^0$

для тех же процессов приведены на рисунке.

Из таблицы видно, что величины изменения энергии Гиббса конверсии КИП в РИП ($\Delta_{\text{конв}} G^0$) отрицательны во всех спиртах (кроме метанола) и с ростом температуры и числа атомов углерода в молекуле спирта становится более экзотермичной. В метаноле $\Delta_{\text{конв}} G^0 > 0$ и с ростом температуры уменьшается. Положительными являются и значения $\Delta_{\text{конв}} H^0$ и $\Delta_{\text{конв}} S^0$ в изученных спиртах (рисунк). При этом величины изменения энтальпии ($\Delta_{\text{конв}} H^0$) и энтропии ($\Delta_{\text{конв}} S^0$) конверсии с ростом числа атомов углерода в молекуле спирта увеличиваются. Величина и знак значений $\Delta_{\text{конв}} G^0$ в изученном интервале температур в ме-

Величины изменения энергии Гиббса процессов конверсии КИП в РИП ($\Delta_{\text{конв}} G^0$), диссоциации КИП на ионы ($\Delta_{\text{дис}} G^0_{\text{КИП}}$), диссоциации РИП на ионы ($\Delta_{\text{дис}} G^0_{\text{РИП}}$) для HCl в *n*-спиртах

<i>n</i> -Спирт	<i>T</i> , К					
	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15	328.15
$\Delta_{\text{конв}} G^0$, кДж/моль						
Метанол	0.68	0.60	0.46	0.27	0.22	0.27
Этанол	-0.42	-0.59	-0.79	-1.00	-1.25	-1.52
Пропанол	-1.13	-1.64	-1.64	-1.96	-2.31	-2.71
Бутанол	-2.15	-2.49	-2.76	-3.39	-3.98	-4.37
Пентанол	-2.86	-3.35	-3.92	-4.55	-5.26	-6.06
Гексанол	-3.88	-4.53	-5.28	-6.07	-6.93	-8.04
Гептанол	-4.51	-5.32	-6.24	-7.26	-8.38	-9.61
Октанол	-5.73	-6.67	-7.71	-8.84	-10.09	-11.46
$\Delta_{\text{дис}} G^0_{\text{КИП}}$, кДж/моль						
Метанол	5.68	5.99	6.38	6.78	7.07	7.28
Этанол	7.23	7.64	8.06	8.51	8.98	9.48
Пропанол	8.22	8.91	9.19	9.72	10.28	10.89
Бутанол	9.35	9.90	10.41	11.19	11.93	12.53
Пентанол	10.15	10.83	11.57	12.35	13.19	14.10
Гексанол	11.14	11.93	12.81	13.70	14.65	15.79
Гептанол	11.79	12.71	13.70	14.77	15.92	17.14
Октанол	12.86	13.86	14.94	16.10	17.33	18.65
$\Delta_{\text{дис}} G^0_{\text{РИП}}$, кДж/моль						
Метанол	5.01	5.39	5.90	6.51	6.85	7.01
Этанол	7.65	8.23	8.85	9.50	10.23	11.00
Пропанол	9.35	10.55	10.83	11.67	12.60	13.60
Бутанол	11.49	12.40	13.17	14.58	15.91	16.90
Пентанол	13.01	14.18	15.48	16.89	18.44	20.15
Гексанол	15.01	16.46	18.09	19.77	21.58	23.83
Гептанол	16.31	18.03	19.94	22.03	24.31	26.75
Октанол	18.59	20.53	22.65	24.94	27.42	30.11



Зависимость изменений энтальпии (а) и энтропии (б) в процессах конверсии КИП в РИП ($\Delta_{\text{конв}} H^\circ$ (а), $\Delta_{\text{конв}} S^\circ$ (б)), диссоциации КИП ($\Delta_{\text{дис}} H^\circ_{\text{КИП}}$ (а), $\Delta_{\text{дис}} S^\circ_{\text{КИП}}$ (б)) и РИП ($\Delta_{\text{дис}} H^\circ_{\text{РИП}}$ (а), $\Delta_{\text{дис}} S^\circ_{\text{РИП}}$ (б)) на ионы от числа атомов углерода (n) в молекуле спирта.

таноле определяется энтальпийной составляющей ($\Delta_{\text{конв}} H^\circ$), а в остальных спиртах — энтропийной ($-T\Delta_{\text{конв}} S^\circ$).

Самопроизвольный переход системы при конверсии КИП в РИП в спиртах (кроме метанола) обусловлен сильной координацией иона лиония $MH^+(RON_2^+)$. Сам по себе ион лиония является довольно прочным образованием протона с молекулой растворителя [4], что можно объяснить большим поляризующим действием иона H^+ на молекулу спирта и, как следствие, между ними образуется донорно-акцепторная связь. Однако про-

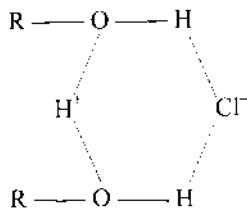
должительность жизни иона лиония $RON \cdot H^+$ в спирте очень мала, так как протон за счет туннельного перехода [5] быстро переходит от одного атома кислорода к другому в случае ориентации к нему нескольких молекул спирта. При переносе протона между молекулами спирта последние сохраняют свою индивидуальность как колебательные системы [5].

Последнее подтверждается и данными работы [6], в которой на основании *ab initio* квантово-химических расчетов было показано, что введение протона в систему, состоящую из молекул метанола, уменьшает длину водородной связи от 1.8 до 1.6 Å в образующемся протонсодержащем сольватокмплесе. Процесс сольватации протона сопровождается разрушением циклических ассоциатов и образованием цепочечных агрегатов, в которых протон сольватируется двумя и более молекулами спирта с образованием водородной связи по типу $CH_3OH \dots H^+ \dots HOCH_3$. Кроме того, под действием протона происходит и упрочнение водородной связи в сольватокмплесе. Экзотермичность процесса сольватации протона возрастает при увеличении числа молекул спирта в сольватокмплесе $(CH_3OH)_m \cdot H^+$: значение изменения энтальпии сольватации протона изменяется от -735 кДж/моль (для иона лиония $CH_3OH_2^+$) до -947 кДж/моль (для сольватокмплеса $(CH_3OH)_4 \cdot H^+$) [6]. Подобный механизм сольватации протона не исключает его эстафетного переноса.

Схематически контактную ионную пару можно представить как образование из иона лиония (алкоксония) и хлорид-иона в виде $(RON_2^+)_c \dots Cl^-$. В КИП положительный заряд иона RON_2^+ только частично нейтрализуется ионом Cl^- , что позволяет присоединиться еще одной молекуле спирта, в результате чего образуется РИП. Алкильная группа молекулы спирта будет стабилизировать структуру иона $(RON)_2 \cdot H^+$, а, следовательно, и РИП за счет положительного индуктивного эффекта алкильного радикала. Рост объема (размера) алкильной группы молекулы спирта уменьшает число ближайших соседей вокруг сольватированного протона по сравнению с водой. В случае внесферной сольватации КИП молекулы растворителя

будут находиться на значительно большем расстоянии от заряда протона, чем при внутрисферной сольватации. Внешняя сольватация КИП приводит к дисперсии заряда катиона H^+ и ослаблению кулоновского взаимодействия между ионами.

Предположительно РИП можно представить как образование из двух молекул спирта и протона, которое ориентируется к $СГ$ -иону атомами водорода:



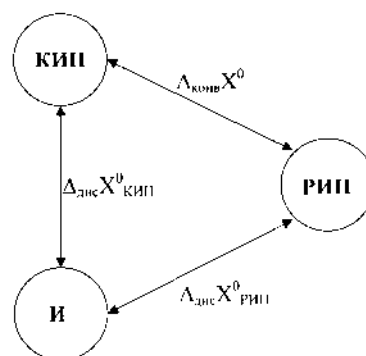
В таком образовании кислотный протон находится в водородной связи [5] между атомами кислорода двух молекул спирта, а его заряд "размазан" между ними. Наличие в РИП уже двух алкильных групп стабилизирует систему за счет роста их донорной способности. В свою очередь отрицательный заряд $СГ$ -иона индуцирует сдвиг электронов от атомов водорода и стабилизирует РИП.

Стабильность ионных пар, и в первую очередь РИП, зависит от растворителя. Влияние последнего проявляется через его диэлектрическую проницаемость (ϵ), сольватирующую способность и стерические факторы. В ряду спиртов — растворителей одной химической природы — уменьшается диэлектрическая проницаемость, растет размер алкильного радикала, что влияет на меж-ионное и ион-молекулярное взаимодействие. Падение ϵ приводит к устойчивости РИП. Рост размеров алкильного радикала, с одной стороны, затрудняет из-за стерических факторов (препятствий) сольватацию и, таким образом, как бы способствует образованию КИП. С другой стороны, между благоприятно ориентированными алкильными радикалами возможно дисперсионное взаимодействие [7]. При этом оно тем больше, чем длиннее углеводородный радикал спирта. Дисперсионное взаимодействие вносит также положительный вклад в стабилизацию РИП, что подтверждается результатами расчета. С ростом числа атомов углерода в молекуле спирта растет концентрация РИП [1].

Несмотря на сильную координацию растворителя катионом H^+ притяжение между ионами в КИП и РИП является довольно существенным для того, чтобы диссоциация HCl в n -спиртах

была незначительной. Однако энергии притяжения между ионом лиония и $СГ$ -ионом недостаточно для того, чтобы вытолкнуть вторую молекулу спирта, то есть чтобы превратить РИП в КИП. Полученные величины $\Delta_{\text{конв}}G^0$, $\Delta_{\text{конв}}H^0$, $\Delta_{\text{конв}}S^0$ (таблица, рисунок) указывают на то, что превращение КИП в РИП связано с перегруппировкой связей. Последняя не требует затраты энергии, что подтверждается положительным значением $\Delta_{\text{конв}}H^0$ во всех спиртах (рисунок, б). При этом эндотермичность $\Delta_{\text{конв}}H^0$ растет с ростом длины углеводородного радикала спирта, что соответствует росту электронно-донорных свойств алкильного радикала. Положительное значение $\Delta_{\text{конв}}S^0$ связано с увеличением подвижности молекул спирта в сольватной оболочке РИП по сравнению с сольватной оболочкой КИП. Положительное значение $\Delta_{\text{конв}}S^0$ во всех спиртах (кроме метанола) при 278.15—328.15 К обуславливает самопроизвольное протекание процесса конверсии КИП в РИП. В метаноле преобладают КИП. С ростом температуры концентрация последних незначительно падает, а концентрация РИП соответственно растет. Положительное значение $\Delta_{\text{конв}}G^0$ в метаноле (таблица) свидетельствует о том, что протекает обратный процесс превращения РИП в КИП (деконверсия). Такая аномалия в метаноле обусловлена наиболее высоким среди спиртов значением его диэлектрической проницаемости и малым размером алкильного радикала.

Для объяснения знака термодинамических величин процесса конверсии ($\Delta_{\text{конв}}G^0$, $\Delta_{\text{конв}}H^0$, $\Delta_{\text{конв}}S^0$) представим схему диссоциации КИП и РИП на ионы в виде термодинамического цикла:



Как следует из схемы

$$\Delta_{\text{конв}}X^0 = \Delta_{\text{дис}}X^0_{\text{КИП}} - \Delta_{\text{дис}}X^0_{\text{РИП}}, \quad (5)$$

где X — термодинамическая характеристика процесса. Из рисунка следует, что значения $\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{КИП}}$

$\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{РИП}}$, $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{КИП}}$ и $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{РИП}}$ отрицательны во всех спиртах. При этом выполняются неравенства:

$$|\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{КИП}}| < |\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{РИП}}|; \quad (6)$$

$$|\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{КИП}}| < |\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{РИП}}|. \quad (7)$$

Неравенство (6) показывает, что процесс диссоциации РИП на ионы является более экзотермичным по сравнению с диссоциацией на ионы КИП. С учетом неравенств (6) и (7) из уравнения (5) следует, что величины $\Delta_{\text{конв}}H^0_0$ и $\Delta_{\text{конв}}S^0_0$ для HCl в *n*-спиртах будут положительными. Более высокая экзотермичность процесса диссоциации РИП на ионы по сравнению с КИП связана с тем, что в последнем случае требуется большая затрата энергии на разрыв связи между ионами в ионной паре. С другой стороны, большая экзотермичность (рисунок, а) при диссоциации РИП по сравнению с диссоциацией КИП свидетельствует о том, что РИП является менее рыхлым (более упорядоченным) образованием, так как при диссоциации оба сорта ионных пар переходят в одно и то же по упорядоченности состояние. О большем упорядочении РИП по сравнению с КИП для HCl в ряду *n*-спиртов свидетельствует и изменение относительно друг друга величин $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{КИП}}$ и $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{РИП}}$ (рисунок, б).

Отрицательный знак величин $\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{КИП}}$ и $\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{РИП}}$ указывает на взаимодействие с молекулами растворителя как КИП, так и РИП. В ряду *n*-спиртов от метанола до октанола экзотермичность этих величин растет (рисунок, а). С ростом числа атомов углерода в молекуле спирта увеличивается число мономерных молекул [8], что способствует сольватации и, соответственно, диссоциации. Однако последний процесс лимитируется еще и диэлектрической проницаемостью, которая в ряду *n*-спиртов падает, что способствует устойчивости ионных пар. Более отрицательное значение $\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{РИП}}$ по сравнению с $\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{КИП}}$ соответствует большему энергетическому эффекту при диссоциации РИП, что является закономерным, так как внедрение второй молекулы спирта в ионную пару требует некоторой затраты энергии (для разделения ионов). Поскольку при диссоциации КИП и РИП образуется одно и то же ионное состояние, эта часть энергии высвобождается при диссоциации.

Отрицательное значение $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{КИП}}$ и $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{РИП}}$

(рисунок, б) соответствуют уменьшению подвижности молекул растворителя в сольватных оболочках ионов. Увеличение экзотермичности $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{РИП}}$ по сравнению с $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{КИП}}$ указывает на то, что КИП являются менее упорядоченными образованиями по сравнению с РИП. Как выше отмечалось, упорядочению РИП способствует алкильная группа молекулы спирта, отрицательный сферический заряд Cl⁻-иона и диэлектрическая проницаемость растворителя.

РЕЗЮМЕ. Проведено розрахунок термодинамічних характеристик (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) стадій конверсії контактних йонних пар (КИП) у розділені розчинником йонні пари (РИП), дисоціації КИП та РИП на йони багатостадійного процесу йонізації HCl у *n*-спиртах від метилового до октилового при 278.15—328.15 K із даних про константи рівноваги. Розглянуто вплив природи розчинника, йонів електроліту та температури на вказані характеристики.

SUMMARY. Calculations of thermodynamic characteristics (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) for ionization and conversion process were performed on the base of equilibrium constants data. Calculations were done for every stage of CIP—SSIP conversion (contact ionic pairs to solvent separated ionic pairs), CIP and SSIP dissociation HCl multi-staged ionization process in normal alcohols from methanol to octanol at 278.15—328.15 K. Influence of the solvent nature, electrolyte ions and temperatures on the mentioned characteristics was considered.

1. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 2. -С. 84—89.
2. Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П., Гуцин О.Э. // Информац. технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье: Сб. научн. тр. ХГПУ. -Харьков: Харьк. гос. политехн. ун-т., 1998. -Вып. 6. -С. 16—20.
3. Булавин В.И., В'юнник І.М., Берегова Н.П. // Вісн. Львівськ. ун-ту. Сер. хім. -2002. -Вип. 42. -Ч. 1. -С. 52—55.
4. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1976.
5. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. -М.: Мир, 1972.
6. Булавин В.И., Волобуев М.Н., Адамович Л., Крамаренко А.В. // Вісн. Харьк. ун-ту. Сер. хім. -2005. -Вип. 12(35). -С. 72—75.
7. Голик А.З., Адаменко И.И. // Укр. физ. журн. -1965. -10, № 5. -С. 558—562.
8. Дуров В.А., Усачева Т.М. // Журн. физ. химии. -1982. -56, вып. 3. -С. 648—652.

О.В. Вяткина, Е.Д. Першина, К.А. Каздобин

ПРИРОДА КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Изучено влияние кислотности среды, размера частиц и примесных обменных катионов Fe^{3+} монтмориллонита на его кислотно-основные и каталитические свойства в водных растворах. Экспериментально доказано влияние гидролитических процессов на количество гидроксидных групп в составе минерала, усиливающих адсорбционные свойства и создающие возможность окислительно-деструктивного катализа. Обнаружена зависимость ионообменной емкости монтмориллонита от степени его дисперсности. Установлена связь присутствия примесных обменных катионов Fe^{3+} в структуре минерала с его каталитическими свойствами.

При исследовании физико-химических свойств монтмориллонитов достаточно долгое время внимание уделялось, в основном, изучению их ионообменных и адсорбционных свойств. При этом каталитические свойства этих материалов, особенно в окислительно-восстановительных реакциях, как правило, не рассматривались. Особенно химического состава и слоистой структуры монтмориллонита — а именно: наличие в структуре Бренстедовских кислотных центров [1], примесных и обменных катионов металлов переменной валентности, аморфной фазы и ионообменных свойств — должны обуславливать его высокую активность в реакциях кислотно-основного и окислительно-деструктивного катализа, которые лежат в основе естественных механизмов самоочищения природных вод. Их изучение в настоящее время является одним из приоритетных направлений исследований [2], что обуславливает актуальность данной работы.

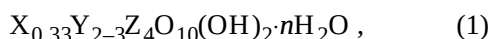
Кроме того, катализ на монтмориллонитах имеет особенности, связанные с влиянием аморфной фазы, формирующейся в виде водных суспензий и участвующей в реакциях ионного обмена. При этом в водных суспензиях для монтмориллонита возможно появление экстра- и (или) интрамицеллярной структуры [3]. Мицеллы монтмориллонита представляют собой частицы коллоидальной величины, имеющие двойной электрический слой Гельмгольца и мозаичную поверхность [4, 5], элементы которой частично отвечают за способность к обмену катионами, а частично — реакционно-способными анионами. Поэтому, как и большинство сорбционных комплексов мицеллярного типа, монтмориллонит является амфотерным адсорбентом. Кроме того, адсорбенты, характеризующиеся интрамицеллярной структурой, кроме описанных свойств, могут иметь гомео- или гетерокапиллярную природу [3, 4, 6], что может резко повышать адсорбцион-

ную емкость. Подобное изменение физико-химических свойств в водной среде, несомненно, должно оказывать влияние на каталитические и солевые эффекты в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в приповерхностных областях монтмориллонита.

Известно, что способность монтмориллонита к катионному обмену составляет обычно 0.8—1.0 мг-экв/г [6—8]. Иногда измеренная емкость катионного обмена превышает ожидаемую величину, рассчитанную по дефициту заряда в пределах монтмориллонитовых слоев. По данным различных авторов, частично это может быть связано с наличием ненасыщенных валентностей на краях чешуек, а также с более сложным механизмом адсорбции по сравнению с ионообменными реакциями [3, 7, 9]. С другой стороны, согласно работам Чухрова, Дерягина и др. [5, 7, 10], значительная часть обменных катионов располагается не в межслоевом пространстве, а на внешней поверхности кристаллитов. Причиной противоречий может служить также некорректное использование аналитических методов при определении емкости катионного обмена, которое приводит к занижению результатов. Подобное занижение может быть связано собственно со структурой монтмориллонита, особенности которой подробно рассмотрены в [3, 11, 12]. Кроме того, катионообменная емкость связана с размерами частиц минерала [7] и с природой обменного катиона [1, 12]. Обменные катионы в составе минерала участвуют в гидролитических процессах, внося свой вклад в общую кислотность монтмориллонита, и могут выступать катализаторами некоторых окислительных процессов, в частности окисления с участием перекиси водорода [1, 3, 5, 10]. Кинетика распада H_2O_2 pH-зависима и существенно ускоряется в щелочной среде. Поэтому наибольший интерес представляло изучение основных свойств минерала.

Целью данной работы было выявление в структуре исследуемого минерала легко обменивающихся в водной среде катионов металлов переменной валентности, катализирующих распад H_2O_2 , а также изучение влияния среды, размера частиц и примесных обменных катионов Fe^{3+} монтмориллонита, как естественного компонента природных водных систем, на его кислотно-основные и каталитические свойства.

Исследован кальциевый бентонит, залегающий в приповерхностной части и на поверхности Кудринского туфогенно-осадочного месторождения (Бахчисарайский район АР Крым), имеющий следующий минеральный состав: монтмориллонит — 80–85 %, каолинит — 10–15 %, примеси (слюды, кварц) — 5–10 % (наличие примесей подтверждено данными рентгенофазового анализа). Данный бентонит входит в группу монтмориллонита, состав которого приближенно отвечает формуле:



где X — взаимозамещаемые ионы, которыми могут быть Ca/2, Li, Na; Y = Al, Cr, Mg, Ni, Zn, Fe; Z = Al, Si [7, 8, 9, 11].

В табл. 1 представлены экспериментальные данные о химическом составе минерала; они хорошо согласуются с данными анализа крымского бентонита, проведенного различными авторами [7, 11]. Кроме того, результаты ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа находятся в соответствии с литературными данными, приведенными для кальциевых монтмориллонитовых глин [4, 7—13].

Спектрофотометрический анализ водной суспензии монтмориллонита, проведенный нами по методике [14], обнаружил присутствие в значительном количестве ионов Fe^{3+} ($C_{\text{ион}} > 10^{-6}$ моль/л)

Т а б л и ц а 1

Состав исследуемой бентонитовой глины

Компонент	Содержание, %
SiO_2	49.5—51.0
Al_2O_3	15.2—16.3
MgO	3.8—4.0
Fe_2O_3	2.4—2.8
CaO	2.0—3.2
$Na_2O + K_2O$	0.3—0.5
H_2O	21.3—24.0
CO_2	0.3—0.6

в дисперсионной среде.

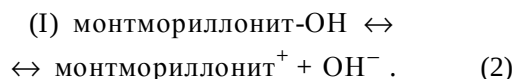
Фракционный состав монтмориллонита определяли методом просеивания. В результате были выделены две фракции: первая — с размерами частиц 1–3 мм, вторая — 3–5 мм.

Потенциометрическое титрование 5 %-й водной суспензии монтмориллонита проводили в объеме 50 мл со стеклянным электродом на универсальном иономере ЭВ-76. В качестве титрантов использовали водные растворы: 0.4, 0.05, 0.01 N HCl, а также 0.005 N NaOH. 1 N водный раствор NaCl применяли как индифферентный электролит, что обеспечивало равную ионную силу среды титруемых суспензий. В процессе потенциометрического титрования pH измеряли через 3–4 мин после добавления порции титранта. Значение pH и количество поглощенных кислот и оснований в точках эквивалентности определяли построением дифференциальных кривых титрования по методу Грана [14].

При определении основных свойств монтмориллонита титрование 5 %-х суспензий, полученных из различных фракций Fe^{3+} -содержащего минерала, изначально проводили 0.05 N HCl. На полученных кривых обнаруживались нечеткие скачки при V_{HCl} 0.5—2 мл и $V_{HCl} > 10$ мл, разделенных буферной областью. Это позволило предположить нейтрализацию свободных поверхностных OH-групп в области первого перегиба и то, что дальнейшее расходование титранта связано с протеканием гидролитических процессов в структуре минерала наряду с реакцией нейтрализации.

Увеличение концентрации кислоты позволило получить более четкие точки перегиба. Титрования проводили с 0.01 N HCl — первая точка, 0.4 N HCl — вторая точка. Результаты измерений представлены на рис. 1.

Как видно из рисунка, форма всех кривых сходна с кривыми титрования слабых одноосновных оснований. Практически на всех кривых имеется резкое начальное падение, которое может быть связано с уменьшением степени диссоциации основных центров слабого основания на начальном этапе титрования. Это происходит в результате смещения равновесия (2) из-за резкого увеличения концентрации катионов основания (Cl-монтмориллонит):



Следует отметить, что значения pH точек эквивалентности на рис. 1, а у кривых 1 и 2 лежат

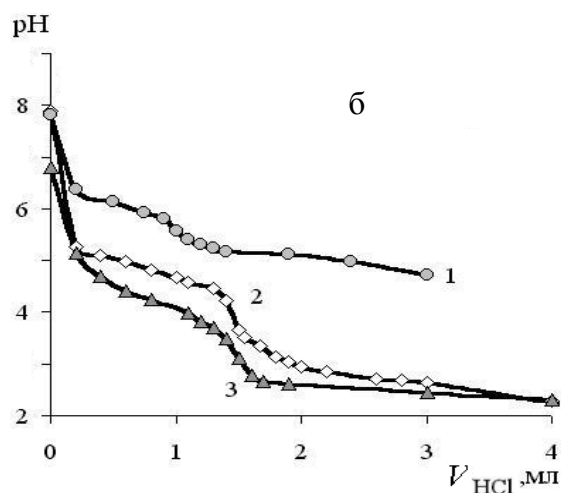
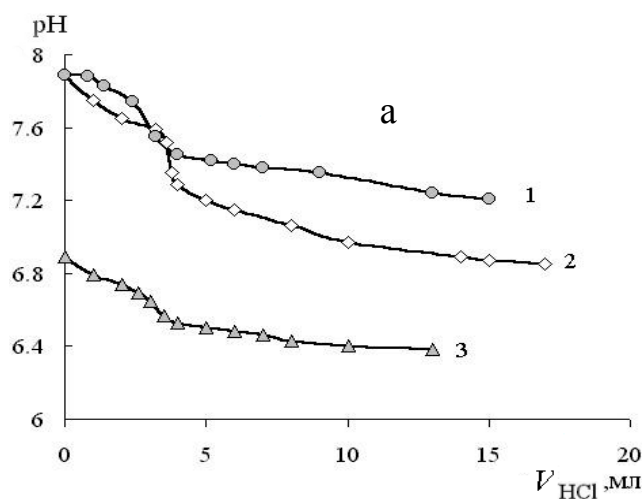
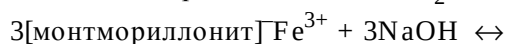


Рис. 1. Кривая потенциметрического титрования 5 %-й водной суспензии $\text{Fe}_n\text{O}_m(\text{OH})_p$ -монтмориллонита 0.01 N HCl (а) и 0.04 N HCl (б). Фракции, мм: 1 — 1÷3; 2 — 3÷5; 3 — 3÷5 в присутствии 1 N NaCl.

в слабощелочной области, подтверждая предположение о том, что в данной области нейтрализуются только открытые (поверхностные) основные центры. При этом повышение ионной силы в титруемой суспензии, создаваемой индифферентным электролитом, приводит к снижению pH системы (рис. 1, а, кривая 3).

Нахождение точек эквивалентности в кислой области указывает на протекание в структуре монтмориллонита не только нейтрализационных, но и гидролитических процессов (рис. 1, б). Поэтому определение кислотности глины являлось необходимым этапом исследований. Кислотность монтмориллонита определяли при титровании суспензий 0.005 N NaOH. Результаты представлены на рис. 2 и 3.

Кривые на рис. 2 имеют резкий начальный подъем и форму, характерную для кривых титрования слабой кислоты сильным основанием [15], pH точек эквивалентности у обеих кривых лежат в щелочной области. Это, во-первых, свидетельствует о том, что кислотные свойства монтмориллонита гораздо слабее основных. Во-вторых, в системах протекает гидролиз с участием сильного основания, что не противоречит работам Дерягина и др. [7, 10]. На основании полученных результатов предложены следующие схемы возможных реакций нейтрализации:



Существенно, что кривая титрования суспензии, содержащей NaCl, раствором щелочи, отличается от кривой, соответствующей водной суспензии аналогичной фракции монтмориллонита, но весьма сходна с кривой титрования $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора хлорида железа (III) 0.005 N NaOH (рис. 2, 3). Очевидно, в этом случае основание взаимодействует уже не с поверхностью дисперсной фазы, а с ионами Fe^{3+} , находящимися в растворе, в результате обмена с ионами Na^+ :



Изучение влияния фракционного состава минерала на его кислотность легло в основу оценки

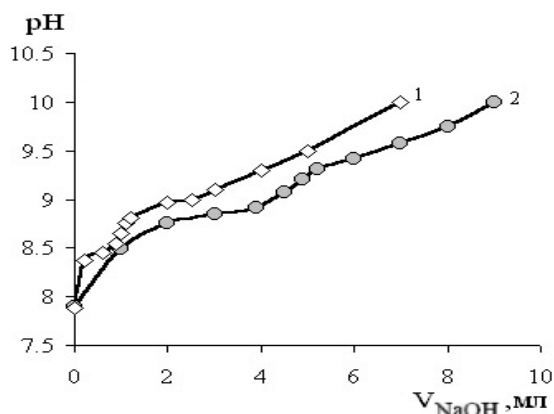


Рис. 2. Кривая титрования 5 %-й водной суспензии $\text{Fe}_n\text{O}_m(\text{OH})_p$ -монтмориллонита 0.005 N NaOH. Фракции, мм: 1 — 1÷3; 2 — 3÷5.

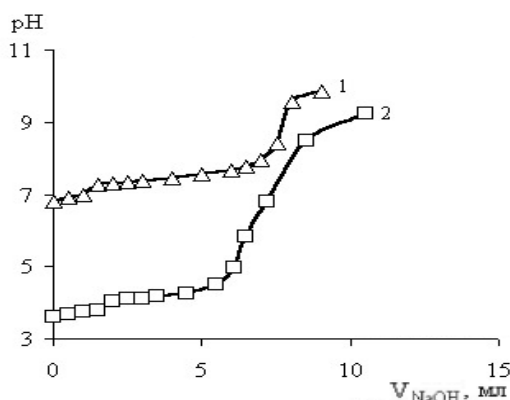


Рис. 3. Кривые титрования 5 %-й суспензии $\text{Fe}_n\text{O}_m(\text{OH})_p$ -монтмориллонита раствором 0.005 N NaOH в 1 N NaCl: 1 — монтмориллонит фракции 3÷5 мм; 2 — раствор FeCl_3 , $[\text{Fe}^{3+}] = 4 \cdot 10^{-4}$ M.

обменной емкости исследуемого минерала. При титровании водных суспензий, приготовленных из разных фракций монтмориллонита, получены различные значения обменной емкости как в случае HCl, так и NaOH (табл. 2). Различие может быть связано с тем, что реакция нейтрализации протекает на поверхности частиц дисперсной фазы и определяется количеством элементарных структурных пакетов монтмориллонита [3, 5, 7]. Таким образом, можно ожидать снижения емкости обмена, особенно в щелочном диапазоне, с уменьшением диаметра частиц дисперсной фазы, что и подтверждается экспериментальными данными.

Однако при этом для фракции монтмориллонита с диаметром частиц 1—3 мм, обладающей более развитой поверхностью, характерна большая обменная емкость в присутствии 0.01 N HCl, что может быть обусловлено большим количеством свободных поверхностных OH-групп и находится в соответствии с результатами титрований. В то же время объем, затраченный на титрование суспензий 0.4 N HCl, для фракции 3—5

мм в 2.5 раза больше, чем для более мелкой фракции, что подтверждает предположение о росте вклада гидролитических процессов, ведущих к структурным изменениям, с увеличением размеров частиц дисперсной фазы в исследованных системах. Аналогичная картина наблюдается и в случае титрования систем щелочью (рис. 2).

Присутствие индифферентного электролита в среде суспензий практически не влияет на емкость обмена, обусловленную основностью монтмориллонита. Однако анализ кривых на рис. 3 показывает незначительное повышение кислотной обменной емкости в присутствии NaCl по сравнению с водными суспензиями минерала. Это, возможно, связано с тем, что в данной системе происходит более полный выход слабосвязанных катионов Fe^{3+} в раствор в результате обменной реакции (5), тем более что избыток ионов Na^+ создается в системе еще до начала титрования.

Таким образом, изменение кислотно-основных свойств монтмориллонита в водных растворах электролитов влияет на гидролитические процессы, которые повышают концентрацию гидроксидных групп на поверхности минерала. Это, в свою очередь, должно способствовать усилению адсорбционных свойств по отношению к веществам различной природы. Кроме того, обнаруженное влияние степени дисперсности монтмориллонита на количество поверхностных OH-групп в свою очередь сказывается на обменной емкости минерала. Наличие слабосвязанных примесных катионов Fe^{3+} в составе глины, которые могут проявлять обменную активность, также повышает кислотную ионообменную емкость вследствие выхода этих катионов с поверхности. Обнаруженное снижение кислотности среды и усиление гидролитических процессов с увеличением дисперсности монтмориллонита позволяют сделать вывод о постепенном изменении физико-химических свойств минерала. Подкисление приводит к появлению интермицеллярной среды,

которая может влиять на скорость окислительно-восстановительных реакций за счет изменения состава бинарного электролита и "клеточного эффекта" [16] в реакциях распада H_2O_2 , лежащего в основе окислительно-деструктивных превращений [2].

Для подтверждения этого проведено эксперимент по сравнению скорости распада H_2O_2 на чистом и железосодержащем бентоните

Т а б л и ц а 2

Влияние размера частиц, природы обменного катиона и индифферентного электролита на обменную емкость $\text{Fe}_n\text{O}_m(\text{OH})_p$ -монтмориллонита

Fe-монтмориллонит, фракция, мм	Емкость обмена, моль/г		
	0.4 N HCl	0.01 N HCl	0.005 N NaOH
3—5	0.278 ± 0.0031	0.0136 ± 0.0002	0.0098 ± 0.0002
3—5 в 1 N NaCl	0.263 ± 0.0033	0.0130 ± 0.0022	0.0150 ± 0.0024
1—3	0.182 ± 0.0023	0.0155 ± 0.0018	0.0032 ± 0.0001

Т а б л и ц а 3

Кинетические параметры процессов разложения H_2O_2 в водных растворах в присутствии очищенного от обменных катионов и природного монтмориллонита

Монтмориллонит	$C(H_2O_2)$, моль/л	Масса бентонита, г	Константа скорости K , мин ⁻¹	Средняя скорость V , мл/мин	$pH_{нач}$	$pH_{кон}$
Содержащий Fe^{3+}	$1 \cdot 10^{-2}$	2	$1.81 \cdot 10^{-3}$	$4.90 \cdot 10^{-2}$	4.8	9.3
Очищенный	$1 \cdot 10^{-2}$	2	$7.05 \cdot 10^{-4}$	$7.27 \cdot 10^{-4}$	5.0	3.1

(табл. 3). Анализ кинетических данных показал, что скорость распада H_2O_2 в системе с бентонитом, содержащим слабосвязанные обменные катионы Fe^{3+} , существенно выше, чем в системе, не содержащей ионов железа. Экспериментально установлено, что скорость распада H_2O_2 в присутствии исследуемого бентонита намного выше (более 2 порядков) скорости разложения в системе, содержащей прочносвязанные ионы железа в каркасе и носит каталитический характер (табл. 3). Таким образом, присутствие ионов Fe^{3+} ускоряет реакцию, однако при этом наличие катионов Fe^{3+} в суспензии инициирует сопряженный процесс выхода OH -ионов, что приводит к смене состава электролита.

Для подтверждения данного факта проведен эксперимент по разложению H_2O_2 на бентоните различного фракционного состава, который подтвердил влияние примесных обменных ионов железа на выход OH -ионов с поверхности монтмо-

риллонита. С уменьшением размера фракции гидролиз ускоряется, что приводит к значительному снижению pH , а следовательно, количества ионов гидроксила (рис. 5).

При этом важно, что отсутствие ионов железа в составе бентонита приводит к большему подкислению среды в реакциях распада перекиси водорода.

Если учесть, что молекула H_2O_2 стабильна в кислотах, подкисление должно приводить к снижению скорости распада H_2O_2 , что подтверждено экспериментальными данными.

Таким образом, на кислотно-основные и каталитические свойства монтмориллонита в реакциях с участием H_2O_2 в водных средах оказывают влияние не только структура и обменная емкость минерала, но и природа примесного обменного катиона, формирующего состав и свойства его поверхностной и приповерхностной областей.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив кислотності середовища, розміру часток і примісних обмінних катіонів Fe^{3+} монтмориллоніту на його кислотно-основні і каталітичні властивості у водних розчинах. Експериментально доведено вплив гідролітичних процесів на кількість гідроксидних груп у складі мінералу, що підсилюють адсорбційні властивості та створюють можливість окисно-деструктивного каталізу. Виявлено залежність йонообмінної ємності монтмориллоніту від ступеня його дисперсності. Встановлено зв'язок присутності примісних обмінних катіонів Fe^{3+} у структурі мінералу з його каталітичними властивостями.

SUMMARY. The effect of solution acidity, particle size and impurity exchange Fe^{3+} cations of montmorillonite on its acid-base and catalytic properties in water solutions is investigated. The effect of hydrolytic processes on the amount of hydroxide groups in the composition of the mineral, reinforcing the adsorption properties and creating an opportunity of the oxidative-destructive catalysis is experimentally proved. Dependence of ion-exchange capacity of the montmorillonite on extent of its dispersity is found. The connection of presence of impurity exchange Fe^{3+} cations in the structure of the mineral with its catalytic properties are established.

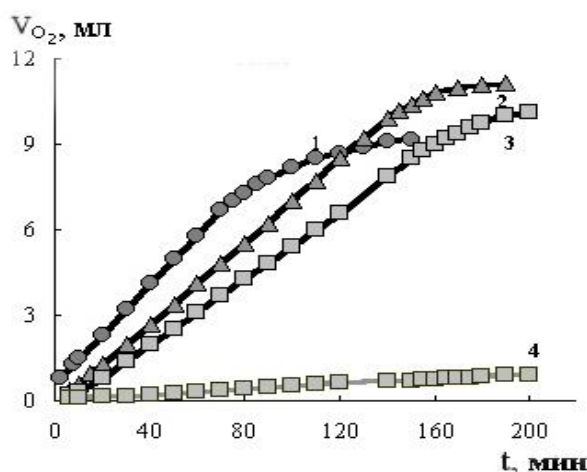


Рис. 5. Кинетические кривые разложения H_2O_2 в присутствии различных фракций бентонита: 1 — $d(1-5)$ мм, $pH_{нач}$ 3.95, $pH_{кон}$ 9.35; 2 — $d < 0.5$ мм, $pH_{нач}$ 3.95, $pH_{кон}$ 8.3; 3 — $d(0.5-1)$ мм, $pH_{нач}$ 4.0, $pH_{кон}$ 8.8; 4 — без бентонита. ($[H_2O_2] = 0.03$ М; $V = 0.05$ л; $M_{БЕНТ} = 5$ г).

1. Ускова Е.Т., Васильев Н.Г., Усков И.А. // Коллоидн. журн. -1968. -30, № 1. -С. 159—164.
2. Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 3. -С. 219—246.

3. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -С. 46—308.
4. Бехтин А.Г. Минералогия. -М.: Гос. изд-во геологич. литературы. -1950. -С. 865—871.
5. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. -М.: Наука, 1987.
6. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -К.: Наука, 1981.
7. Минералы: справочник. -М.: Наука, 1981. -Т. IV. -вып. 2. -С. 7—38.
8. Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минералогия. -М.: Мир, 1987.
9. Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии. -М.: Недра, 1989. -С. 239—252.
10. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцев Н.А. Микро-структура глинистых пород. -М.: Недра, 1989.
11. Ферсман А.Е. Очерки по минералогии и геохимии. -М.: Наука, 1977.
12. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -К.: Наук. думка, 1975.
13. Тарасевич Ю.И., Радул Н.М., Овчаренко Ф.Д. // Коллоидн. журн. -1968. -30, № 1. -С. 137—143.
14. Апов Н.В., Барбалат Ю.А., Гармаш А.В. и др. Основы аналитической химии. -Кн. 2: Методы химического анализа. -М.: Высш. шк., 2002.
15. Васильев Н.Г., Ускова Е.Т. // Коллоидн. журн. -1972. -34, № 2. -С. 176—179.
16. Белик В.В., Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия. -С.-Пб.: Академия, 2005.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
Симферополь

Поступила 24.01.2005

УДК 541.128.13

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецкий, О.О. Мацьків, І.Д. Іваськів

ОКИСНЮВАЛЬНИЙ АМОНОЛІЗ ПРОПІЛЕНУ НА ОКСИДНОМУ Fe–Te–Mo КАТАЛІЗАТОРІ, ПРОМОТОВАНОМУ ОКСИДАМИ НАТРІЮ ТА КАЛІЮ

Досліджено реакцію окиснювального амонілізу пропілену на Fe:Te:Mo (1:0.85:1) оксидному каталізаторі, промотованому оксидами Na та K, та її кінетичні закономірності на натрійвмісному контакті (Na:Mo=0.1). Встановлено вплив температури і часу контакту на конверсію олефіну та селективність за акролеїном і акрилонітрилом, а також вплив концентрації вихідних речовин на швидкість утворення продуктів. Запропоновано кінетичні рівняння, які задовільно описують залежність швидкості реакції від концентрації, розраховано константи рівнянь та визначено енергію активації реакцій утворення продуктів.

Відомо [1], що перспективним методом одержання ненасичених нітрilів — акрилонітрилу (АН) та метакрилонітрилу (МАН) — є окиснювальний амонілиз (ОАМ), відповідно, пропілену або ізобутилену. Багато робіт присвячено вибору каталізаторів та теоретичним дослідженням цих процесів. Першим промисловим каталізатором, запропонованим для ОАМ пропілену, був оксидний Ві–Мо–О_x контакт з добавкою Р₂О₅ [1], який використовується в промисловості в процесах парціального окиснення олефінів до ненасичених альдегідів, зокрема пропілену до акролеїну. Його каталітичні властивості в названих процесах були значно покращені добавкою інших оксидів, наприклад заліза або телуру. Ефективними каталізаторами реакції ОАМ наведених вище олефінів є також складні Мо- або Sb-вмісні каталітичні системи з домішками різних промоторів та мо-

дифікаторів [2, 3]. Ці каталітичні системи ефективні як в процесах ОАМ, так і парціального окиснення пропілену або ізобутилену. Fe:Te:Mo (1:0.85:1) оксидний каталізатор також є ефективним в реакціях парціального окиснення олефінів [4], а також в реакції ОАМ ізобутилену [5]. Промотування цього каталізатора невеликими домішками лужних елементів, особливо Na або K, значно покращують його каталітичні властивості в цих процесах. На нашу думку, доцільно вивчити каталітичні властивості промотованих Na та K каталізаторів в реакції ОАМ пропілену та кінетичні закономірності цього процесу на кращому каталізаторі, що і є метою нашої роботи.

У роботі використовували проточний диференціальний реактор повного змішування [6] з імпульсною подачею реакційної суміші. Методика приготування Fe–Te–Mo–O каталізатора і хрома-

© В.М. Жизневський, В.В. Гуменецкий, О.О. Мацьків, І.Д. Іваськів, 2006

тографічного аналізу продуктів реакції наведено в роботі [7]. Кінетичні закономірності реакції ОАМ пропілену на Fe–Te–Mo–O каталізаторі, промотованому Na, вивчали в диференціальному реакторі Корнейчука [8]. Границі зміни концентрації реагентів і продуктів реакції наведені в табл. 1.

У роботі [5] встановлено, що промотування Fe–Te–Mo–O каталізатора невеликими домішками лужних або лужно-земельних елементів значно покращують його каталітичні властивості в реакції ОАМ ізобутилену. Нами було припущено, що каталізатори, промотовані лужними елементами, які найбільш ефективні в реакції ОАМ ізобутилену (відношення Na:Mo=0.1 та K:Mo=0.1), будуть кращими в реакції ОАМ пропілену, вони і були використані в наших дослідженнях.

Результати досліджень впливу температури і часу контакту на поданому вище складі каталізаторів, промотованих Na і K, в реакції ОАМ пропілену наведені на рисунку, а результати кінетичних досліджень цього процесу на кращому за виходом АН каталізаторі, промотованому Na, — в табл. 1.

З наведених на рисунку результатів досліджень видно, що каталізатор, промотований Na, є дещо більш активним і селективним за АН у

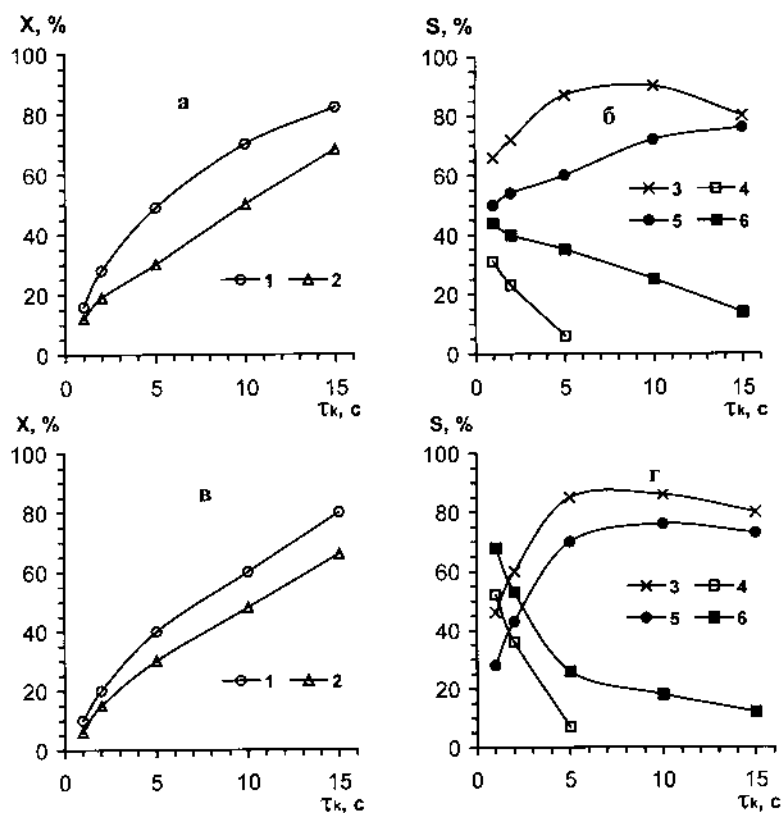
порівнянні з калійвмісним контактом. Так, при 673 К і $\tau_k=15$ с конверсія пропілену на першому із названих каталізаторів складає 83 %, а на другому — 80 %. Максимальна селективність за АН на промотованому Na контакт становить 90 %, а на калійвмісному — 86 %. Та ці розбіжності є незначними і знаходяться в межах похибки експерименту. Крім того, варто відзначити, що досліджені каталізатори є значно менш активними в реакції ОАМ пропілену в порівнянні з цією ж реакцією перетворення ізобутилену. Так, у випадку окиснення ізобутилену, з концентрацією олефіну і кисню такою ж, що і при ОАМ пропілену, відбувається практично повна конверсія ізобутилену (99 %) на каталізаторі, промотованому калієм, при 643 К і $\tau_k=2.4$ с [5]. При окисненні пропілену на каталізаторі аналогічного складу, при 643 К і часі контакту у два рази тривалішому (5 с), конверсія олефіну досягає 30 % (рисунк, в, з). Необхідно також відзначити, що для процесу ОАМ ізобутилену кращим за виходом МАН був каталізатор, промотований калієм [5], у порівнянні з натрійвмісним.

Із рисунку видно, що з підвищенням температури селективність за АН на обох каталізаторах підвищується. Зростає вона також і зі збільшенням часу контакту до 10 с за рахунок перетворення акролеїну в АН. Ми припускаємо, що

Т а б л и ц я 1

Кінетика окиснювального амонілізу пропілену на Fe–Te–Mo–O_x каталізаторі, промотованому Na (Na:Mo=0.1) (T=653 К, $m_k=2$ г, $V_{imp}=1$ см³, $V_n=0.83$ см³/с, питома поверхня $K_T=1.9$ м²/г)

Стаціонарні концентрації $C_i \cdot 10^3$, моль/дм ³						$W \cdot 10^8$, моль/м ²			$X_{C_3H_6}$	$S_{Акp}$	$S_{АН}$
O ₂	C ₃ H ₆	NH ₃	Акролеїн	АН	CO ₂	Акролеїн	АН	CO ₂		%	
12.70	8.00	1.60	0.66	0.43	0.14	5.70	5.10	1.70	12	58	38
12.70	8.00	4.00	0.40	0.66	0.14	4.60	7.80	1.70	12	36	59
12.80	8.10	8.50	0.16	0.74	0.16	1.90	8.80	1.90	10	17	77
12.80	8.20	12.90	0.08	0.81	0.16	1.00	9.60	1.90	10	9	85
12.90	8.30	22.00	0.03	0.85	0.13	0.40	10.00	1.50	10	3	92
12.70	21.20	6.80	0.44	1.40	0.28	5.30	17.00	3.30	8	22	73
12.70	12.70	8.20	0.22	1.04	0.19	2.60	12.50	2.30	9	16	79
12.70	8.00	8.40	0.13	0.78	0.13	1.60	9.30	1.60	10	14	81
12.70	4.00	8.70	0.05	0.40	0.08	0.60	4.80	0.90	11	10	84
12.70	2.00	8.80	0.03	0.22	0.05	0.40	2.60	0.60	12	12	81
25.20	8.00	8.00	0.18	0.79	0.24	2.10	9.40	2.90	12	17	75
16.70	8.00	8.00	0.17	0.78	0.17	2.00	9.20	2.00	11	17	77
8.50	8.00	8.00	0.17	0.78	0.09	2.00	9.20	1.10	10	17	78
4.00	8.00	8.00	0.17	0.79	0.05	2.00	9.40	0.60	10	17	81
1.60	8.00	8.00	0.17	0.79	0.03	2.00	9.40	0.30	10	17	82



Вплив температури і часу контакту на конверсію (X) олефіну (1, 2) та селективність (S) за акролеїном (4, 6) та акрилонітрилом (3, 5) відповідно при 673 і 643 K на каталізаторі, промотованому Na ($\text{Na}/\text{Mo} = 0.1$) (а, б) та K ($\text{K}/\text{Mo} = 0.1$) (в, г). Проточна установка — диференціальний реактор повного змішування з імпульсною подачею реакційної суміші складу (% мол.): пропілен — 2, O_2 — 5, NH_3 — 3, решта — до 100 % He. $V_{\text{имп}} = 6.2 \text{ см}^3$, $W_{\text{об}} = 0.62 \text{ с}^{-1}$.

АН може утворюватися як із пропілену через π -алільний радикал, так і з акролеїну при їх взаємодії з NH_3 . Утворення АН з акролеїну в присутності NH_3 було підтверджено додатковими дослідженнями в умовах, однакових з умовами процесу ОАМ пропілену. Мінімальна концентрація альдегіду спостерігається при максимальній селективності за АН. Із зростанням $\tau_k > 10 \text{ с}$ відбувається перетворення АН у продукти глибокого окиснення.

Максимальний вихід АН на обох каталізаторах отримано при 673 K і $\tau_k = 15 \text{ с}$ (на каталізаторі, промотованому натрієм, вихід становить 68.9 %), а максимальна селективність за АН спостерігається при 673 K і $\tau_k = 10 \text{ с}$. Оскільки селективність при $\tau_k = 10 \text{ с}$ зростає з підвищенням температури, було досліджено процес на каталізаторі, промотованому натрієм, при 703 K і $\tau_k = 10 \text{ с}$. Із чотирьох дослідів середнє значення складає $X =$

$= 95 \%$, $S_{\text{АН}} = 82 \%$, вихід АН = 77.9 %, $\text{CO} + \text{CO}_2 = 18 \%$. Видно, що при вказаних вище умовах вихід АН є більшим, ніж при 673 K і $\tau_k = 15 \text{ с}$. На каталізаторі, промотованому калієм, вихід продуктів глибокого окиснення досягає 30 %. Тобто для цього каталізатора такі умови процесу не придатні. Отже, оптимальним каталізатором ОАМ пропілену є контакт, промотований натрієм, з відношенням $\text{Na}:\text{Mo} = 0.1$; а оптимальні умови процесу — температура 703 K, $\tau_k = 10 \text{ с}$. В цих умовах можна отримати вихід АН 77.9 % на поданий пропілен (конверсія пропілену 95 %, селективність за АН — 82 %).

Результати кінетичних досліджень процесу на оптимальному каталізаторі ($\text{Na}:\text{Mo} = 0.1$) наведені в табл. 1.

При побудові кінетичних залежностей швидкості реакцій від концентрації реагентів передбачали, що реакція утворення акролеїну на $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ каталізаторі відбувається за окисно-відновним механізмом [4], що є характерним і для інших оксидних каталізаторів. Тоді її швидкість можна описати рівнянням [9]:

$$W_1 = k_1[\text{C}_3\text{H}_6]\theta, \quad (1)$$

де θ — ступінь покриття поверхні киснем.

З отриманих результатів (табл. 1) видно, що в дослідженому інтервалі концентрації реагентів швидкість цієї реакції не залежить від концентрації O_2 . Отже, можна вважати, що в цих умовах $\theta = 1$. Незалежність швидкості реакції утворення акролеїну від концентрації кисню є характерною також і для $\text{Bi}-\text{Mo}-\text{O}$ системи [1]. Передбачається, що лімітуючою стадією реакцій парціального окиснення та ОАМ є стадія утворення π -алільного радикалу, який згідно з роботами Борескова Г.К., Гельбштейна А.І., Haber J. та ін., утворюється на Bi^{3+} , а згідно з іншими роботами [9] — на Mo^{6+} .

Із табл. 1 видно, що реакція утворення акролеїну гальмується NH_3 . Тоді, враховуючи гальмування, швидкість цієї реакції можна описати рівнянням:

$$W_i = \frac{k_1[C_3H_6]}{1 + b_1[NH_3]}, \quad (2)$$

де b_1 — адсорбційний коефіцієнт.

У випадку системи $Te-Mo-O_x$, яка входить і в склад дослідженого нами каталізатора, передбачається, що утворення π -алільного радикалу відбувається на Te^{4+} і ця стадія для ОАМ пропілену є лімітуючою [11]. Потім цей радикал реагує з іміно-радикалом $:NH$, який утворюється після хемосорбції NH_3 на Mo^{6+} . В кінцевому результаті утворюється АН [1, 9]. У випадку окиснювального амонілізу пропілену на дослідженому нами каталізаторі швидкість реакції утворення АН також не залежить від концентрації O_2 (табл. 1), а залежить від концентрації NH_3 . Тоді швидкість реакції утворення АН можна описати рівнянням:

$$W_2 = k_2[C_3H_6] \cdot \theta_{NH_3}, \quad (3)$$

де θ_{NH_3} — ступінь покриття поверхні каталізатора NH_3 , який можна визначити із рівняння:

$$\theta_{NH_3} = \frac{k_3[NH_3]}{k_2[C_3H_6] + k_3[NH_3]}. \quad (4)$$

Тоді

$$W_2 = \frac{k_2[C_3H_6] \cdot k_3[NH_3]}{k_2[C_3H_6] + k_3[NH_3]}. \quad (5)$$

Для реакції утворення CO_2 вважали, що вона відбувається поміж хемосорбованим вуглеводнем та киснем газової фази. У цьому випадку її швидкість можна описати рівнянням [10]:

$$W_3 = \frac{k_4 b_2 [R] [O_2]}{1 + b_2 [R]}, \quad (6)$$

де $[R]$ — сума концентрацій пропілену, акролеїну і АН.

Автори праці [11] вважають, що TeO_2 у $Te-Mo-O_x$ каталізаторі послаблює енергію зв'язку кисню з Mo^{5+} , а в роботі [4] визначена роль окремих компонентів системи $Fe-Te-Mo-O_x$ в реакції окиснення пропілену та ізобутилену. Методами хемосорбції ізобутилену та відновлення останнім індивідуальних оксидів, бінарних та $Fe-Te-Mo-O_x$ систем підтверджено наше передбачення, що олефін хемосорбується на Te^{4+} з утворенням алільного радикалу, Mo^{6+} передає кисень утвореному радикалу, а катіон Fe^{3+} приймає участь в стадії реокиснення Mo^{5+} до Mo^{6+} . Активною фазою цього контакту є потрійна сполука типу $Fe_2Te_yMo_{12-y}O_x$, яка утворюється при невеликому відновленні вихідного каталізатора. Потрійна сполука є сіллю Fe^{3+} телуромолібденової гетерополікислоти. Катіон Fe^{3+} , крім реокиснення Mo^{5+} до Mo^{6+} , ще приймає участь у стадії активації кисню, а Te^{4+} полегшує стадію відновлення Mo^{6+} до Mo^{5+} , тому що системи $Te-Mo-O_x$ і $Fe-Te-Mo-O_x$ відновлюються з більшою швидкістю, ніж $Te-Mo-O_x$ та MoO_3 .

Статичною обробкою результатів кінетичних досліджень отримані константи рівнянь швидкостей при різних температурах (табл. 2) та розраховані енергії активації графічною побудовою залежності:

$$\ln k_i(b_i) \sim f(1/T).$$

Результати досліджень показують, що $Fe-Te-Mo-O_x$ каталізатори, промотовані оксидами Na_2O або K_2O , можна використати для одержання акрилонітрилу газофазним окиснювальним амонізом пропілену. Кращим за виходом цільо-

Т а б л и ц я 2

Вплив температури на процес окиснювального амонілізу пропілену на $Fe-Te-Mo-O_x$ каталізаторі, промотованому Na ($Na/Mo = 0.1$; концентрація реагентів ($C_0 \cdot 10^{-3}$, моль/дм³): пропілен — 8.9; O_2 — 18.0; NH_3 — 8.9)

T_p, K	$W \cdot 10^8$, моль/м ² ·с			Константи швидкостей					
				Акролеїн		АН		CO_2	
	Акролеїн	АН	CO_2	$k_1 \cdot 10^5$, дм ³ /м ² ·с	b_1 , дм ³ /моль	$k_2 \cdot 10^5$ $k_3 \cdot 10^5$ дм ³ /м ² ·с		$k_4 \cdot 10^5$, дм ³ /м ² ·с	b_2 , дм ³ /моль
613	0.26	2.40	1.10	0.56	1090	0.60	3.60	1.34	33
633	0.80	4.30	2.00	1.00	1310	0.90	4.80	2.60	39
653	2.50	7.30	3.30	2.70	1560	1.30	6.10	5.00	45
673	8.50	12.00	5.70	5.80	1830	1.80	7.50	9.10	52
$E_{актив} (\pm 5 \text{ кДж/моль})$				130	29	63	42	109	25

вого продукту є каталізатор, промотований натрієм, на якому при 703 К і $\tau_k=10$ с вихід нітрилу у досліджених умовах складає 77.9 %, конверсія олефіну — 95 %, селективність за акрилонітрилом — 82 %. Встановлено, що швидкість реакцій утворення акролеїну та акрилонітрилу не залежить від концентрації O_2 . Реакція утворення акролеїну гальмується, а нітрилу прискорюється NH_3 . Всі реакції утворення продуктів мають перший порядок за пропіленом, а реакція утворення CO_2 залежить також від концентрації продуктів парціального окиснення і від кисню. Розраховані константи рівнянь і енергії активації реакцій.

РЕЗЮМЕ. Исследована реакция окислительного аммонолиза пропилена на Fe:Te:Mo (1:0.85:1) оксидном катализаторе, промотированном оксидами Na и K, и ее кинетические закономерности на натрийсодержащем контакте (Na:Mo=0.1). Установлено влияние температуры и времени контакта на конверсию олефина и селективность по акролеину и акрилонитрилу, а также влияние концентрации исходных веществ на скорость образования продуктов. Предложены кинетические уравнения, которые удовлетворительно описывают зависимость скорости реакции от концентрации, рассчитаны константы уравнений и определены энергии активации реакций образования продуктов.

SUMMARY. The reaction of propylene oxidative ammonolysis over the Fe:Te:Mo (1:0.85:1) oxide catalyst promoted with Na and K oxides has been studied. The kinetic regularities of such reaction have been examined

over sodium-containing contact (Na:Mo=0.1). The effect of temperature and contact time on the olefin conversion and selectivity by acrolein and acrylonitrile together with effect of concentration of initial substances on the rate of formed products have been established. Kinetic equations describing the dependence of reaction rate on the concentration have been proposed. Reaction constants have been calculated. Activation energies of the reactions have been determined.

1. Лебедев Н.А. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1988.
2. Birington J.D., Kartisek C.T., Grasselli R.K. // J. Catalysts. -1984. -**87**, № 2. -Р. 263—280.
3. Гельштейн А.И., Строева С.С., Кулькова Н.В. и др. // Нефтехимия. -1964. -**4**, № 6. -С. 906—915.
4. Жизневский В.М. Автореф. ... дис. докт. хим. наук. -М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982.
5. Жизневский В.М., Роксана М.И., Кожарский В.А., Кучер Р.В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1991.-№ 3. -С. 118—131.
6. Ичукин В.П., Веньяминов С.А. // Кинетика и катализ. -1971. -**12**. -С. 533—535.
7. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В. // Журн. физ. химии. -2001. -**75**, № 10. -С. 1782—1786.
8. Корнейчук Г.П. // Катализ и катализаторы. -1968. -№ 4. -С. 151—153.
9. Садовский А.Г., Гельштейн А.И. // Проблемы кинетики и катализа. -1985. -№ 19. -С. 119—131.
10. Бремер Г., Вендландт К.-П. Введение в гетерогенный катализ. -М.: Мир, 1981.
11. Bart J.C.J., Giordano N. // J. Catalysts. -1980. -**64**. -№ 2. -Р. 356—370.

Національний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 15.12.2004

УДК 547.873 + 547.794.3

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

НОВИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ

3-АЛКІЛ-7-АРИЛ-4Н-[1,3,4]ГІАДІАЗОЛО[2,3-с][1,2,4]ТРИАЗИН-4-ОНІВ

6-Алкіл-4-(1-арилметиліденаміно)-3-тіоксо-2,3,4,5-тетрагідро-1,2,4-триазин-5-они при дії хлорату калію в киплячій оцтовій кислоті перетворюються в 3-алкіл-7-арил-4Н-[1,3,4]гіадіазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-4-они, при йодуванні в лужному середовищі — в ді[6-алкіл-4-(1-арилметиліденаміно)-4,5-дигідро-5-оксо-1,2,4-триазин-3-іл]дисульфіді, а при термічному розкладі — в 6-алкіл-2,3,4,5-тетрагідро-3-тіоксо-1,2,4-триазин-5-они та нітрили.

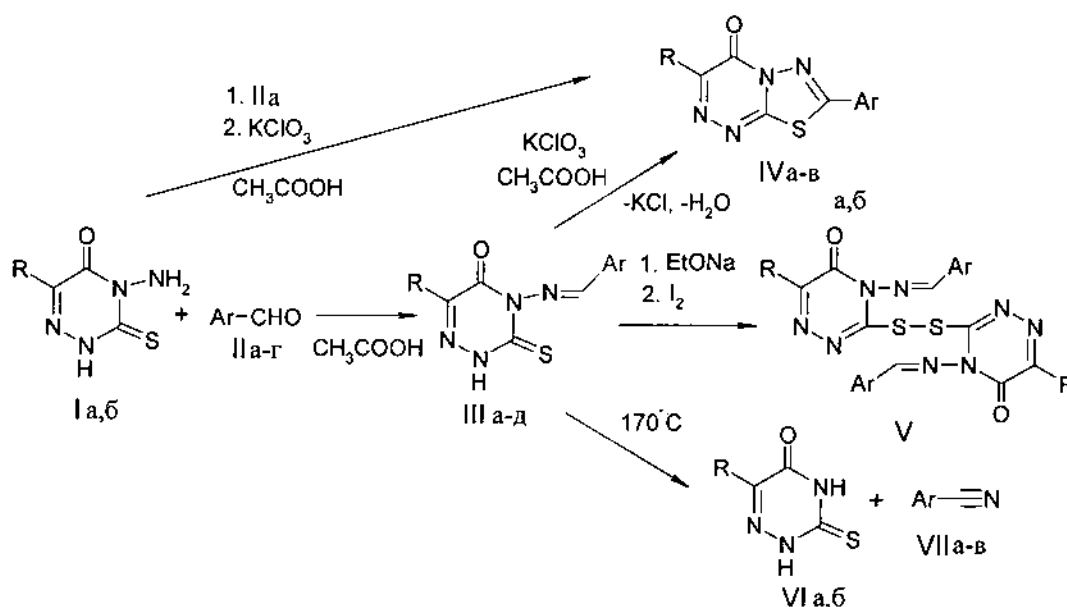
4-Аміно-6-*R*-2,3,4,5-тетрагідро-3-тіоксо-1,2,4-триазин-5-они мають два реакційних центри — тіоксо- та аміногрупу і можуть використовуватись для синтезу конденсованих гетероциклів [1—6], серед яких особливу увагу дослідників привертають 4Н-[1,3,4]гіадіазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-4-они, яким притаманна висока гербіцидна [4] і бактерицидна активність [5, 6]. Вказаний тип гетероциклів одержують конденсацією 4-аміно-6-*R*-2,3,4,5-тетрагідро-3-тіоксо-1,2,4-триазин-5-онів з карбоновими кислотами (в присутності H_2SO_4 [4, 7] або $POCl_3$ [5, 6, 8]), сірковуглецем [9, 10], бромціаном [11] і арилізотіоціанатами [12].

Продовжуючи дослідження реакцій гетероциклізації в ряду 1,2,4-триазин-5-онів [13, 14], ми розробили новий метод синтезу 3-алкіл-7-арил-4Н-[1,3,4]гіадіазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-4-онів (IV а–в). Він полягає в отриманні 6-алкіл-4-(1-арилметиліденаміно)-3-тіоксо-2,3,4,5-тетрагідро-1,2,4-триазин-5-онів (III а–д) реакцією 4-аміно-6-*R*-2,3,4,5-тетрагідро-3-тіоксо-1,2,4-триазин-5-онів (I а,б) з альдегідами (II а–г) в оцтовій кислоті і подальшій окиснювальній гетероциклізації азометинів (III а–в) під дією хлорату калію в киплячій оцтовій кислоті (виходи кінцевих продуктів при цьому складають 59—69 %). На прикладі взаємодії 1,2,4-триазину (I а) з бензальдегідом (II а) нами також встановлено, що цю реакцію можна провести як одностадійний процес, без виділення проміжних азометинів, але вихід цільового продукту (IV а) при цьому дещо нижчий, ніж при двостадійному процесі — відповідно 61 і 68 % (схема).

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу синтезованих сполук наведені в табл. 1, а спектри ЯМР 1H , ІЧ- та мас-спект-

ри — в табл. 2. У спектрах ЯМР 1H азометинів (III а–д) характеристичними є сигнали протонів груп $CH=N$ і NH (відповідно 8.40—8.89 і 13.66—13.85 м.ч.), тоді як в спектрах ЯМР 1H [1,3,4]гіадіазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-4-онів (IV а–в) ці сигнали відсутні. В ІЧ-спектрах азометинів (III а–д) спостерігаються смуги коливань груп NH і $C=O$ (відповідно 3200—3250 і 1700—1720 cm^{-1}), а в ІЧ-спектрах гетероциклів (IV а–в) проявляються тільки смуги коливань $C=O$ (1700—1720 cm^{-1}).

Як і у випадку взаємодії 4-аміно-6-*R*-2,3,4,5-тетрагідро-3-тіоксо-1,2,4-триазин-5-онів з 2-галогенкетонами [14], можливість проходження гетероциклізації суттєво залежить від природи замісників, що знаходяться в триазиновому та фенільному кільцях вихідних сполук (III а–д). Азометини III а–в, в яких обидва замісники є електронодонорними групами ($R = трет\text{-бутил}$, $Ar = C_6H_5$, 4- $CH_3OC_6H_4$, 3,4-(CH_3O) $_2C_6H_3$), при дії хлорату калію циклізуються в 4Н-[1,3,4]гіадіазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-4-они (IV а–в). При зменшенні електронодонорної здатності замісників (азометини III г,д, де $R = CH_3$, $Ar = C_6H_5$, 3- $NO_2C_6H_4$) реакція не відбувається, і з реакційної суміші були виділені вихідні речовини. Потрібно відзначити, що при використанні як окисника нітриту натрію в оцтовій кислоті сполуки III а–д також не циклізуються, а при взаємодії азометину (III а) з йодом в лужному середовищі продуктом реакції є ди[6-алкіл-4-(1-арилметиліденаміно)-4,5-дигідро-5-оксо-1,2,4-триазин-3-іл]-дисульфід (V). При спробі провести внутрішньомолекулярну циклізацію азометинів (III а,б,д) в 3-алкіл-7-арил-6,7-дигідро-4Н-[1,3,4]гіадіазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-4-они шляхом нагрівання їх при температурі 170 °С або при кип'ятінні в роз-



I а, III а-г, IV а-в, V, VI а: R=C(CH₃)₃; I б, III д, VI б: R=CH₃; II а, III а, III д, IV а, V, VII а: Ar=C₆H₅; II б, III б, IV б, VII б: Ar=4-CH₃OC₆H₄; II в, III в, IV в: Ar=3,4-(CH₃O)₂C₆H₃; II г, III г, VII в: Ar=3-NO₂C₆H₄.

Т а б л и ц я 1

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу синтезованих сполук

Сполука	Вихід, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ ($T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{мм рт.ст.}$)	Знайдено, %			Бруто-формула	Розраховано, %		
			C	H	N		C	H	N
III а	88	190–192	58.45	5.31	19.28	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ OS	58.31	5.59	19.43
б	75	172–174	56.40	5.69	17.45	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₂ S	56.59	5.70	17.60
в	69	210–212	54.92	5.64	15.90	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₃ S	55.16	5.79	16.08
г	79	180–182	50.57	4.29	20.88	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₃ S	50.44	4.54	21.01
д	73	209–211	53.92	3.82	23.01	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ OS	53.65	4.09	22.75
IV а	68	235–237 ¹	59.01	5.11	19.73	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ OS	58.72	4.93	19.57
б	63	243–245	57.12	5.32	18.00	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₂ S	56.95	5.10	17.71
в	59	264–266	55.71	4.98	16.33	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₃ S	55.48	5.24	16.17
V	74	269–271	58.39	4.98	19.76	C ₂₈ H ₃₀ N ₈ O ₂ S ₂	58.52	5.26	19.50
VI а	73	294–296 ²	45.70	6.12	22.51	C ₇ H ₁₁ N ₃ OS	45.39	5.99	22.68
б	81	218–219 ³	33.71	3.36	29.47	C ₄ H ₅ N ₃ OS	33.56	3.52	29.35
VII а	53	187/20 ⁴	81.41	5.06	13.74	C ₇ H ₅ N	81.53	4.89	13.58
б	67	54–56 ⁵	71.88	5.01	10.42	C ₈ H ₇ NO	72.17	5.30	10.52
в	61	111–113 ⁶	57.02	3.01	19.17	C ₇ H ₄ N ₂ O ₂	56.76	2.72	18.91

¹ $T_{\text{пл}}$ 238.6 [7]; ² $T_{\text{пл}}$ 303 [15]; ³ $T_{\text{пл}}$ 218–219 [16]; ⁴ $T_{\text{кип}}$ 191 [17]; ⁵ $T_{\text{пл}}$ 57–59 [18]; ⁶ $T_{\text{пл}}$ 115–117 °C [19].

чині нітробензолу було встановлено, що в цих умовах вихідні сполуки розкладаються до 6-алкіл-2,3,4,5-тетрагідро-3-тіоксо-1,2,4-триазин-5-онів (VI а, б) (вихід 74–81 %) і нітрилів (VII а–в) (вихід 53–67 %), що є свідченням нестійкості зв'язку N⁴–N.

Спектри ЯМР ¹H записані на приладі Varian-300 (робоча частота 300 МГц), ІЧ-спектри — на приладі UR-20 в таблетках KBr.

Синтез 6-алкіл-4-(1-арилметиліденаміно)-3-тіоксо-2,3,4,5-тетрагідро-1,2,4-триазин-5-онів (III а–д). Розчин 0.01 моль 4-аміно-6-алкіл-2,3,4,5-тет-

Сполука	Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч., $\text{DMSO}-d_6$, TMC)	ІЧ-спектр
III а	1.30 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 7.59 м (3H, C_6H_5), 7.95 м (2H, C_6H_5), 8.66 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 13.78 с (1H, NH)	3200, 3000, 1705, 1620, 1590, 1530
б	1.27 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 3.87 с (3H, OCH_3), 7.14 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.0$ Гц), 7.87 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.0$ Гц), 8.52 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 13.75 с (1H, NH)	3250, 3000, 1700, 1610, 1530, 1510
в	1.33 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 3.85 с (3H, OCH_3), 3.87 с (3H, OCH_3), 7.07 д (1H, 3,4- C_6H_3 , $J=8.4$ Гц), 7.41 дд (1H, 3,4- C_6H_3 , $J_1=8.4$ Гц, $J_2=0.9$ Гц), 7.51 д (1H, 3,4- C_6H_3 , $J=0.9$ Гц), 8.40 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 13.68 с (1H, NH)	3200, 3000, 1710, 1610, 1530, 1480
г	1.32 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 7.91 т (1H, 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=7.8$ Гц), 8.38 д (1H, 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.9$ Гц), 8.50 д (1H, 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=7.8$ Гц), 8.74 с (1H, 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 8.89 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 13.85 с (1H, NH)	3200, 3000, 1705, 1630, 1550, 1490
д	2.21 с (3H, CH_3), 7.55 м (3H, C_6H_5), 7.93 м (2H, C_6H_5), 8.59 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 13.66 с (1H, NH)	3200, 3000, 1720, 1630, 1580, 1530
IV а	1.44 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 7.66 м (3H, C_6H_5), 8.01 м (2H, C_6H_5)	3000, 1710, 1610, 1530, 1470, 1400
б	1.45 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 3.90 с (3H, OCH_3), 7.15 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=7.9$ Гц), 7.97 д (2H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=7.9$ Гц)	3000, 1700, 1610, 1530, 1470, 1400
в	1.43 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 3.87 с (3H, OCH_3), 3.89 с (3H, OCH_3), 7.13 д (1H, 3,4- C_6H_3 , $J=8.0$ Гц), 7.45 дд (1H, 3,4- C_6H_3 , $J_1=8.0$ Гц, $J_2=1.0$ Гц), 7.53 д (1H, 3,4- C_6H_3 , $J=1.0$ Гц)	3000, 1720, 1610, 1530, 1480, 1400
V	1.39 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 7.58 м (3H, C_6H_5), 7.94 м (2H, C_6H_5), 9.54 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$)	3000, 1700, 1610, 1590, 1540, 1480

рагідро-3-тіоксо-1,2,4-триазин-5-ону (I а,б) і 0.012 моль альдегіду (II а–г) в 10 мл оцтової кислоти кип'ятили 1 год, охолоджували, відфільтровували осад азометину (III а–д), промивали його діетиловим етером (2×5 мл) і сушили на повітрі. Виходи і температури плавлення синтезованих сполук наведені в табл. 1.

Синтез 4H-[1,3,4]тіадіазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-4-онів (IV а–в). Метод А. Розчин 0.01 моль азометину (III а–в) і 0.004 моль хлорату калію в 7 мл оцтової кислоти кип'ятили 10 хв, охолоджували і розбавляли 20 мл води. Осад (IV а–г), що утворився, відфільтровували, сушили і перекристалізовували з етанолу.

Метод Б. Розчин 0.01 моль 3-тіоксо-1,2,4-триазин-5-ону (I а) і 0.01 моль бензальдегіду (II а) в 10 мл оцтової кислоти кип'ятили 1 год, після чого до нього додавали 0.004 моль хлорату калію і кип'ятили ще 10 хв, охолоджували і розбавляли 20 мл води. Осад (IV а) відфільтровували, сушили і перекристалізовували з етанолу.

Синтез ді[6-алкіл-4-(1-арилметиліденаміно)-4,5-дигідро-5-оксо-1,2,4-триазин-3-іл]дисульфиду (V). До розчину 0.05 моль азометину (III а) і 0.05 моль етилату натрію в 5 мл безводного етано-

лу додавали по краплях розчин 0.05 моль йоду в 5 мл етанолу. Осад (V) відфільтровували, сушили і перекристалізовували із бензонітрилу.

Термічний розклад азометинів (III а–д). 0.01 моль азометину (III а–д) нагрівали 3 хв при 170 °С, охолоджували і реакційну суміш екстрагували діетиловим етером (2×5 мл). Осад 3-тіоксо-1,2,4-триазин-5-ону (VI а,б) відфільтровували і сушили. Етерний розчин випаровували, нітрил (VII а) очищували перегонкою, а нітрили (VII б,в) — перекристалізацією з 2-пропанолу.

РЕЗЮМЕ. 6-Алкіл-4-(1-арилметиліденаміно)-3-тіоксо-2,3,4,5-тетрагідро-1,2,4-триазин-5-они при действии хлората калия в кипящей уксусной кислоте превращаются в 3-алкіл-7-арил-4H-[1,3,4]тіадіазоло[2,3-с][1,2,4]триазин-4-оны, при йодировании в щелочной среде — в ди[6-алкіл-4-(1-арилметиліденаміно)-4,5-дигідро-5-оксо-1,2,4-триазин-3-іл]дисульфиды, а при термическом разложении — в 6-алкіл-2,3,4,5-тетрагідро-3-тіоксо-1,2,4-триазин-5-оны и нитрилы.

SUMMARY. 6-Alkyl-4-(1-arylmethylidenamino)-3-thioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazine-5-ones are transformed into 3-alkyl-7-aryl-4H-[1,3,4]thiadiazolo[2,3-с][1,2,4]-triazine-4-ones in reaction with potassium chlorate in the

boiling acetic acid, at the process of iodination in alkaline medium they are transformed in di[6-alkyl-4-(1-arylmethylidenamino)-4,5-dihydro-5-oxo-1,2,4-triazine-3-yl]disulfides. At thermal decomposition 6-alkyl-4-(1-arylmethylidenamino)-3-thioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin-5-ones are converted into 6-alkyl-2,3,4,5-tetrahydro-3-thioxo-1,2,4-triazin-5-ones and nitriles.

1. Dornow A., Pietsch H., Marx P. // Ber. -1964. -**97**. -S. 2647—2651.
2. Dornow A., Pietsch H. // Ibid. -1967. -**100**. -S. 2585—2588.
3. Molina P., Alajarin M., Saez J.R., Foces-Foces M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans I. -1986. -**12**. -P. 2037—2049.
4. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58,180,492 (1983); Chem. Abstr. -1984. -**100**. -85728z.
5. Holla B.H., Sarojini B.K., Gonsalves R. // Farmaco. -1998. -**53**, № 6. -P. 395—398; Chem. Abstr. -1998. -**129**. -316198u.
6. Holla B.H., Sarojini B.K., Shridhara K. // Farmaco. -1999. -**54**, № 3. -P. 149—151; Chem. Abstr. -1999. -**131**. -129970u.

7. Mizatami M., Sanemitsy G. // J. Heterocycl. Chem. -1982. -**19**, № 6. -P. 1577—1578.
8. Golgolab H., Lalezari I., Hosseini-Gohari L. // Ibid. -1973. -**10**, № 3. -P. 387—390.
9. Dornow A., Marx P. // Ber. -1964. -**97**. -S. 2640—2643.
10. Abdel-Hady S., Badawy M.A. // Sulfur Lett. -1990. -**11**, № 4-5. -P. 185—191.
11. Zauer F.K., Puskas J., Nüitrai J., Hornyak G. // Period Politech. -1968. -**12**, № 3. -P. 259—275; Chem. Abstr. -1969. -**71**. -124385g.
12. Molina P., Alajarin M., Benzal R. // Synthesis. -1983. -**9**. -P. 759, 760.
13. Брицун В.Н., Базавова И.М., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -**12**. -С. 1844—1848.
14. Базавова И.М., Брицун В.Н., Есипенко А.Н., Лозинский М.О. // Там же. -2003. -**6**. -С. 937—940.
15. Gut J., Prystas M. // Collect. Czech. Chem. Commun. -1959. -**24**. -S. 2986—2990.
16. Gut J. // Ibid. -1958. -**23**. -S. 1588—1592.
17. Beil. -1926. -**9**. -S. 275.
18. Beil. -1927. -**10**. -S. 168.
19. Beil. -1926. -**9**. -S. 385.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 20.01.2005

УДК 547.78

М.І. Короткіх, А.В. Кнішевицький, Т.М. Пехтерева, О.П. Швайка

РЕАКЦІЇ 1,3-ДИБЕНЗИЛ-2-ЦІАНОМЕТИЛ-2Н-БЕНЗІМІДАЗОЛІНУ З ОРГАНІЧНИМИ ЕЛЕКТРОФІЛАМИ *

Вивчено карбеноїдні напрямки перетворень 2-ціанометильних похідних 2Н-бензімідазолінів з органічними електрофільними сполуками на прикладі реакцій 1,3-дибензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1.

Хімія карбенів вступила сьогодні в нову фазу, коли доступними стають стабільні карбенові сполуки [1—3]. Це стало можливим після відкриття Ардуенго, який вперше виділив стабільні синглетні нуклеофільні карбени [4—7]. Одною з характерних властивостей синглетних карбенів є їх реакції вклинення у поляризовані Х—Н зв'язки (Х = О, N, C), серед яких особливо цікавими є С—Н-вклинення. Так реагують бензімідазол-2-ілідени, ароматичні похідні імідазол-2-іліденів та 1,2,4-триазол-5-ілідени з ацетонітрилом [8, 9]. Реакції вклинення неароматичного 1,3-димезитилімідазолін-2-ілідену з ацетонітрилом, ацетиленом,

метилфенілсульфоном, ди- та тригалогеналканами описані в роботах [10, 11].

В статті [12] показано, що продукт карбенового вклинення 1,3-ді(1-адамантил)-2-ціанометил-2Н-бензімідазолін зазнає зворотну реакцію — розклад на стабільний карбен та ацетонітрил при нагріванні у вакуумі. І хоча це перетворення поки що не вдалося здійснити для аналогів, ми припустили, що генерація карбену *in situ* може перебігати в присутності, наприклад, електрофільних агентів.

Тому в цій роботі поставлена задача вивчення карбеноїдних напрямків перетворень 2-ціа-

* Роботу виконано в рамках проекту Державного фонду фундаментальних досліджень та Міністерства освіти і науки України (грант № 03.07/00215).

нометильних похідних 2*H*-бензімідазолінів, як криптокарбенів, з органічними електрофільними сполуками, тобто таких, що приводять до того ж результату, що і перетворення субстрату в карбенній формі.

Експерименти проводились на прикладі реакцій 1,3-добензил-2-ціанометил-2*H*-бензімідазоліну 1, який одержували відомим способом — депротонуванням відповідної азолієвої солі під дією гідриду натрію в безводному ацетонітрилі [8]. Як електрофільні сполуки випробувано неорганічні (хлоридна та перхлоратна) та органічні (оцтова та трифлуороцтова) кислоти *a*, алкілюючі (диметилсульфат *b*, епіхлоргідрин *c*, метилйодид *d*) і арилюючі агенти (2,4-динітробромбензол *e*), C–H кислоти (нітрометан *f*), аміни (піперидин *g*), сірку і органічні сульфіді (4,4'-динітродифенілдисульфід, 2,2'-добензтіазолілдисульфід, *h-k*) (схема 1).

Реакція азоліну 1 з кислотами *a* перебігає повільно: навіть з перхлоратною кислотою вона не закінчується при нагріванні до кипіння в діоксані протягом 0.5–1 хв. В результаті реакції у всіх випадках отримано відповідні солі 2 ($X = ClO_4, Cl, CF_3COO, CH_3COO$) (схема 1).

Реагенти: *a* — хлоридна, перхлоратна, трифлуороцтова, оцтова кислоти; *b* — $(CH_3)_2SO_4$; *c* — епіхлоргідрин; *d* — метилйодид; *e* — $BrC_6H_3(NO_2)_{2-2,4}$; *f* — CH_3NO_2 ; *g* — $HN(CH_2)_5$; *h* — S_8 ; *i* — $(O_2NC_6H_4S)_2$; *k* — $R^1_2S_2$ ($R^1 = \text{бензотіазол-2-іл}$). 1–4: $R = CH$

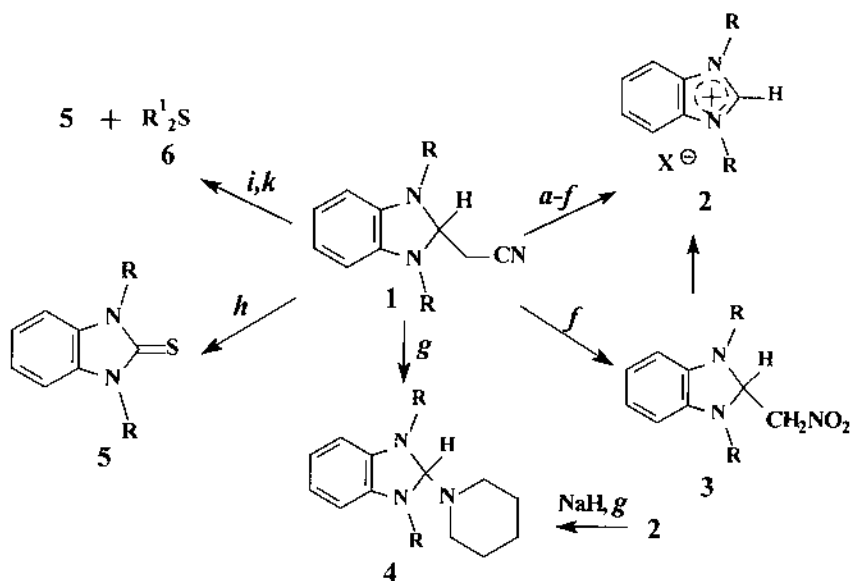


Схема 1.

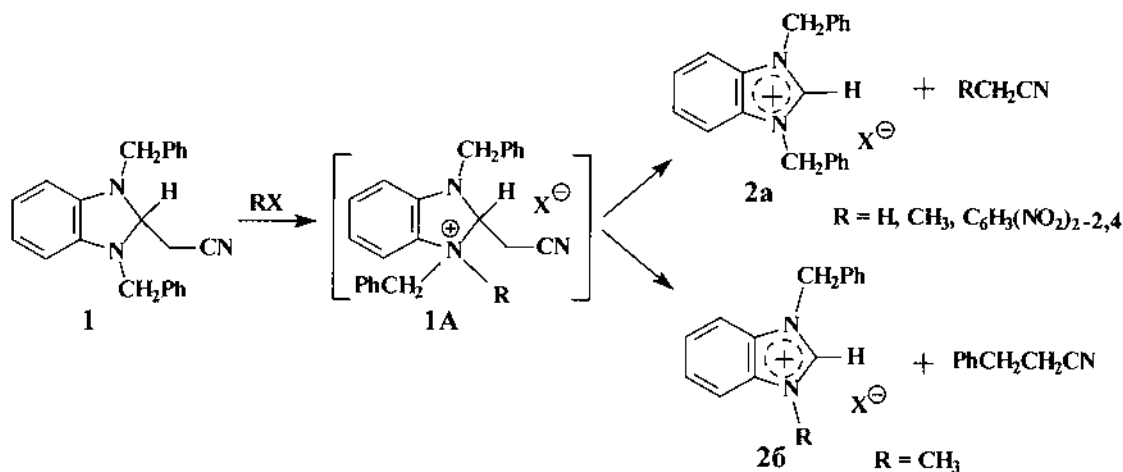


Схема 2.

майже повністю вже за 25 хв при 25 °С. В перші ж хвилини з'являються сигнали протонів солі 2 ($X=CF_3COO$) — крім ароматичних груп — сигнали бензильних протонів (5.53 та 5.58 м.д.) та СНН циклу (9.2 м.д.). Крім того, з'являється та зростає сигнал CH_3C вільного ацетонітрилу (2.00 м.д.). Таким чином, реакція приводить до відщеплення ацетонітрилу, що, мабуть, відбувається внаслідок внутрімолекулярного депротонування ціанометанідною відхідною групою, яка замінюється галогенід-йоном з утворенням азолієвої солі.

При кип'ятінні в ацетонітрилі азоліну 1 з диметилсульфатом (b) або епіхлоргідрином (c) також одержано 1,3-добензилбензімідазолієві солі 2 ($X=CH_3SO_4$, Cl) (схема 1). Вказані солі 2 переведено у перхлорат 2 ($X=ClO_4$), який ідентифіковано співставленням з відомою сіллю 2, одержаною з бензімідазолу та бензилхлориду в присутності ацетату натрію з наступним обміном йонів на перхлорат.

Алкілювання метил йодидом d перебігає за аналогічною схемою, але з утворенням двох 2-незаміщених солей — 1,3-добензил- (2a) і 1-метил-3-бензилзаміщеної (2б) (схема 2) внаслідок вирівнювання імовірностей деалкілювання ціанметанідною відхідною групою як одного (метильного), так і другого (бензильного) залишку при четвертинному атомові азоту, що й спостерігається у співвідношенні 41:59 % (при проведенні реакції при 40 °С). При збільшенні температури до 60 °С (в запаяній ампулі) відбувається зростання вмісту солі 2a в суміші (78:22 %) (імовірно, внутрімолекулярне відщеплення бензильної групи при низьких температурах має перевагу перед відщепленням метильної групи).

Описану нами реакцію (схема 2) можна було б розглядати як версію розщеплення четвертинних амонієвих солей за Гофманом з тою невідомою досі істотною особливістю, що воно відбувається в криптокарбеновій молекулі під дією аніоноїдної відхідної групи з утворенням в результаті азолієвої солі.

Альтернативний варіант шляху реакції — генерація карбену з ціанметилазоліну та ініційоване карбеном елімінування гідроген галогеніду з алкілюючих реагентів, що є слабкими С–Н кислотами, здається менш імовірним, бо синтез карбену з ціанметилазоліну навіть для стерично ускладненого 1,3-ді(1-адамантил)бензімідазол-2-ілідену потребує жорстких умов (180 °С) [12] і не реалізується для стерично відкритих структур. Крім того, утворення солі 2 відбувається навіть з ароматичним галогенідом (2,4-динітробромбензолом

е), для якого вказане елімінування малоімовірне. Але в останньому випадку цілком може відбуватися внутрімолекулярне заміщення ціанметильною групою арилу в проміжній N-арилазолінієвій солі типу 1А (схема 2) з утворенням 1-ціанометил-2,4-динітробензолу аналогічно нітрилам у наведених вище процесах. Слід зазначити, що описані тут реакції з алкілюючими та арилюючими агентами перебігають також з утворенням деяких кількостей неідентифікованих смолоподібних сполук, які, на відміну від реакції з кислотами, не дозволяють отримати кількісні виходи солей 2.

Для порівняння слід відзначити, що кватернізація 2-незаміщених 2Н-бензімідазолінів галогенідами алкілами перебігає по атомові азоту і дає відповідні відносно стійкі солі, які далі здатні до диспропорціонування з утворенням продуктів розкриття циклу (тетраметил-о-фенілендіаміну) і солей азолію [13].

В реакції азоліну 1 з сильною С–Н кислотою — нітрометаном f (pK_a 10.2—10.6) — поряд з нітрометанідом 1,3-добензилбензімідазолію ($X=CH_2NO_2$), ковалентну форму якого (відповідний нітрометилазолін 3) вдається виділити і охарактеризувати спектром 1H ЯМР, утворюється також нітрат 1,3-добензилбензімідазолію 2 ($X=NO_3$). Такий хід процесу є наслідком двох паралельних реакцій. Одна з них є аналогічною до обговорюваних вище, починається з алкілювання нітрометаном азоліну, але наприкінці супроводжується оксидацією нітрит-йона в нітрат-йон в азолієвій солі, що утворюється. Другий процес полягає в обміні ціанметильної групи на нітрометильну, але механізм цього обміну не зовсім очевидний. Можна припустити проміжне утворення в надлишку нітрометану реакційного комплексу, розклад якого веде до продукту 3.

При зниженні кислотності зв'язків у реагентах (наприклад, при переході до амінів) виявилось можливим, зокрема з піперидином g, утворення продуктів вклинення, характерних для карбенів, тобто один продукт вклинення 1 переходить у інший — аміноазолін 4 з відщепленням ацетонітрилу. Ця обмінна реакція фрагментів в азолінах на прикладах (1→4), (1→3) описана нами вперше. Цікаво, що перекристалізація азоліну 4 з ацетонітрилу лише незначно приводить до зворотної заміни його аміної функції на ціанметильну, принаймні при короткому нагріванні компонентів (азолін 1 знайдено лише як домішку у маточному розчині після перекристалізації сполуки 4).

Азолін 4 нагадує подібні сполуки, одержані

з дитіолієвих солей Паздро і Полачковою [14]. Але ж з високонуклеофільних карбенів (імідазол-2-іліденів, бензімідазол-2-іліденів та їх гідрованих аналогів) подібні сполуки досі не виділялися.

Одна з найкращих пасток карбенів — сірка h — дає з азоліном 1 азолтіон 5, але ця реакція відбувається повільно і завершується за 4 год при кип'ятінні в толуолі. На відміну від реакції 2-незаміщених азолінів [15, 16] реакція не супроводжується виділенням гідрогенсульфіду, а дає ацетонітрил. Реакція, очевидно, розпочинається з утворення дипольної аміносουλфідної сполуки, як це відомо для амінів [17], що далі зазнає внутрімолекулярне перетворення до тіону. Підтвердженням такого перебігу реакції може бути утворення за даними ТШХ дипольного продукту з триетиламіну та сірки. Подібно, але набагато легше (навіть при кімнатній температурі) перебігає реакція з сіркою відповідного ацетату азолію, ймовірно, завдяки його йонній природі, де активною діючою частинкою по аналогії з амінами стає дипольний оксисульфід типу $AcO-S_n^-$, що відтак взаємодіє з азолієм катіоном з утворенням тіону. Відзначимо, що також ефективно реагують з сіркою азолієві солі в присутності амінів (триетиламіну, піридину), але реакція зовсім не відбувається з перхлоратами азолієвих солей без основного каталізатора.

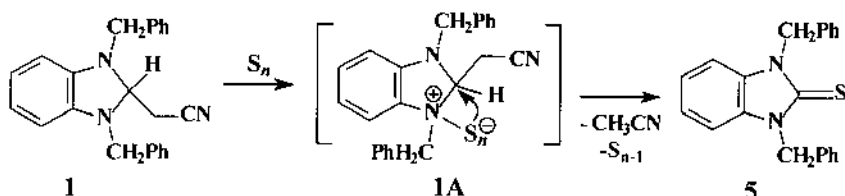


Схема 3.

Схильність до реагування з атомом сірки підтверджується також в реакції азоліну 1 з дисульфідами i, k . З ди-(4-нітрофеніл)дисульфідом i селективно утворюються азолтіон 5 та продукт десульфуризації дисульфіду — ди-(4-нітрофеніл)-сульфід 6 (схема 1).

З дибензтіазолілдисульфідом k , крім тіону 5, виділено також продукт відновлення дисульфіду — бензотіазол-2-тіон 7. Остання реакція може бути наслідком радикального шляху за схемою: $1/2 R^1S_2 \rightarrow R^1S + 1 \rightarrow R^1SH + \text{продукт окисації 1}$. Разом з цим утворення сполук 5 і 6 може здійснюватися за рахунок як радикального процесу (десульфуризація $RS^{\cdot}$ азоліном 1), так і процесу, подібного до реакції азоліну 1 з сіркою (схема 3)

(каталізована аміно-функцією азоліну десульфуризація дисульфіду).

Структуру одержаних сполук 2—5 доведено за допомогою спектрів 1H ЯМР і ^{13}C ЯМР, склад — за даними елементного аналізу.

У спектрах 1H ЯМР солей 2 а,б знайдено сигнали протонів CH_2N ($\delta = 5.79$ м.д.) бензильних груп та протони ароматичних циклів ($\delta = 7.45—7.97$ м.д.) (див. експериментальну частину). Сигнал метильних протонів солі 2б має хімічний зсув $\delta = 4.09$ м.д. Хімічний зсув протону C^2H більший для дибензильної солі 2а (10.17 проти 9.85 м.д. для солі 2б), що відповідає електроноакцепторній дії бензилу по відношенню до метилу. У спектрах ^{13}C ЯМР 2 а,б знайдено сигнали CH_2N бензильних атомів вуглецю ($\delta = 49.50—50.00$ м.д.), сигнал атома вуглецю C_2 з $\delta = 142.32—142.56$ м.д., сигнали атомів ароматичних ядер — в області 113—133 м.д. Дуже близький до спектру азоліну 1 спектр сполуки 3. Особливо це стосується сигналів циклічних CHN ($\delta = 6.43$ м.д.) та бензильних CH_2N протонів ($\delta = 3.99$ м.д.). У спектрі 1H ЯМР аміноазоліну 4 сигнал CHN — більш сильнополюсний ($\delta = 5.41$ м.д.), ніж для сполук 1, 3, що відповідає меншій акцепторній дії амінофункції по відношенню до ціанметильної та нітротметильної груп. Спостерігаються також синглетні сигнали піперидинового циклу (CH_2C : $\delta = 1.20$ м.д., CH_2N :

$\delta = 2.48$ м.д.), сигнали бензильних CH_2N протонів (4.09 м.д.) та ароматичних ядер (6.29—7.14 м.д.). У спектрах ^{13}C ЯМР мають місце сигнали атомів вуглецю піперидинового кільця (25.20—47.01 м.д.), бензильних атомів вуглецю (50.62 м.д.), азолінового фрагменту CHN (100.78

м.д.) та сигнали атомів ароматичного циклу (104.34—140.19 м.д.). Сигнали протонів тіону 5 дещо зміщені у сильне поле по відношенню до сольових ($\Delta\delta = 0.3—0.7$ м.д.), що також характерне і для спектрів ^{13}C ЯМР тіону 5 ($\Delta\delta = 1—17$ м.д.). Сполука 6 одержана також зустрічним синтезом з 4-нітрохлорбензолу та сульфиду натрію у диметилформаміді. Структура 7 доведена співставленням з відомим препаратом бензтіазол-2-тіону (каптакс), як за температурами плавлення, так і за спектрами ПМР.

Таким чином, з одержаних результатів можна зробити висновок, що 2-ціанометилазоліни є новими карбеноїдними реагентами, які здатні реагувати з різними електрофільними реагентами.

Тому ці сполуки можуть розглядатися як приховані карбени (криптокарбени) і можуть бути використані як реагенти для органічного синтезу. Відновна функція 2-незаміщених азолінів, принаймні частково, залишається і в азолінах 1. Вона прослідковується в утворенні бензтіазол-2-тіону в реакції з дибензтіазолілдисульфідом. Спостерігаються також реакції по атомах азоту, але їх продукти часто перетворюються у більш стабільні азолієві солі, ймовірно, з-за активації карбеноїдного центру в цій реакції.

Спектри ^1H ЯМР (200 МГц) та ^{13}C ЯМР (50.3 МГц) записували на спектрометрі Gemini 200 фірми Varian (США), внутрішній стандарт — ТМС. Чистота речовин оцінювалась методом ТШХ на силікагелі Silufol (Чехія), елюент — суміш хлороформ : метанол = 10:1. Дані елементного аналізу (С, Н, Вг, Cl, N, S) відповідають розрахованим на зазначені структури в межах припустимих відхилень.

Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з оцтовою кислотою. Розчин 0.25 г (0.74 ммоль) азоліну 1 у 2 мл оцтової кислоти кип'ятили протягом 2 год, після охолодження розводили 30 мл води та додавали 0.25 г (2 ммоль) перхлорату натрію. Отриманий осад відфільтровували, промивали водою і сушили. Вихід солі 2 ($\text{X}=\text{ClO}_4$) — 0.26 г (88 %), т.пл. 186—186.5 °С (з оцтової кислоти). За температурою плавлення та спектрами ПМР продукт ідентичний одержаному при кватернізації бензімідазолу бензилхлоридом в оцтовій кислоті в присутності ацетату натрію з наступним обміном аніону на перхлорат. ^1H ЯМР сполуки 2а (DMSO- d_6), δ , м.д.: 5.79 с (4Н) (CH_2N); 7.45 м (12Н), 7.97 м (2Н) (Ar); 10.17 м (1Н) (CHN). ^{13}C ЯМР сполуки 2 (DMSO- d_6), δ , м.д.: 49.57 (CH_2N), 113.73 ($\text{C}^{4,7}$), 126.44 ($\text{C}^{5,6}$), 127.99 ($\text{C}^{3,5}$), 128.43 (C^4), 128.69 ($\text{C}^{2,6}$), 130.76, 130.38 (C^1) (Ph), 133.69 (knot-C) (C_6H_4), 142.56 (C^2).

Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з диметилсульфатом та метилйодидом. А. Суміш 0.3 г сполуки 1 (0.88 ммоль), 0.09 мл (0.93 ммоль) диметилсульфату та 2.5 мл ацетонітрилу кип'ятили 1.5 год. Охолоджували, додавали 0.09 мл (0.93 ммоль) диметилсульфату та продовжували кип'ятіння протягом 8 год. Реакційну суміш охолоджували, ацетонітрил відганяли і олієподібну масу розтирали з ізопропанолом до утворення осаду, який відфільтровували, промивали спочатку невеликими порціями ізопропанолу, а потім гексаном, сушили. Вихід хлоридної солі 2 ($\text{X}=\text{Cl}$) — 0.12 г (35 %). Для очистки

технічний продукт 2 розчиняли в киплячій воді, фільтрували і висаджували дибензилбензімідазолій перхлорат додаванням 0.22 г (1.7 ммоль) перхлорату натрію. Осад солі відфільтровували, промивали водою, сушили. Одержували 0.08 г (23 %) солі 2 ($\text{X}=\text{ClO}_4$); т.пл. 186—186.5 °С (з оцтової кислоти).

Б. Нагрівання 0.34 г (1 ммоль) азоліну 1 у надвишку метилйодиду (2 мл, 32.1 ммоль) при 60 °С впродовж 6 год дає 0.25 г суміші солей 2 а,б, зі співвідношенням 78:22 за даними спектру ^1H ЯМР. За цими ж даними вихід сполук 2 а,б у суміші складає: 2а — 0.20 г (46 %), а солі 2б — 0.05 г (14 %). При зниженні температури до 40 °С (8 год) отримано суміш 2 а,б зі співвідношенням 41:59.

^1H ЯМР сполуки 2б (DMSO- d_6), δ , м.д.: 4.09 с (3Н) (NCH_3), 5.79 с (2Н) (CH_2N); 7.44 м (10Н) (C_6H_5), 7.62 м (2Н) ($\text{C}^{5,6}$), 7.95 м (2Н) ($\text{C}^{4,7}$) (C_6H_4); 9.85 м (1Н) (CHN). ^{13}C ЯМР сполуки 2б (DMSO- d_6), δ , м.д.: 33.23 (NCH_3), 49.32 (CH_2N), 113.40 ($\text{C}^{4,7}$), 126.28 ($\text{C}^{5,6}$), 127.99 ($\text{C}^{3,5}$), 128.37 (C^4), 128.62 ($\text{C}^{2,6}$), 131.72 (C^1) (Ph), 133.56 (knot-C) (C_6H_4), 142.32 (C^2).

Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з 2,4-динітробромбензолом. Суміш 0.2 г (0.59 ммоль) азоліну 1, 0.15 г (0.59 ммоль) 2,4-динітробромбензолу та 3 мл ацетонітрилу кип'ятили 7 год, суміш охолоджували, ацетонітрил випаровували. Олієподібну масу кристалізували затиранням з 3 мл петролейного ефіру, маточний розчин декантували і додатково промивали осад 5 мл петролейного ефіру, відфільтровували, сушили. Одержаний продукт, що містить головним чином бромід 2 (0.26 г) ($\text{X}=\text{Br}$), тричі екстрагували гарячою водою, об'єднані порції екстракту фільтрували з вугіллям і висаджували азолій перхлорат додаванням надвишку перхлорату натрію до водного розчину. Суспензію охолоджували, сіль 2 ($\text{X}=\text{ClO}_4$) відфільтровували, промивали водою, сушили. Вихід 0.05 г (25 %); т.пл. 186—186.5 °С. За температурою плавлення та спектрами ПМР продукт ідентичний одержаному у попередньому експерименті.

Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з нітрометаном. Суміш 0.5 г (1.47 ммоль) сполуки 1 та 2.5 мл нітрометану інтенсивно кип'ятили 8 год в умовах повільного видалення розчинника з реакційної суміші до утворення в'язкого розчину. Реакційну суміш охолоджували, кристали нітрату бензімідазолію відфільтровували, промивали ефіром. Вихід 0.3 г (56 %). Т.пл. 177—178.5 °С (нітрометан).

Знайдено, %: С 69.9; Н 5.6; N 11.9. $C_{21}H_{19}N_3O_3$. Розраховано, %: С 69.8; Н 5.3; N 11.6.

При дії на сіль перхлорату натрію у воді одержується перхлоратна сіль 2 (т.пл. 186—186.5 °С), що ідентична виділеній у попередніх експериментах.

При нагріванні солі 2 ($X=OAc$) з нітрометаном з наступними випаровуванням, відділенням солей з дисперсії в бензолі, очисткою бензольного розчину на силікагелі та випаровуванням розчину виділяли 48 % смолоподібного продукту, який містить головним чином 1,3-добензил-2-нітрометил-2Н-бензімідазолін 3 (R_f 0.90). 1H ЯМР (C_6D_6), δ , м.д.: 3.20 с (2H) (CH_2NO), 3.99 с (4H) (CH_2N , Bn), 6.43 м (1H, CHN), 6.65 м (2H), 6.84 м (2H) (C_6H_4), 7.08 м (10H) (Ph).

Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з піперидином. А. Суміш 0.3 г (0.88 ммоль) азоліну 1, 2.5 мл піперидину інтенсивно кип'ятили 6 год в умовах повільного видалення розчинника з реакційної суміші до утворення в'язкого розчину. Після охолодження розчину залишок піперидину випаровували у вакуумі. Кристали азоліну 4 розтирали з петролейним ефіром, відфільтровували, сушили. Вихід 0.21 г (62 %). Т.пл. 75—76 °С (ацетонітрил).

Знайдено, %: С 81.6; Н 7.6; N 11.3. $C_{26}H_{29}N_3$. Розраховано, %: С 81.4; Н 7.6; N 11.0.

1H ЯМР сполуки 4 (C_6D_6), δ , м.д.: 1.20 с (6H) (CH_2C), 2.48 с (4H) (CH_2N) (Piper), 4.09 с (4H) (CH_2N , Bn); 5.41 с (1H) (CHN); 6.29 (2H), 6.66 (2H), 7.14 м (10H) (Ar). ^{13}C ЯМР сполуки 4 (C_6D_6), δ , м.д.: 25.20 (C^4), 26.37 ($C^{3,5}$), 47.01 ($C^{2,6}$) (Piper.), 50.62 (CH_2N), 100.78 (CHN), 104.34 ($C^{4,7}$), 118.27 ($C^{5,6}$) (C_6H_4), 138.94 (C^1N) (Ph), 140.19 (knot-C) (C_6H_4).

Б. Зустрічний синтез азоліну 4. Суміш 0.5 г (1.25 ммоль) перхлорату 2а, 0.55 г (1.26 ммоль) 55 %-ї дисперсії гідриду натрію у мінеральній олії та 5 мл піперидину перемішували при кімнатній температурі 0.5 год (до повного виділення еквівалентної кількості водню). Піперидин випаровували у вакуумі, утворений осад сушили при 50 °С 0.5 год, розчиняли його в 5 мл толуолу і розчин фільтрували від перхлорату натрію. Толуол випаровували в вакуумі, осад азоліну 4 розтирали з гексаном, відфільтровували, сушили. Вихід 0.35 г (73 %). Т.пл. 75—76 °С (ацетонітрил). За температурою плавлення та спектрами ПМР продукт ідентичний сполуці 4, одержаний за методом А.

Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з сіркою в толуолі. А. Суміш 0.68 г (2 ммоль) азоліну 1, 0.19 г (6 ммоль) сірки та 4 мл

толуолу кип'ятили 4 год, толуол відганяли, осад розтирали з гексаном, відфільтровували, промивали ізопропанолом, гексаном, сушили. Вихід технічного продукту — 0.66 г, з якого перекристалізацією з ізопропанолу виділено 0.50 г (76 %) 1,3-добензилбензімідазол-2-тіону 5. Т.пл. 184 °С (ізопропанол). Ідентичний продукту 5, що одержується з солі 2 та сірки у присутності триетиламіну в ацетонітрилі. 1H ЯМР сполуки 5 ($CDCl_3$), δ , м.д.: 5.65 с (4H) (CH_2N); 7.09 м (4H), 7.33 м (10H) (C_6H_4). ^{13}C ЯМР сполуки 5 ($CDCl_3$), δ , м.д.: 48.36 (CH_2N), 109.42 ($C^{5,6}$), 122.81 ($C^{4,7}$), 127.26 (C^4 , Ph), 127.56 (C^2 , Ph), 128.53 (C^3 , Ph), 131.78 (knot-C, C_6H_4) 135.40 (C^1N , Ph), 170.81 ($C^2=S$).

Б. Синтез тіону 5 з ацетату 1,3-добензилбензімідазоліну та сірки. Суміш 0.4 г (1.11 ммоль) ацетату 1,3-добензилбензімідазоліну 2 ($X=OAc$) та 0.11 г (3.4 ммоль) сірки у 4 мл толуолу кип'ятили впродовж 10 хв або перемішували при кімнатній температурі протягом 2 год. Розчинник випаровували та залишок розтирали з 5 мл петролейного ефіру. Осад відфільтровували, промивали петролейним ефіром, сушили. Вихід тіону 0.4 г (100 %). Після перекристалізації з ізопропанолу одержували 0.25 г (63 %) чистого тіону 5, який ідентичний взірцю продукту, отриманому за методикою А.

Ацетат 1,3-добензилбензімідазоліну 2 ($X=OAc$) для цього експерименту готували обміном перхлорат йону на ацетат при дії ацетату калію на відповідну сіль 2 ($X=ClO_4$) у метанолі. 1H ЯМР сполуки 2 ($X=OAc$) ($DMSO-d_6$), δ , м.д.: 1.72 с (CH_3C); 5.89 с (4H) (CH_2N); 7.27 м (7H), 7.59 м (5H), 7.96 (2H) (Ar), 11.63 с (CHN).

Взаємодія 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну 1 з 4,4'-динітродифенілдисульфідом. Суміш 0.3 г (0.88 ммоль) азоліну 1, 0.27 г (0.88 ммоль) 4,4'-динітродифенілдисульфиду та 3 мл ацетонітрилу кип'ятили 14 год. Реакційну суміш охолоджували, осад відфільтровували, промивали невеликими порціями ізопропанолу, а потім петролейним ефіром, сушили. Одержували 0.38 г суміші 1,3-добензилбензімідазол-2-тіону і 4,4'-динітродифенілсульфіду (за даними ТШХ та зустрічного синтезу компонентів), яку перекристалізовували з ізопропанолу (вихід 0.19 г). Для виділення індивідуальних компонентів суміш продуктів повільно кристалізували з ізопропанолу, кристали розділяли пінцетом, промивали ізопропанолом. У результаті отримували 0.09 г (37 %) 4,4'-динітродифенілсульфіду 6 (т.пл. 158—159 °С) та 0.07 г (24 %) 1,3-добензилбензімідазол-2-тіону 5 (т.пл. 184 °С). 4,4'-Динітродифенілсульфід 5 іден-

тичний продукту, одержаному з 4-нітрохлорбензолу та сульфиду натрію у диметилформаміді, 1,3-дибензилбензімідазол-2-тіон 5 — ідентичний продукту реакції азолієвих солей 2 та сірки в присутності триетиламіну в ацетонітрилі, а також продукту реакції азоліну 1 з сіркою в ацетонітрилі (див. попередню методику). Крім вказаних сполук (5, 6), інших продуктів в реакційній суміші не виявлено (дані ТШХ). ^1H ЯМР сполуки 6 (CDCl_3), δ , м.д.: 7.52 д (2H, $J=8.6$ Гц), 8.23 д (2H, $J=8.6$ Гц) (C_6H_4). ^{13}C ЯМР сполуки 6 ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 124.62 ($\text{C}_{2,6}$), 131.14 ($\text{C}_{3,5}$) (C_6H_4), 127.66 (C^1S), 142.50 (C^4N , Ph).

Взаємодія 1,3-дибензил-2-ціанометил-2H-бензімідазоліну 1 з 2,2'-біс-бензотіазолілдисульфідом. А. Суміш 0.85 г (2.5 ммоль) азоліну 1 і 0.83 г (2.5 ммоль) 2,2'-біс-бензотіазолілдисульфиду у 7 мл ацетонітрилу кип'ятили впродовж 11 год, охолоджували та випаровували розчинник у вакуумі. Олієподібну масу розтирали з 7 мл бензолу. Осад (0.44 г) бензотіазол-2-тіону 7 відфільтровували, сушили. Бензольний розчин промивали 30 %-м водним розчином гідроксиду натрію 3×5 мл. З лужного водного розчину концентрованою хлоридною кислотою висаджували 0.2 г суміші, яка головним чином містить бензотіазол-2-тіон 7 (дані ТШХ). Після перекристалізації з бензолу отримували 0.12 г чистого тіону 7, який за температурою плавлення та ІЧ-спектрами був ідентичний товарному продукту. Загальний вихід 0.56 г (67 %). Бензольний розчин після відділення тіону 7 випаровували досуха і залишок розтирали з 6 мл суміші ізопропіловий спирт—гексан, осад технічного 1,3-дибензилбензімідазол-2-тіону (0.4 г) відфільтровували, перекристалізовували з ізопропанолу, сушили. Вихід 1,3-дибензилбензімідазол-2-тіону 5 — 0.20 г (24 %). Т.пл. 184 °С (ізопропанол). Продукт ідентичний сполуці 5, що одержується з солі 2 та сірки у присутності триетиламіну в ацетонітрилі.

РЕЗЮМЕ. Изучены карбеноидные направления реакций превращений 2-цианометильных производ-

ных 2H-бензимидазолинов с органическими электрофильными соединениями на примере реакций 1,3-дибензил-2-цианометил-2H-бензимидазолина 1.

SUMMARY. 1,3-Dibenzyl-2-cyanomethyl-2H-benzimidazoline 1 is characterized by carbenoid reactions with organic electrophiles, in contrast to its 2-unsubstituted analogues which react only on the nitrogen atom of cycle or take part in reductive transformations.

1. Швайка О.П., Коротких Н.И., Асланов А.Ф. // Химия гетероцикл. соединений. -1992. -№ 9. -С. 1155—1170.
2. Herrmann W.A., Kocher K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1997. -36. -P. 2162—2187.
3. Bourissou D., Guerret O., Gabbai P., Bertrand G. // Chem. Rev. -2000. -100, № 1. -P. 39—91.
4. Arduengo A.J. III, Harlow R.L., Kline M. // J. Amer. Chem. Soc. -1991. -113. -P. 361.
5. Arduengo A.J. III, Dias H.V.R., Harlow R.L., Kline M. // Ibid. -1992. -114. -P. 5530.
6. Arduengo A.J. III, Goerlich J.R., Krafczyk R., Marshall W. // J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. - 1998. -37. -P. 1963.
7. Arduengo A.J. III, Krafczyk R., Schmutzler R. et al. // Tetrahedron. -1999. -55. -P. 4523.
8. Коротких М.І., Раєнко Г.Ф., Пехтерева Т.М., Швайка О.П. // Доп. НАН України. -1998. -№ 6. -С. 149—152.
9. Korotkikh N.I., Rayenko G.F., Shvaika O.P. et al. // J. Org. Chem. -2003. -68, № 14. -P. 5762—5765.
10. Arduengo A.J., Calabrese J.C., Davidson F. et al. // Helv. Chim. Acta. -1999. -82. -P. 2348—2364.
11. Arduengo A.J., Davidson F., Dias H.V.R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1997. -119. -P. 12742—12749.
12. Коротких Н.І., Раєнко Г.Ф., Швайка О.П. // Доп. НАН України. -2000. -№ 2. -С. 135—140.
13. Ельцов А.В. // Журн. орган. химии. -1967. -3, вып. 1. -С. 199—204.
14. Pazdro K.M., Polaczkowa W. // Roczn. Chem. -1971. -54. -S. 1487—1494.
15. Ельцов А.В. // Журн. орган. химии. -1965. -1, вып. 6. -С. 1113—1117.
16. Ельцов А.В. // Там же. -1965. -1, вып. 7. -С. 1307—1311.
17. Оаз С. Химия органических соединений серы. -М.: Химия, 1975. -С. 35, 36.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Донецьк

Надійшла 12.07.2004

М.В. Пономаренко, Л.Ф. Лур'є, Ю.О. Сергучов

ТРАНСАНУЛЯРНА ЦИКЛІЗАЦІЯ 3,7-ДИМЕТИЛЕНБІЦИКЛО[3.3.1]НОНАНУ ПІД ДІЄЮ $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$

Показано, що реакція 3,7-диметиленбіцикло[3.3.1]нонану з $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ у присутності нуклеofilів протікає як трансанулярна циклізація з утворенням похідних 1-фторометиладамантану.

Важливою проблемою органічної хімії є розробка нових селективних методів введення фтору і фторовмісних груп у молекули органічних сполук, що модифікує їхні біологічні властивості, підвищує їх стабільність до метаболізму і збільшує тривалість дії лікарських препаратів на їх основі. Розробка селективних методів синтезу фторовмісних функціональнозаміщених похідних адамантану є актуальною задачею, оскільки останні є структурними блоками ряду фізіологічно активних сполук [1, 2].

Для селективного фторування органічних сполук в останні роки використовують електрофільні N–F реагенти [3]. Реакції електрофільних N–F реагентів з ненасиченими сполуками зазвичай проводять у нуклеофільних і дисоціюючих розчинниках, оскільки ці реакції в апротонних малополярних розчинниках з низькою нуклеофільністю (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Fреон-113, ТГФ та ін.) протікають з утворенням складної суміші продуктів [4].

У протонних розчинниках і ацетонітрилі циклічні і фенілзаміщені олефіни взаємодіють з N-фторобіс[трифторометилсульфоніл]імідом [4], 1-фторо-2,3,4,5,6-пентахлоропіридиній трифлатом [5], N,N'-дифторобіпіридиній біс(тетрафтороборатом) [6] і 1-хлорометил-4-фторо-1,4-діазоніабіцикло[2.2.2]октаном біс(тетрафтороборатом), відомим як F–TEDA– BF_4 [7], з утворенням продуктів приєднання до кратного зв'язку атома фтору і відповідного зовнішнього нуклеофілу.

Одним з комерційно доступних N–F реагентів є $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$, що являє собою білу кристалічну речовину, яка розчиняється в більшості органічних розчинників (ефір, ТГФ, CH_2Cl_2 , CH_3CN , PhCH_3) [3]. Реагент використовується для фторування карбаніонів, енолятів, ефірів енолів і застосовується при одержанні фторованих проміжних сполук для виробництва лікарських засобів. Однак в літературі практично не відомі реакції $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ з олефінами. У роботі [8] при фторуванні глікалів з використанням $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ в ацетонітрилі продукт фторування був отриманий з виходом лише 30 %. Мабуть, це пояснюється тим,

що $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ є набагато слабшим електрофілом, ніж F–TEDA– BF_4 та інші фторуючі реагенти, в яких атом фтору зв'язаний з зарядженим четвертинним атомом азоту ($\text{R}_3\text{N}^+\text{–F}$) [9].

У попередніх роботах ми вивчали трансанулярну циклізацію 3,7-диметиленбіцикло[3.3.1]нонану при дії реагенту F–TEDA– BF_4 у нуклеофільних розчинниках [10] і в моноглімі [11], в результаті був отриманий ряд заміщених 1-фторометиладамантанів, які можуть бути фізіологічно активними сполуками.

У цій роботі ми повідомляємо про результати вивчення фторуючих властивостей реагенту $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ у реакціях трансанулярної циклізації 3,7-диметиленбіцикло[3.3.1]нонану (1).

У результаті взаємодії $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ із сполукою 1 у середовищі нуклеофільних розчинників відбувається трансанулярна циклізація з утворенням продуктів фторування (2) і продуктів кислотної циклізації (3) (схема 1), вихід яких у залежності від умов приведений у таблиці.

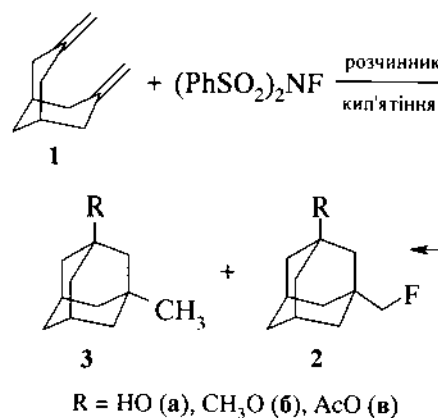


Схема 1.

У середовищі водного діоксану продукт фторування 2а утворюється з виходом 64 %, а побічним є продукт кислотної циклізації 3а. Продукт 3а, очевидно, є результатом взаємодії дієну 1 з імідом $(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$, що утворюється за реакцією та має кислотні властивості (рН водного

Умови проведення реакцій сполуки 1 з $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$

Розчинник	τ , год	Вихід продуктів*, %	
		2	3
Діоксан/ H_2O = 12.5/1	30	2а — 64	3а — 35
Метанол	14	2б — 36	3б — 64
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ = 1/2.5	30	2в — 39	3в — 60
$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{**}$	~230	2в — 93	—

* Вихід по ГРХ; ** 1 : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ = 1:3.

розчину дорівнює 3—4 [12]).

При проведенні реакції сполуки 1 з $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ в метанолі і суміші $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ = 1/2.5 продукти фторування 2б і 2в утворюються з виходами до 40 %, основними є продукти кислотної циклізації 3б і 3в з виходами ~60 %.

Найбільший вихід продукту фторування при взаємодії сполуки 1 з $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ отримали в хлористому метилені з додаванням оцтової кислоти у триразовому надлишку до дієну 1. Продукт 2в у зазначених умовах утворюється з виходом 93 %, але через значне зниження полярності реакційного середовища час реакції складає близько 230 год. Реакція дієну 1 з F-TEDA-BF_4 в аналогічних умовах не відбувається через нерозчинність фторуючого реагенту в хлористому метилені.

Структура продуктів 2а-в і 3а-в підтверджена даними спектрів ПМР, ^{19}F ЯМР і ^{13}C ЯМР, що цілком відповідають даним спектрів для цих сполук, наведених у роботі [10]. Для сполук 2а-в характерними сигналами є триплет при -230 м.ч. у спектрі ^{19}F ЯМР і дублет біля 4 м.ч. у спектрі ПМР групи CH_2F з константою спин-спінової взаємодії фтору з протонами ~48 Гц. У спектрах ПМР продуктів 3а-в спостерігається характерний синглет близько 0.86 м.ч. протонів CH_3 -групи. Крім того, в ПМР-спектрі сполуки 3б при 3.3 м.ч. спостерігається синглет протонів OCH_3 -групи, а в ПМР-спектрі сполуки 3в — синглет протонів $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ -групи при 1.96 м.ч.

Високий вихід продукту дифторування був отриманий у реакції дієну 1 з $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ у моноглімі в присутності $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ (співвідношення $1/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ = 1/3), де 1-фторометил-3-фтороадамантан (4) утворюється з виходом 81 % (схема 2).

Спектральні дані сполуки 4 аналогічні наведеним у роботах [10, 11] для цього продукту. Крім сигналів групи CH_2F , які аналогічні сиг-

лам цієї групи для продуктів 2а-в, у спектрі ^{19}F ЯМР продукту 4 спостерігається характерний для фтору у вузловому положенні адамантану синглет при -133.41 м.д.

Можливо, у цій реакції "електрофільний" фтор $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ приєднується до подвійного зв'язку дієну, а фторид-аніон з тетрафтороборатного протийона $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ зв'язується з вузловим положенням адамантану в результаті атаки на проміжний адамантильний карбокатион, через який протікає реакція [13].

Утворення продукту 4 підтверджує участь тетрафтороборатного протийона F-TEDA-BF_4 як донору фторид-аніона в реакціях з олефінами в моноглімі [11] і нітрометані [8].

У цілому слід зазначити високу селективність трансанулярної циклізації дієну 1 з $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$. Висока розчинність $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ у слабополярних органічних розчинниках (CH_2Cl_2 , моноглімі та ін.) дозволяє варіювати умовами проведення реакцій для досягнення найбільших виходів продуктів фторування 3,7-диметиленбіцикло[3.3.1]нонану. Відсутність власного протийона у реагента $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ дає можливість при фторуванні ненасичених сполук більш ефективно використовувати для синтетичних цілей добавки зовнішніх нуклеofilів, тому що при цьому зникає конкуренція з власними протийонами, яка має місце при використанні четвертинних NF реагентів ($\text{R}_3\text{N}^+\text{-F}$).

Сpektри ЯМР отриманих продуктів записані на приладі Varian VXR-300 у CDCl_3 ; ПМР — 299.95 МГц (внутрішній стандарт — TMC); ^{13}C ЯМР — 75.4 МГц; ^{19}F ЯМР — 282.2 МГц (внутрішній стандарт — CFCl_3). Контроль протікання реакції і чистоти продуктів здійснювався за допомогою ГРХ на приладі Chrom-5 і ТШХ на пла-

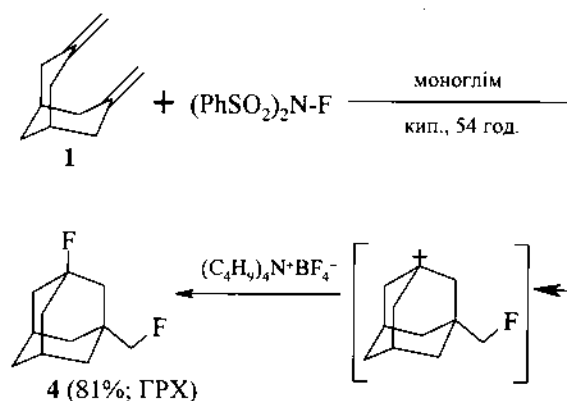


Схема 2.

стинках Silufol. Для препаративного розділу продуктів методом колоночної хроматографії використовували силікагель фірми Merck — Geduran® Si60 (0.063—0.200 мм).

3,7-Диметиленбіцикло[3.3.1]нонан (1) отримували по відомим методикам [14].

У типовій експериментальній процедурі 1.23 ммоль дієну 1, 1.43 ммоль $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ кип'ятили зі зворотним холодильником при перемішуванні в 10 мл розчинника 14—54 год. Розчинник на 3/4 упарювали, доливали 40 мл H_2O , екстрагували CH_2Cl_2 (5×10 мл), потім висушували та випаровували. У досліді, в якому продукт 2в був одержаний з виходом 93 %, у реакційну суміш додавали оцтову кислоту 3.69 ммоль і кип'ятили 230 год (таблиця). Для одержання продукту 4 (схема 2) в реакційну суміш разом із сполукою 1 і $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ додавали 3.69 ммоль $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$.

Продукти виділяли колоночною хроматографією на силікагелі (елюент — гексан : ефір = 20:1).

Автори щиро дякують професору Ю.Г. Шермолівичу за надання реагенту $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ для наших досліджень.

РЕЗЮМЕ. Показано, что реакция 3,7-бисметиленбицикло[3.3.1]нонана с $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ в присутствии нуклеофилов протекает как трансаннулярная циклизация с образованием производных 1-фторметиладамантиана.

SUMMARY. It is established that 3,7-dimethylenebicyclo[3.3.1]nonane with $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ in the presence of nucleophiles undergo transannular cyclization to 1-fluoromethyladamantane derivatives.

1. Villhauer E.B., Brinkman J.A., Naderi G.B. et al. // J. Med. Chem. -2003. -**46**. -P. 2774—2789.
2. Даниленко Г.И., Шабловская Е.А., Антонова Л.А. и др. // Хим.-фарм. журн. -1998. -**32**, вып. 2. -С. 28—30.
3. Фурин Г.Г., Файнзильберг А.А. // Успехи химии. -1999. -**68**, вып. 3. -С. 725—759.
4. Des Marteau D.D., Xu Z.-Q., Witz M. // J. Org. Chem. -1992. -**57**. -P. 629—635.
5. Umemoto T., Fukami S., Tomizawa G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1990. -**112**. -P. 8563—8575.
6. Umemoto T., Nagayoshi M., Adashi K., Tomizawa G. // J. Org. Chem. -1998. -**63**. -P. 3379—3385.
7. Banks R.E. // J. Fluorine Chem. -1998. -**87**, № 1. -P. 1—17.
8. Albert M., Dax K., Ortner J. // Tetrahedron. -1998. -**54**. -P. 4839—4848.
9. Gilinski A.G., Pez G.P., Syvret R.G., Lal G.S. // J. Fluorine Chem. -1992. -**59**. -P. 157—162.
10. Serguchev Yu.A., Lourie L.F., Ponomarenko M.V. // Mendeleev Commun. -2000. -№ 3. -P. 121—123.
11. Serguchev Yu.A., Lourie L.F., Ponomarenko M.V. // Ibid. -2002. -№ 1. -P. 23—25.
12. Дыханов Н.Н. // Журн. общ. химии. -1959. -**29**. -С. 3602—3606.
13. Нестеренко А.М., Пономаренко М.В., Лурье Л.Ф., Сергучев Ю.А. // Теорет. и эксперим. химия. -2002. -**38**, № 3. -С. 153—158.
14. Stepanov F.N., Suchoverchov V.D. // Angew. Chem. -1967. -**79**, № 19. -S. 860.

УДК 541.64:539.2

О.О. Бровко, Т.А. Сергеева, Л. А. Гончарова, В.І. Штомпель, О.О. Кочетов,
Л.М. Сергеева, Г.В. Єльська

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН НА ОСНОВІ НАПІВВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК

За допомогою методів динамічного механічного термічного аналізу і рентгеноструктурного аналізу досліджено в'язкопружні властивості та мікрофазову структуру сформованих на основі напів-ВПС водопроникних полімерних мембран. Проведено їхній якісний та кількісний аналізи. Встановлено взаємозв'язок між рівнем гетерогенності отриманих полімерних мембран та їхньою проникністю.

Полімерні мембрани, як відомо, являють собою тонкі плівки, що служать за напівпроникні бар'єри для газоподібних та рідких перміатів. Сьогодні існує безліч підходів при розгляді проблем, пов'язаних з конструюванням та дослідженням робочих характеристик та властивостей полімерних мембран (ПМ). Одним з таких підходів є структурний підхід, суть якого полягає у розгляді безпосереднього взаємозв'язку між структурою та властивостями ПМ [1]. Вважається, що недостатньо знати лише те, що відбувається процес транспортування перміату крізь пори. Надзвичайно важливо також встановити походження цих пор та розробити нові способи формування мембран. Можливість розв'язання такої задачі обумовлена тим, що просторові та хімічні властивості мембранних пор за своєю природою є скоріше динамічними, ніж статичними, і, відповідно, чутливими до зміни їхньої взаємодії з розчинником або пороутворювачем та до складу вихідної композиції.

Методологія структурного підходу спирається на розгляд різних морфологічних рівнів, одним з яких є мікроскопічний. Він охоплює надмолекулярну будову та мікрофазову структуру полімерних мембран.

У контексті викладеного вище актуальним є формування ПМ на основі взаємопроникних та напіввзаємопроникних полімерних сіток (ВПС і напів-ВПС відповідно), які переважно є фазово-розділеними системами [2—5]. Саме наявність мікрофазового поділу у ВПС дозволяє отримувати матеріали із специфічними властивостями, в яких один з компонентів відіграє роль матриці або каркасу, що забезпечує механічну міцність

та фізико-хімічну стабільність системи, а другий є носієм певної функціональності або специфічності матеріалу.

Застосування принципу формування ВПС при продукуванні ПМ забезпечує також можливість регулювати їхню мікропористість. Наприклад, при формуванні напів-ВПС з подальшим видаленням за допомогою екстракції лінійного компоненту можна отримати мембрани з розвинутою внутрішньою поверхнею, тобто мікропористі ПМ. До того ж, змінюючи склад ВПС, можна цілеспрямовано регулювати фізико-механічні властивості ПМ.

Підтвердженням викладеного вище є той факт, що сьогодні принцип формування ВПС знайшов своє широке використання при створенні різних за призначенням і властивостями ПМ [6—11]. Його застосування дозволяє виробляти ПМ з регульованими гідрофільно-гідрофобним балансом [7, 8] і пористістю [9, 10], отримувати йонообмінні мембрани [11]. Останнім часом на основі ВПС виготовляють матричні полімерні мембрани [12].

Виходячи із зазначеного вище, метою даної роботи було дослідити і провести якісний та кількісний аналіз мікрофазової структури сформованих на основі напів-ВПС полімерних плівок та встановити взаємозв'язок між їхньою структурою та проникністю.

Об'єктами дослідження були полімерні плівки, отримані на основі напів-ВПС. Лінійним компонентом напів-ВПС був поліетиленгліколь з молекулярною масою (М) 20000 (ПЕГ). Сітчастий компонент являв собою кополімер метакрилового олігомеру — три(етиленгліколь)диметакрилату (ТГМ-3) з метакриловою кислотою (МАК) та з олігоуретанакрилатом (ОУА), синтезованим на

основі 2,4-толуїлендіізоціанату, олігопропіленгліколю ($M=2000$) і монометакрилового естеру етиленгліколю (МЕГ). МАК входила до складу сітки як компонент, потрібний для утворення сайту зв'язування [13]. Співвідношення ТГМ-3 і ОУА в усіх композиціях складало 85/15, а вміст МАК — 10 % мас. від сумарного вмісту ТГМ-3 і ОУА. Формування уретанвмісної акрилатної сітки здійснювали за допомогою ініційованої УФ-опроміненням радикальної полімеризації. Опромінювали композицію за допомогою лампи ДРТ-240 ($\lambda=365$ нм) протягом 30 хв. Як ініціатор радикальної полімеризації використовували кеталь — 2,2-диметокси-2-фенілацетифенон (Aldrich).

В'язкопружні властивості ВПС досліджували за допомогою динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) з використанням лабораторного релаксметра [14]. Вимірювання проводили у режимі розтягування на частоті вимушених синусоїдальних коливань 100 Гц в інтервалі температур від 200 до 500 К. Динамічний модуль пружності (E') та модуль втрат (E'') обчислювали за експериментальними значеннями комплексного модуля пружності (E^*) і тангенса кута механічних втрат ($\tan \delta$). Із графіків температурних залежностей в'язкопружних функцій одержували значення температури склування ($T_{\text{СК}}$). Довжина, ширина та товщина зразків складали приблизно 50, 3,5 та 0,08 мм відповідно.

Рентгеноструктурні дослідження проводили методами ширококутового та малокутового розсіювання рентгенівських променів.

Дослідження методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів здійснювали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая–Шеррера (на "проходження" рентгенівських променів через досліджуваний зразок).

Мікротетерогенну структуру композитів досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою малокутової рентгенівської камери КРМ-1, щільна колімація якої задовольняла умови нескінченної висоти первинного рентгенівського променя [15, 16]. Експериментальні профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів нормували на величину фактора послаблення первинного рентгенівського променя досліджуваними зразками композитів та їх розсіювальним об'ємом. Процедуру внесення колімаційної поправки (приведення профілів інтенсивності до точкової колімації) виконували за методом Шмідта

[17]. Всі рентгенографічні дослідження виконували в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni -фільтром.

Екстракцію ПЕГ з напів-ВПС проводили у киплячій воді в апараті Сокслета. Процедуру екстракції виконували для кожного зразка напів-ВПС окремо й проводили доти, поки вага зразків не залишалась сталою.

Продуктивність ПМ оцінювали, пропускаючи крізь них воду за допомогою спеціальної помпувальної установки, яка забезпечувала потрібний надлишковий тиск 40,7 МПа.

Розглянемо результати ДМТА і проведемо якісний аналіз морфології досліджуваних напів-ВПС. На рис. 1 і 2 наведені температурні залежності E' та $\tan \delta$ відповідно для зразків напів-ВПС із вмістом ПЕГ 9,6 (а) та 16,4 % (б) до (криві 1) та після екстракції (криві 2) ПЕГ. З наведених залежностей випливає, що отримані напів-ВПС (до екстракції) є системами із складною фазовою морфологією. Так, для напів-ВПС з 9,6 % ПЕГ на температурних залежностях модуля пружності та тангенсу механічних втрат спостерігаємо три релаксаційні переходи: в області температур від 200 до 300 К перехід, який відповідає ПЕГ; від 300 до 390 К — складовий ОУА сітчастого кополімеру та від 400 до 510 К — складовий ТГМ-3 сітчастого кополімеру, до складу якої входить також МАК (рис. 1, а та 2, а).

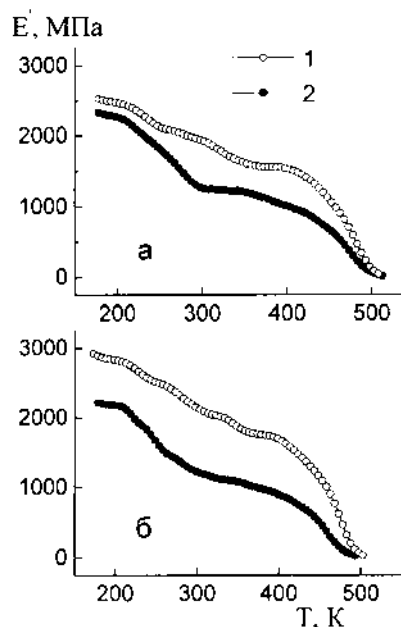


Рис. 1. Температурні залежності E' для вихідної сітки та напів-ВПС до (1) та після (2) екстракції з вмістом ПЕГ 9,6 (а) та 16,4 % (б).

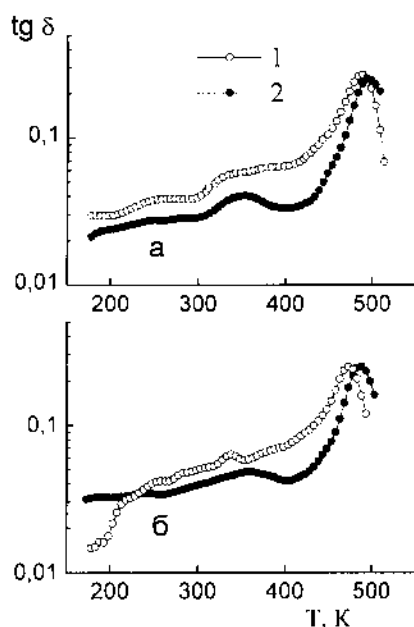


Рис. 2. Температурні залежності $\text{tg}\delta$ для вихідної сітки та напів-ВПС до (1) та після (2) екстракції з вмістом ПЕГ 9.6 (а) та 16.4 % (б).

Збільшення концентрації ПЕГ у напів-ВПС до 16.4 % значною мірою змінює характер зазначених залежностей. Залежність $\text{tg}\delta$ — T характеризується наявністю одного широкого релаксаційного піку, на низькотемпературному крилі якого спостерігаємо плече, що є наслідком накладання релаксаційних переходів ПЕГ та ОУА складової сітки. Слід зауважити, що незалежно від вмісту ПЕГ у напів-ВПС (до екстракції) релаксаційний перехід ОУА виражений неявно — має форму плеча.

Після екстракції ПЕГ зазначені температурні залежності зазнають суттєвих змін. Перехід, пов'язаний з ПЕГ, проявляється у вигляді малопомітних піків, а релаксаційний перехід ОУА складової, натомість, проявляється у вигляді чітких релаксаційних піків незалежно від попереднього вмісту ПЕГ у системі.

Порівнюючи наведені на рис. 1 і 2 залежності, можна також зробити висновок, що ПЕГ, відіграючи роль пластифікатора, зменшує $T_{\text{СК}}$ системи на 5—10 К. До того ж збільшення вмісту ПЕГ у напів-ВПС до 16.4 %, ймовірно, приводить до формування дефектної уретанвмісної акрилатної сітки, що, з одного боку, позначається на зниженні $T_{\text{СК}}$, а з іншого — на розширенні температурного інтервалу, в якому спостерігаємо релаксаційний перехід складової ОУА. Спостерігається також зменшення на 10 К інтервалу між

релаксаційними піками, що на якісному рівні може бути свідченням зниження сегрегації складових сітки та формування більшої міжфазової області. Зазначені структурні зміни, вочевидь, мають позначитися на експлуатаційних властивостях системи, а саме на їхній проникності.

Таким чином, на підставі аналізу наведених залежностей можна зробити такі висновки: по-перше, отримані напів-ВПС є фазоворозділеними системами, в яких ПЕГ та уретанвмісна акрилатна сітка утворюють окремі фази; по-друге, сама сітка є сегрегованою системою, в якій мікрофазовий поділ спричинений термодинамічною не-сумісністю ОУА та ТГМ-3.

З аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм напів-ВПС (рис. 3) випливає, що незважаючи на присутність у їхньому об'ємі різної кількості ПЕГ, здатного до часткової кристалізації, вони в цілому характеризуються ближнім порядком у просторовому розташуванні фрагментів їхніх макроланцюгів. На це вказує прояв на усіх рентгенограмах двох дифракційних максимумів дифузного типу, кутове положення ($2\theta_m$) яких на дифрактограмах становить 18.4 та $\sim 30^\circ$. Як відомо, прояв малоінтенсивного дифракційного максимуму з кутовим положенням $2\theta_m \approx 30.0^\circ$ є наслідком внутрішньомолекулярних інтерференційних ефектів, пов'язаних з ближнім упорядкуванням CH_3 -груп вздовж макроланцюгів ТГМ-3 та фрагментів МEG в ОУА складової композитів, і є присутнім на ширококутових рентгенівських дифрактограмах усіх метакрилових сполук олігомерного і полімерного типів [16, 18]. Головний за інтенсивністю дифракційний максимум при $2\theta_m = 18.4^\circ$ є наслідком міжмолекулярних інтерференційних ефектів, викликаних ближнім поряд-

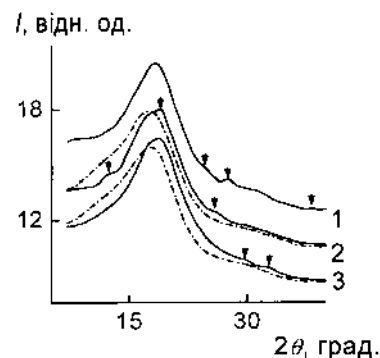


Рис. 3. Ширококутові рентгенівські дифрактограми композитів на основі напів-ВПС з різним вмістом ПЕГ до (—) та після (---) його вимивання: 0 (1); 9.6 (2) та 16.4 % мас. (3).

ком у просторовому розташуванні карболанцюгів та їхніх бокових відгалужень, при цьому відстань між шарами макроланцюгів (d) в композитах у відповідності з рівнянням Брегга ($d = n\lambda/2\sin\theta_m$, де n — порядок дифракційної лінії, що для олігомерів та полімерів дорівнює 1 внаслідок релаксацийного характеру процесів структуроутворення в цих системах, λ — довжина хвилі випромінювання) становить 0.437 нм.

Разом з тим на дифрактограмі вихідної сітки, на тлі вказаних вище двох дифракційних максимумів дифузного типу, також має місце прояв трьох максимумів малої півширини та інтенсивності (вказані стрілками), які можуть бути нерозділеними мультиплетами, що характеризують кристалічну структуру МАК. Однак на дифрактограмах зразків напів-ВПС з 9.6 % мас. ПЕГ спостерігається зникнення деяких з цих максимумів внаслідок зменшення кількості низькомолекулярних фрагментів МАК в одиниці об'єму, але з'являються інші максимуми (вказані стрілкою), викликані, ймовірно, існуванням незначної кількості кристалічної фази ПЕГ, про що особливо свідчить прояв (на тлі головного дифузного максимуму) чіткого максимуму при $2\theta_m = 18.9^\circ$. Здавалося б, що із збільшенням вмісту ПЕГ у напів-ВПС до 16.4 % мас. інтенсивність вказаних дифракційних максимумів, що характеризують кристалічну фазу ПЕГ, має зростати. Проте на дифрактограмі напів-ВПС цього складу зазначені додаткові максимуми відсутні. Але в області кутів розсіювання, пов'язаних з ближнім упорядкуванням CH_3 -груп метакрилових фрагментів макроланцюгів полімерних складових, замість дифузного максимуму при $2\theta_m \approx 30^\circ$ має місце прояв двох дифракційних максимумів (вказані стрілками). Виходячи з цього, прояв додаткових максимумів інтенсивності на дифрактограмі напів-ВПС з 9.6 % ПЕГ, ймовірно, є наслідком виділення певної частки ПЕГ в окремі мікробласти в результаті його термодинамічної несумісності з метакриловими олігомерними складовими сітки на стадії, що передують фотополімеризації. Цей висновок добре збігається з даними ДМТА, наведеними вище.

Після проведення процедури екстракції ПЕГ з напів-ВПС на ширококутових дифрактограмах спостерігаються лише два дифракційні максимуми дифузного типу, характерні для всіх композитів, при цьому головний за інтенсивністю максимум є дещо зсунутим у бік малих кутів розсіювання ($2\theta_m = 17.7^\circ$), порівняно з напів-ВПС, які міс-

тять ПЕГ, що вказує на часткове зростання у їхньому об'ємі відстані між шарами ($d = 0.50$ нм) макроланцюгів. Звертає на себе увагу також значне збільшення інтенсивності розсіювання рентгенівських променів в області $2\theta = 8 \div 15^\circ$, що вказує на появу в об'ємі напів-ВПС з вимитим ПЕГ значної кількості макроланцюгів, брегівська відстань між якими становить $1.10 \div 0.59$ нм.

Виходячи з того, що при вимиванні ПЕГ із зразків досліджуваних напів-ВПС будуть утворюватися нанопори та враховуючи відповідність малокутової рентгенографії теоремі взаємності (для цього методу важливе існування лише контрасту електронної густини в системі, незалежно від того, чи це є мікропустоти та матеріальні мікрочастинки, чи два типи матеріальних мікробластей, що мають різну густину [19]), важливим було також дослідити мікрогетерогенний стан структури цих композитів. Так, проведений аналіз представлених на рис. 4 профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками вихідних композитів з різним вмістом ПЕГ (рис. 4, криві 3) показав, що вони мають мікрогетерогенний характер структури, рівень гетерогенності якої незначною мірою зростає із збільшенням вмісту ПЕГ. При цьому розміщення мікробластей гетерогенності у просторі має статистичний характер. На це вказує зростання інтенсивності розсіювання в області значень вектора розсіювання q від 0.4 до 1.1 нм^{-1} ($q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, при цьому 2θ — кут розсіювання) та відсутність максимуму на профілях розсіювання. Виходячи зі складу композитів, мікроблас-

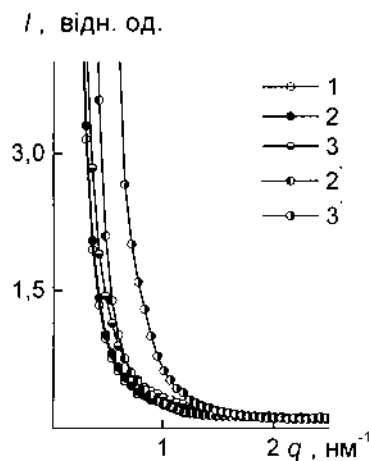


Рис. 4. Профілі малокутового розсіювання рентгенівських променів композитів на основі напів-ВПС з різним вмістом ПЕГ до (1—3) та після (2', 3') його вимивання: 0 (1); 9.6 (2, 2') та 16.4 % мас. (3, 3').

тями гетерогенності можуть бути жорсткі та гнучкі домени поліуретанової складової [18], при цьому за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків до складу жорстких доменів можуть входити також фрагменти молекул ТГМ-3 та МАК. Важливо відмітити, що введення 9.6 % мас. ПЕГ в об'єм композиту, тобто формування напів-ВПС, практично не викликає зростання рівня гетерогенності структури, порівняно з вихідною сіткою.

Як відомо, напівкількісну оцінку рівня мікрогетерогенності структури псевдодвофазових систем можна отримати із порівняння значень їхнього інваріанта Порода Q [20]:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq,$$

величина якого є незалежною (інваріантною) по відношенню до форми мікрообластей гетерогенності та безпосередньо пов'язана із середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) у об'ємі таких систем:

$$Q = 2\pi^2 I_e V \langle \Delta\rho^2 \rangle,$$

при цьому $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \phi_1\phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2$, де ϕ_1 , ϕ_2 і ρ_1 , ρ_2 — об'ємна частка та електронна густина фаз.

Із наведених у таблиці значень цього структурного параметра видно, що значне збільшення рівня мікрогетерогенності структури композитів на основі напів-ВПС реалізується лише після видалення з їхнього об'єму ПЕГ. На це вказує також і значне зростання інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів, особливо в області малих значень вектора q (криві 2', 3'), на підставі чого можна зробити висновок про існування в плівках після вимивання ПЕГ (особливо у напів-ВПС з 16.4 % ПЕГ) поряд з нанорозмірними мікрообластями гетерогенності також значних за розміром областей гетероген-

ності (макрогетерогенного типу), якими можуть бути пори мікро- та (переважно) макророзмірного типів. Останнє знаходить відображення також у характері змін величини діапазону гетерогенності l_p [21, 22] при порівнянні значень l_p для вихідних напів-ВПС та після екстракції ПЕГ (таблиця). Значення цього параметру визначали з аналізу графіків функції $s^3\tilde{I}-s^3$ у відповідності з методом, описаним в роботі [22], де $\tilde{I}$ — інтенсивність малокутового розсіювання рентгенівських променів при щільній колімації первинного променя, а s — значення вектора розсіювання в просторі зворотної ґратки, при цьому $q=2\pi s$. Важливість знання величини структурного параметра l_p полягає в тому, що він безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром ($\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$) різних за величиною електронної густини мікрообластей гетерогенності:

$$l_p = \phi_2 \langle l_1 \rangle = \phi_1 \langle l_2 \rangle.$$

Таким чином, проведені рентгеноструктурні дослідження показали, що введення ПЕГ до складу композитів, тобто формування напів-ВПС, викликає зростання рівня гетерогенності системи, при цьому характер ближнього просторового упорядкування фрагментів макромолекул вихідної сітки в цілому залишається незмінним. Проте екстракція ПЕГ з напів-ВПС викликає зміну їхньої структури як на молекулярному, так і на надмолекулярному рівнях, що може бути наслідком виникнення в об'ємі зразків напів-ВПС пор мікро- та макророзмірного типів.

Було проведено експеримент з оцінки продуктивності (P) ПМ, синтезованих на основі напів-ВПС. Отримані результати наведено нижче:

$C_{\text{ПЕГ}}$, %	0	5	9.6	12.4	16.4
P , л/м ² ·год	3045	3057	5992	10791	9996
(при 40.7 МПа)					

ПМ на основі напів-ВПС, синтезовані у присутності 33 % ДМФА і 12.4 та 16.4 % мас. ПЕГ, після екстракції останнього мають вдвічі більшу продуктивність порівняно із системою, що містила лише 9.6 % ПЕГ. Цілком очевидно, що формування полімерних плівок на основі досліджених напів-ВПС забезпечує потрібну пористість і продуктивність. Саме ці системи є найбільш перспективними для подальшого використання їх як полімерних мембран.

Таким чином, у даній роботі продемонстровано можливість використання фазоворозділених напів-ВПС для виготовлення ПМ. Показано, що виготовлення ПМ на основі ВПС є

Деякі параметри мікрогетерогенної структури полімерних плівок на основі напів-ВПС

Вміст ПЕГ, %	Q, відн. од.		l_p , нм	
	до екстракції	після екстракції	до екстракції	після екстракції
0	80.1	—	10.8	—
9.6	81.5	95.7	8.8	23.7
12.4	84.4	—	12.5	—
16.4	92.8	220.7	16.4	19.6

перспективним шляхом конструювання полімерних мембран з регульованою пористістю. За допомогою методів ДМТА та рентгеноструктурного аналізу встановлено, що фазоворозділені системи з більшим рівнем мікрофазового розділення вихідних компонентів і розвинутою міжфазовою областю забезпечують більшу продуктивність отриманих на їхній основі ПМ.

РЕЗЮМЕ. С помощью методов динамического механического термического анализа и рентгеноструктурного анализа исследованы вязкоупругие свойства и микрофазовая структура сформированных на основе полу-ВПС водопроницаемых полимерных мембран. Проведены качественный и количественный анализы микрофазовой структуры. Установлена взаимосвязь между уровнем гетерогенности полученных полимерных мембран и их проницаемостью.

SUMMARY. By using methods of the dynamic mechanical thermal analysis and X-ray structure analysis the viscoelastic properties and microphase structure of water-permeable polymeric membranes based on semi-IPNs were investigated. Both qualitative and quantitative analyses of microphase structure of semi-IPNs were carried out. The interrelation between a level of heterogeneity of the obtained polymeric membranes and their permeability was established.

1. Кестинг Р. Синтетические полимерные мембраны. -М.: Химия, 1991.
2. Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. -Киев: Наук. думка, 1979.
3. Sperling L.H. Interpenetrating polymer networks and related materials. -New York: Plenum, 1981.
4. Сергеева Л.М., Лунатов Ю.С. // Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. -Киев:

- Наук. думка, 1986. -Т 2. -С. 137—223.
5. Lipatov Yu.S. Phase-separated interpenetrating polymer networks. -Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
6. Kim S.S., Lee Y.M., Cho Ch.S. // Polymer. -1995. -36, №. 23. -P. 4497—4501.
7. Liu C.J., Hsieh K.H., Ho K.S., Hsien T.T. // J. Biomed. Materials Research. -1997. -34. -P. 261—268.
8. Da Silva E., Lebrun L., Metayer M. // Polymer -2002. -43. -P. 5311—5320.
9. Zorin I., Ovcharenko N., Batuto Y., Bilibin A. // e-Polymers. -2003. № 15. -P. 1—8.
10. Mathewa A.P., Packirisamy S., Ranimol S., Sabu T. // J. Membrane Science. -2002. -201. -P. 213—227.
11. M'Bareck C.O., Metayer M., Nguyen Q.T. et al. // Ibid. -2003. -221. -P. 53—68.
12. Srinivasan K. // J. Appl. Polym. Sci. -1998. -70. -P. 19—22.
13. Сергеева Т.А., Пилецкий С.А., Пилецкая Е.В. и др. // Доп. НАН України. -2003. -№ 6. -С. 170—175.
14. Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В. // Физические методы исследования полимеров. -Киев: Наук. думка, 1981. -С. 85—93.
15. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. -1966. -21, № 1. -P. 24—34.
16. Лунатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. -Киев: Наук. думка, 1982.
17. Schmidt P.W., Hight R.J. // Appl. Cryst. -1960. -13. -P. 480—483.
18. Штомпель В.И., Рябов С.В., Маслюк А.Ф. и др. // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. -2000. -42, № 7. -С. 1221—1227.
19. Стэттон В. // Новейшие методы исследования полимеров / Под. ред. Б. Ки. -М.: Мир, 1966. -С. 188—226.
20. Porod G. // Small-angle x-ray scattering / Ed. by O. Glatter, O. Kratky. -London: Acad. Press, 1982. -P. 17—51.
21. Ruland W. // J. Appl. Cryst. -1971. -4, № 1. -P. 70—73.
22. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. -Z. Polymere. -1971. -247. -S. 835—843.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ
Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, Київ

Надійшла 04.01.2005

УДК 54-126:544.133

О.І. Гришук, О.В. Шевчук, В.В. Шевченко

СТРУКТУРА ЕПОКСИАКРИЛАТ-УРЕТАНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ, МОДИФІКОВАНИХ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИМИ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНИМИ ПОЛІТЕРАМИ І ПОЛІЕСТЕРАМИ

Досліджено структуру епоксиакрилат-уретанових композицій, модифікованих гіперрозгалуженими поліетерами і поліестерами з кінцевими гідроксильними, епоксидними і алільними групами. В залежності від типу реакційноздатних груп дані сполуки здатні вбудовуватися при отвердженні системи роздільно в карбо-

© О.І. Гришук, О.В. Шевчук, В.В. Шевченко, 2006

гетероланцюгові, або одночасно в обидві складові з утворенням мікрогетерогенної структури композиту. Специфічність впливу кожного з модифікаторів на структуру отвердженого композиту проявляється лише при збільшенні його вмісту в композиції.

Гібридні композити на основі епоксикарилатних (ЕА) смол, а також продуктів їх модифікації ізоціанатвмісними сполуками — епоксикарилатуретанових (ЕАУ) систем, знайшли ефективне застосування в різних прикладних галузях [1]. В той же час для ЕА-смол і для ЕАУ-композицій залишається актуальним підвищення ряду технологічних та експлуатаційних показників. Серед різного типу сполук, що застосовуються для вирішення даної проблеми, в останні роки на особливу увагу заслуговує напрямок, пов'язаний з використанням як модифікаторів епоксидвмісних композицій сполук нетрадиційної молекулярної архітектури, насамперед, гіперрозгалужених полімерів (ГРП) [2—6]. Їхні макромолекули мають в основному сферичну форму, а тривимірний щільноупакований каркас кожної молекули являє собою концентричні шари лінійних і дендритних елементарних ланок [7]. Очевидно, що така молекулярна архітектура даних сполук повинна вносити певні особливості в структуру отвердженої композиції і, відповідно, її властивості.

Метою даної роботи було вивчення фазової структури епоксикарилатуретанових композицій, сформованих у присутності гіперрозгалужених поліетерів і поліестерів з кінцевими гідроксильними, епоксидними і алільними групами.

Як вихідні компоненти для одержання ЕАУ гібридних сіток використовувалися реактиви фірми DSM Structural Resins (Нідерланди): ЕА — продукт взаємодії метакрилової кислоти з діановою епоксидною смолою, розчинений у стиролі (Daron® XP-45-A-2, вміст стиролу 30 %) і поліізоціанат (ПІЦ) (Daron® XP-40-B-1, вміст NCO груп 30.98 %).

Як ініціатор радикальної полімеризації використовувався дибензоїлпероксид (Lucidol® CH-50L, 50 % суспензія в дициклогексилфталаті), а як каталізатор — N,N-діетиламілін (NL-64-10P, 10 %-й розчин у 2,2,4-триметил-1,3-пентандіол діізобутаноаті) — продукти фірми Akzo Nobel (Німеччина).

Модифікаторами слугували НВР естерного типу з кінцевими аліль-

ними (Boltorn® U2, $M_n=20000$ г/моль) і епоксидними (Boltorn® E1, $M_n=10500$ г/моль, 11 вторинних епоксидних груп) групами; обидва — продукти фірми Perstorp Speciality Chemicals (Швеція), а також НВР етерного типу з кінцевими алільними групами в поєднанні з вторинними гідроксильними групами. Для синтезу даних ГРП [8] використовували комерційний зіркоподібний шестигілковий блок-кополімер (поліетиленоксид—блок-поліпропіленоксид) на основі пропоксильованого сорбіту (Baygal VP.PU 99IK01 P.64, M_n 3300 г/моль — фірми Bayer AG, Німеччина). Дані ГРП мають наступні характеристики: 25V10 — M_n 10500 г/моль, M_w/M_n 1.40, кількість OH груп 33, кількість C=C груп 25; 84V15 — M_n 15400 г/моль, M_w/M_n 1.60, кількість OH груп 33, кількість C=C груп 84; 75V17 — M_n 16900 г/моль, M_w/M_n 3.20, кількість OH груп 68, кількість C=C груп 75; 83V18 — M_n 18200 г/моль, M_w/M_n 3.80, кількість OH груп 79, кількість C=C груп 83.

Використана в даній роботі ЕАУ-композиція складалася з 100 м.ч. ЕА, 38 м.ч. ПІЦ, 1.5 м.ч.

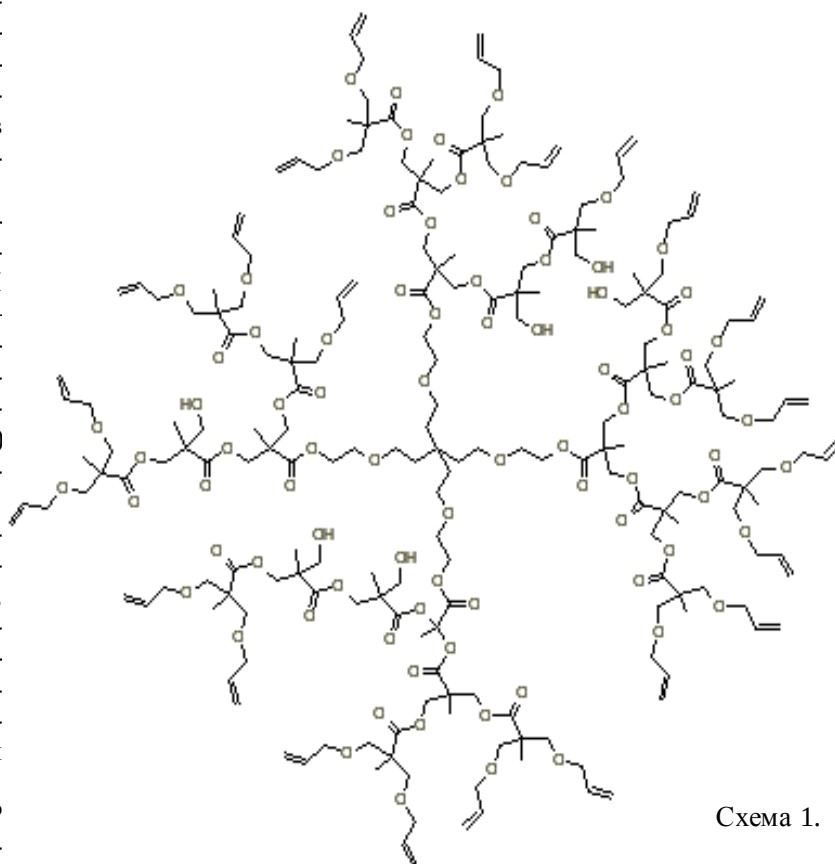


Схема 1.

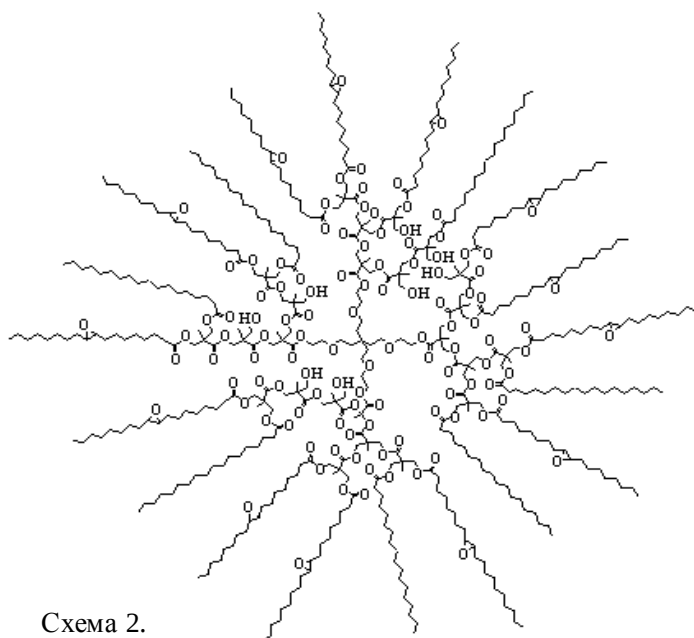


Схема 2.

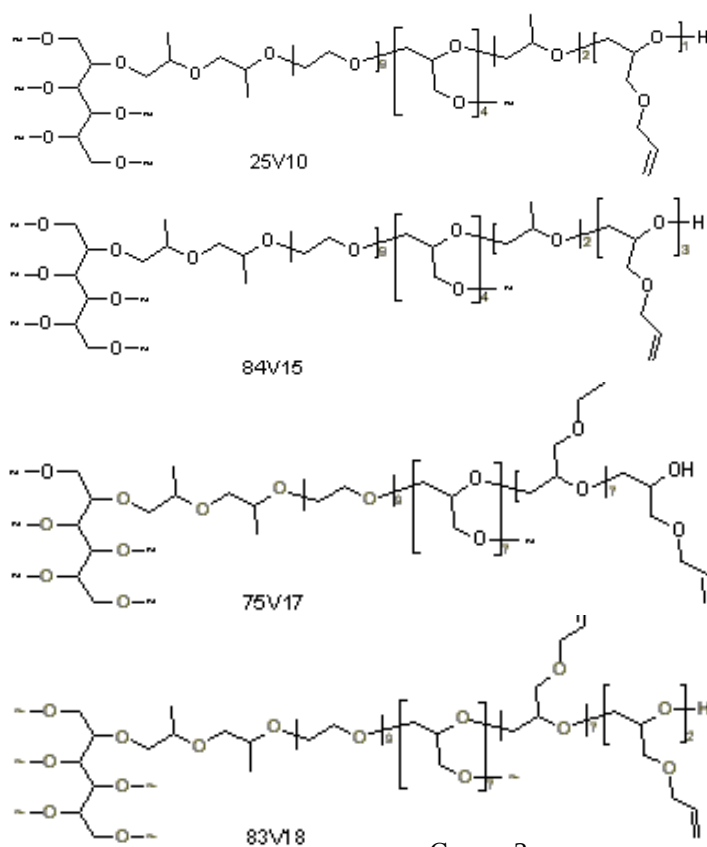


Схема 3.

ініціатора і 1.5 м.ч. каталізатора. Модифіковані VEУН композиції додатково містили модифікатори в кількості 10 і 20 % від загальної маси.

Процес приготування модифікованих ком-

позицій полягав у послідовному змішуванні ЕА з модифікатором, ППЦ, ініціатором і каталізатором до гомогенного стану після додавання кожного з названих компонентів. Отриману композицію після дегазації заливали у тefлонові форми, витримували при кімнатній температурі 60 хв до гелеутворення і далі проводили полімеризацію при 50 °С протягом 15 хв, 80 °С — 30, 140 °С — 30 і 200 °С — 60 хв.

Спектри динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) знімали для отверджених зразків прямокутної форми (50 мм × 10 мм × 4 мм) на частоті вимушених коливань 10 Гц з використанням спектрометра Eplexor 25N виробництва фірми Gabo Qualimeter.

Як реакційноздатні модифікатори були використані наступні ГРП: гіперрозгалужені поліестери з кінцевими алільними групами (АГРП) (схема 1); гіперрозгалужені поліестери з кінцевими епоксидними групами (ЕГРП) (схема 2); гіперрозгалужені поліестери з кінцевими алільними групами в поєднанні з вторинними гідроксильними групами (25V10, 84V15, 75V17 і 83V18) (схема 3).

Завдяки наявності різнотипних функціональних груп у складі даних ГРП протікають три напрямки модифікації ЕАУ-композицій [9]. Це зміна будови карболанцюгової складової ЕАУ сітки за рахунок алільних груп АГРП, зміна будови гетероланцюгової складової за рахунок епоксидних і гідроксильних груп ЕГРП та одночасне вбудовування ГРП естерного типу за рахунок алільних і гідроксильних груп (25V10, 84V15, 75V17 та 83V18). Фазову структуру модифікованих композицій вивчали за допомогою метода ДМТА (рис. 1, 2).

Особливістю температурної залежності тангенса кута механічних втрат для композицій, модифікованих ГРП естерного типу (АГРП і ЕГРП), є наявність на них двох максимумів (при 70 та 240 °С), а також широкого релаксційного переходу в області температур 50—200 °С (рис. 1).

Розширення області релаксації елементів ЕАУ-сітки, як і у випадку каучуків, слід віднести на рахунок формування в системі гетерофазної структури з наявністю великої міжфазної області. Однак при підвищенні концентрації ГРП проявляються значні відмінності у

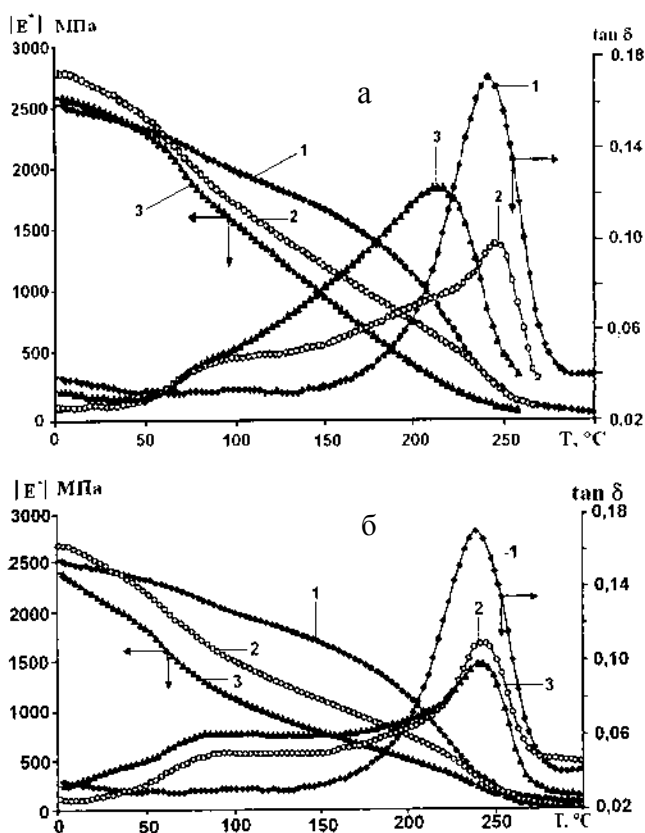


Рис. 1. Дані ДМТА для ЕАУ, модифікованих АГРП (а) і ЕГРП (б) при вмісті модифікатора, %: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20.

релаксацийнній поведінці композитів залежно від функціональності добавок. Вторинні гідроксильні групи ЕА-смоли можуть реагувати безпосередньо і з ізоціанатними групами ПЦ, і з епоксидними групами ЕНВР. Останній, вступаючи в цю реакцію, породжує нову вторинну гідроксильну групу, що може вступати в ті ж самі реакції, що згадані вище. Це приводить до зміни структури сітки і густини її зшивки. Оскільки сегментальна рухливість полімерних ланцюгів різна, кожен тип сегментів у такий спосіб проявляється у вигляді піка або плеча нижче T_g ЕАУ на ДМТА-спектрі. Оскільки T_g ЕАУ-фази при збільшенні вмісту ЕГРП (рис. 1, б) не зменшується, як це відбувається при підвищенні концентрації АГРП (рис. 1, а), можна припустити, що цей модифікатор характеризується меншою спорідненістю до ЕАУ-сітки.

На рис. 2 представлені дані ДМТА для ГРП, здатних змінювати при модифікації будову як карболанцюгової, так і гетероланцюгової складових ЕАУ одночасно. Характер кривих ДМТА для

цих ГРП подібний до такого для систем модифікованих АГРП (рис. 1, а). При введенні модифікаторів, а також при збільшенні їхнього вмісту зменшуються значення T_g ЕАУ-сітки, що вказує на певний рівень сумісності або спорідненості компонентів.

Для всіх типів ГРП при варіюванні кількості модифікатора зміна значення комплексного модуля $|E^*|$ в області позитивних температур, а також зміна інтенсивностей релаксацийних переходів, носить аналогічний характер, як у випадку використання досліджених нами реакційноздатних бутадієн-нітрильних каучуків [9]. При збільшенні вмісту ГРП збільшується і об'ємна частка перехідної міжфазної області. Крім того, чітко проявляється залежність в'язкопружних властивостей та ступеня сумісності у модифікованих ЕАУ від напрямку модифікації. Тобто більший рівень гетерогенності проявляється у системах, сформованих у присутності добавок, здатних робити значний внесок у формування гетерогенної складової гібридної сітки. При цьому переважний внесок добавки в утворення карболанцюгової компоненти веде до зменшення ступеня сегрегації компонентів. Особливо чітко це проявляється при підвищенні вмісту добавок.

Не дивлячись на те, що характер розподілу компонентів у системах, модифікованих різною кількістю ГРП, досить різний і визначається функціональністю та місцезонаштуванням реакційних центрів в структурі добавок, картина релаксацийних процесів у них подібна до такої у композитах, утворених за присутності каучуків [9]. Однак кількість функціональних груп на одній молекулі ГРП більша, ніж на одній молекулі у каучуків. Як відомо, збільшення молекулярної маси компонентів у несумісних системах приводить до збільшення ступеня сегрегації між ними. Подібність релаксацийних процесів при використанні як модифікаторів рідких каучуків і ГРП вказує на те, що можливість внаслідок високої молекулярної маси ГРП формування системи з вищим рівнем гетерогенності певною мірою нівелюється більшим вмістом реакційноздатних груп у перерахунку на одну молекулу.

Використання ГРП з різними співвідношеннями функціональних груп, які беруть участь у формуванні різних складових (гетеро- або карболанцюгової) ЕАУ-сітки, дає змогу дослідити їхній вплив на кінцеві властивості одержаних композитів.

Характерним для цих модифікованих систем

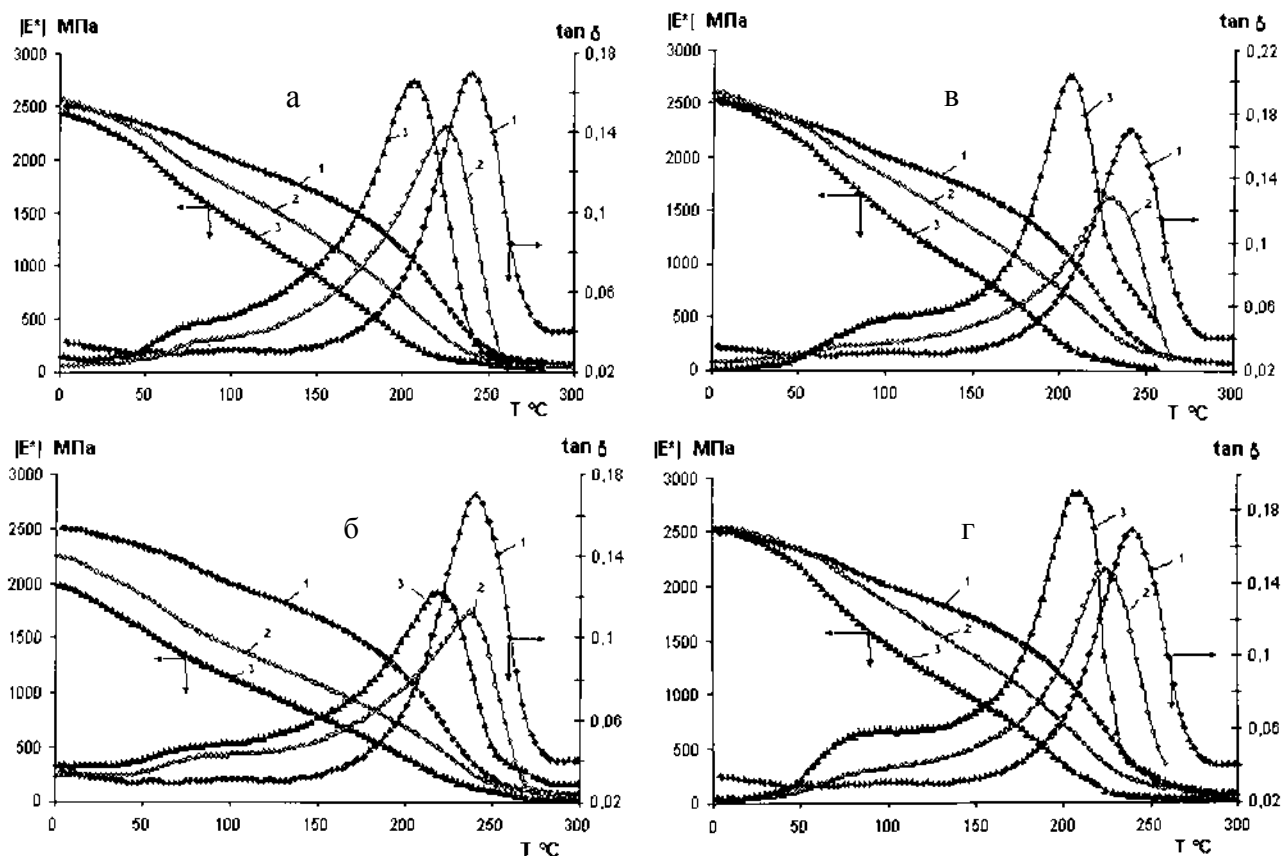


Рис. 2. Дані ДМТА для ЕАУ, модифікованих ГРП при вмісті модифікатора 25V10 (а), 84V15 (б), 75V17 (в), 83V18 (г): відповідно 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20 %.

є різне зниження T_g ЕАУ-фази, а також зміни висоти релаксацийного максимуму по відношенню до відправної ЕАУ-сітки в залежності від співвідношення функціональних груп (рис. 2). При різному співвідношенні функціональних груп ГРП спостерігається також різний ступінь підвищення релаксацийного піку та зміна T_g модифікованих композицій при збільшенні вмісту модифікаторів. У зв'язку з цим, перш за все представляло інтерес порівняти зміни в'язкопружних та інших властивостей систем, модифікованих наступними парами добавок. Це, поперше, 75V17 і 83V18, що характеризуються приблизно однаковим співвідношенням ОН/С=С, але різною кількістю вказаних груп; по-друге, 84V15 і 83V18, які мають практично однакову кількість кінцевих С=С-груп, але різну кількість ОН-груп; по-третє, 84V15 і 25V10, що мають однакову кількість ОН, але різну кількість кінцевих С=С-груп.

Вибрані для порівняння пари систем зручні також тим, що модифікатори характеризуються

приблизно однаковим коефіцієнтом полідисперсності. Разом з тим зміною значення молекулярної маси в даному випадку можна нехтувати, оскільки для вибраних добавок ці характеристики є величинами одного порядку.

Аналіз даних ДМТА для вибраних систем показав, що чим більше ОН і менше кінцевих С=С-груп в складі модифікатора, тим сильніше зменшуються значення T_g ЕАУ-фази у порівнянні з відправною ЕАУ-системою (рис. 2, а, в, г). При цьому збільшення кількості ОН-груп приводить до зростання висоти релаксацийного максимуму (рис. 2, в, г). Можливо тому закономірним виявилось те, що у випадку збереження співвідношення між функціональними групами, але при зміні їхньої загальної кількості в'язкопружні властивості модифікованих систем змінюються практично однаково. Завдяки великій кількості функціональних груп ГРП і їх розташуванню всі вони одразу не можуть вступати в хімічні реакції. Використовується лише частина функціональних груп ГРП, тому збільшення їх кількості в молекулі

ГРП не приводить до зміни в'язкопружних властивостей системи, оскільки вони не вступають у хімічні перетворення.

Таким чином, досліджено структуру ЕАУ-композицій, модифікованих трьома типами функціональних ГРП. Це ГРП, що мають змогу впливати завдяки своїй функціональності на структуру лише карболанцюгової (АГРП), тільки гетероланцюгової (ЕГРП) та одночасно карбо- і гетероланцюгової (25V10, 84V15, 75V17 і 83V18) складових ЕАУ-сітки. Всі модифіковані системи є гетерофазними з наявністю міжфазних областей. Найбільш чітко проявляються відмінності у структурі модифікованих композицій при збільшенні кількості модифікатора. Лише при модифікації ЕГРП величина T_g матриці не зменшується, хоча збільшення концентрації цього модифікатора і приводить до розширення області релаксації, що відповідає утворенню великої кількості перехідних міжфазних областей.

РЕЗЮМЕ. Исследована структура эпоксиакрилат-уретановых композиций, модифицированных гиперразветвленными простыми и сложными полиэфирами с концевыми гидроксильными, эпоксидными и аллильными группами. В зависимости от типа реакционно-способных групп эти соединения способны встраиваться при отверждении системы раздельно в карбо- и гетероцепную или одновременно в обе составляющие с образованием микрогетерогенной структуры композита. Специфическое влияние каждого из модификаторов

на структуру отвержденного композита проявляется только при увеличении его содержания в композиции.

SUMMARY. The structure of bisphenol-A based epoxyacrylate-urethane compositions modified with hyperbranched polyethers and polyesters containing hydroxy-, epoxy- and allylic end groups was investigated. These compounds incorporate separately into carbo- and heterochain or simultaneously into the both components of hardened composition depending on type of reactivity groups with formation of microphase structure of composite. Specific influence of each modifiers on the structure of the hardened composite is reflected only with increasing its contents in the composition.

1. Burchill P.J., Pearce P.J. *Polymeric Materials. Encyclopedia* / Ed. J.C. Salamone. -Boca Raton: CRC Press, 1996. -Vol. 3. -P. 1204—1220.
2. Ratna D., Varley R., Singh Raman R.K., Simon G.P. // *J. Mater. Sci.* -2003. -**38**. -P.147—154.
3. Ratna D., Simon G.P. // *Polym. Eng. Sci.* -2001. -**41**. -P. 1815—1822.
4. Oh J.H., Jang J., Lee S.-H. // *Polymer*. -2001. -**42**. -P. 8339—8347.
5. Mezzenga R., Plummer C.J.G., Boogh L., Menson J.-A.E. // *Ibid.* -2001. -**42**. -P. 305—317.
6. Plummer C.J.G., Mezzenga R., Boogh L., Menson J.-A.E. // *Polym. Eng. Sci.* -2001. -**41**. -P. 43—52.
7. Kim Y.H. // *J. Polym. Sci.: Pt A: Polymer Chemistry*. -1998. -**36**. -P. 1685—1698.
8. Dean K., Cook W.D., Rey L. et al. // *Macromolecules*. -2001. -**34**, № 19. -P. 6623—6630.
9. Грицик О.И., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // *Вопросы химии и хим.технол.* -2005. -№ 2. -С. 116—120.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшла 09.03.2005

УДК 541.64

Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, Ж.-М. Гене, В.І. Висоцька, В.Г. Сиромятніков

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА І ДЕЯКІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ МОЖЛИВОСТІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛАКРИЛАМІДУ, ПРИЩЕПЛЕНИХ ДО ДЕКСТРАНУ

Методом радикальної прищепленої кополімеризації синтезовано ряд прищеплених кополімерів поліакриламід до декстрану. Методами ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії доведено утворення прищеплених кополімерів. Молекулярні характеристики синтезованих сполук були розраховані за даними елементного аналізу, світлорозсіювання та віскозиметрії. Методами світлорозсіювання та віскозиметрії доведено, що внутрішньомолекулярна структура синтезованих сполук залежить від співвідношення мономерних ланок декстрану та ПАА в зразках, що пов'язано з перерозподілом внутрішньомолекулярних Н-зв'язків в залежності від довжини основного та прищепленого ланцюгів. Показано, що синтезовані кополімери зв'язують йони Al^{3+} і тому можуть використовуватись для очищення води.

© Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, Ж.-М. Гене, В.І. Висоцька, В.Г. Сиромятніков, 2006

Полімери з лігандами, здатними зв'язувати йони металів, викликають значний інтерес в останні роки. Особливої актуальності це питання набуло після аварії на Чорнобильській атомній станції, так як поширення йонів важких металів у ґрунті, а особливо в водних ресурсах, привело до катастрофічного погіршення екологічної ситуації не лише в Україні. Відомо, що на даний час в процесах очистки води успішно використовуються як синтетичні [1], так і природні водорозчинні полімери [2—4]. Синтетичні полімери є більш ефективними, ніж природні, але вони нестійкі до дії турбулентного потоку. Перевагою природних полімерів, а саме полісахаридів, є їх стійкість до деградуючого впливу турбулентного потоку та здатність до біорозкладу [5]. Було зроблено спроби поєднати властивості цих сполук шляхом прищеплення синтетичного полімеру на природну основу. Так прищеплено поліакриламід (ПАА) на крохмаль [2], карбоксиметилцелюлозу [6], альгінат натрію [7] тощо. Показано, що дані сполуки є високоефективними флокулянтами. Проте відомості про їх внутрішньомолекулярну структуру, стан у розчині практично відсутні. Безсумнівно, що саме ці дослідження є дуже важливим кроком до розуміння механізму зв'язування забруднювачів, вони дозволять цілеспрямовано синтезувати кополімери з заданою внутрішньомолекулярною структурою, тобто регулювати розміри гідрофобних доменів чи гідрофільних порожнин, які зможуть адсорбувати забруднювачі антропогенного характеру. Дана робота присвячена синтезу та дослідженню здатних до біодеградації водорозчинних прищеплених кополімерів з функціональними групами, що можуть утворювати донорно-акцепторні зв'язки. Ми прищеплювали на декстран поліакриламідні ланцюги, враховуючи, що останній є дуже ефективним флокулюючим агентом. Крім того, ПАА легко піддається хімічному модифікуванню. Як було показано [8], гідролізований ПАА має вищу флокулюючу здатність, ніж вихідний полімер. Вибір декстрану серед широкого кола полісахаридів був обумовлений декількома факторами. По-перше, він є досить доступним полісахаридом з широким спектром молекулярних мас. По-друге, розгалуженість певних декстранів є меншою 0.5 %, що робить їх ідеальною моделлю для наукових досліджень. По-третє, декстриани є достатньо стійкими до дії кислот і основ, а також містять багато здатних до зв'язування гідроксильних груп. Дані системи цікаві не лише з практичної, але і з наукової точки зору завдяки своїй здатності утворювати внутрішньомолекулярні

Н-зв'язки між основним та прищепленими ланцюгами, що приводить до різноманітних інтра- та інтермолекулярних структур [9, 10].

Для синтезу ми використовували декстран (Leuconostoc) з молекулярною масою $M_w=5 \times 10^5$ (Д500) Fluka, декстриани з молекулярними масами $M_w=2 \times 10^4$ (Д20) та $M_w=7 \times 10^4$ (Д70) Serva (Швеція). Цератонітрат амонію (IV) Aldrich (США) був використаний як ініціатор. Акриламід (АА) Reanal (Угорщина) був тричі перекристалізований з хлороформу і висушений у вакуумі протягом 24 год.

Прищеплені кополімери поліакриламід до декстрану синтезували за модифікованою методикою радикальної прищепленої кополімеризації з використанням як ініціатора солі Се (IV) [11]. 0.02 ммоль декстрану розчиняли в 100 мл дистильованої води при перемішуванні і продували очищеним аргонем протягом 15 хв. Ініціатор вводили у вигляді 0.12 ммоль церій амоній нітрату в 0.125 N HNO_3 . 0.1 моль АА додавали через 10 хв після введення ініціатору. Реакційну суміш залишали на 24 год при кімнатній температурі. Отриманий в'язкий розчин розбавляли водою, полімер висаджували ацетоном і ліофільно висушували.

Утворення прищеплених кополімерів підтверджували елементним аналізом на азот, кисень, вуглець і водень (табл. 1) та даними ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії.

Т а б л и ц я 1

Результати елементного аналізу (%)

Зразок	N	C	H	O
Д20-ПАА	17.11	45.91	7.11	25.54
Д70-ПАА	14.89	45.11	6.93	27.24
Д500-ПАА	8.47	42.78	6.73	35.83

ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі Nicolet NIXUS-475 в області $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$. Зразки готували у таблетках з КВг. ^1H ЯМР-спектри записувались на спектрометрі AVANCE (600.13 МГц). Готували розчини кополімерів у D_2O . Експеримент проводився при кімнатній температурі.

Для отримання молекулярних характеристик кополімерів у розчині, а саме середньомасової молекулярної маси M_w , радіусу інерції R_g макромолекулярного клубка та другого віріального коефіцієнта A_2 , використовували метод статистично-

го розсіювання світла. Коефіцієнт надлишкового розсіювання вертикально-поляризованого світла у водних розчинах вимірювали на приладі фірми SEMATECH з He-Ne лазером ($\lambda=632.8$ нм) в області кутів розсіювання від 30 до 150° . Як еталон використовували бензол. Всі розчини і розчинник після розбавлення фільтрувались через фільтри Millipore 0.45 мкм безпосередньо у вимірювальну кювету. Результати обробляли за методом Зіма [12], використовуючи рівняння:

$$\frac{KC}{R_{(q)}} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{q^2}{3} \right] + 2A_2C.$$

Інкремент показника заломлення n/C розчинів кополімерів для розрахунку оптичної сталої визначали інтерферометричним методом [13].

Віскозиметричні дослідження проводили для розведених розчинів при $T=298 \pm 0.1$ К в капілярному віскозиметрі типу Оствальда ($\tau_0=82$ с при $T=298$ К). Результати обробляли за рівнянням [11]:

$$\frac{\eta_{\text{num}}}{C} = [\eta] + k_H[\eta]^2C.$$

В процесі синтезу ми прищеплювали поліакриламід до декстранів різної молекулярної маси, отримавши відповідно прищеплені кополімери Д20-ПАА, Д70-ПАА та Д500-ПАА. Доведено [12], що при концентраціях акриламідів і солі $\text{Ce}(\text{IV})$, які використовувались під час кополімеризації, гомополімер в процесі синтезу не утворюється.

Реакція прищепленої кополімеризації йде за радикальним механізмом за схемою 1 [13].

За даними елементного аналізу (табл. 1) розраховували процентний вміст поліакриламідної та декстранової компонент у прищеплених кополімерах, співвідношення β мономерних ланок ПАА і декстрану в зразках ($\beta = \alpha_1/\alpha_2$, де α_1 — кількість мономерних ланок ПАА, α_2 — кількість мономерних ланок декстрану в макромолекулі прищепленого кополімеру, молекулярну масу прищеплених кополімерів $M_{\text{ПК}}$ ($M_{\text{ПК}} = M_{\text{ПАА}} + M_{\text{Д}}$), а також вміст вологи в зразках. Результати представлені в табл. 2, з якої видно, що загальна молекулярна маса прищеплених ланцюгів ПАА в кополімерах різна — з підвищенням молекулярної маси декстранової компоненти збільшується загальна молекулярна маса щеплень. Згідно з класичними уяв-

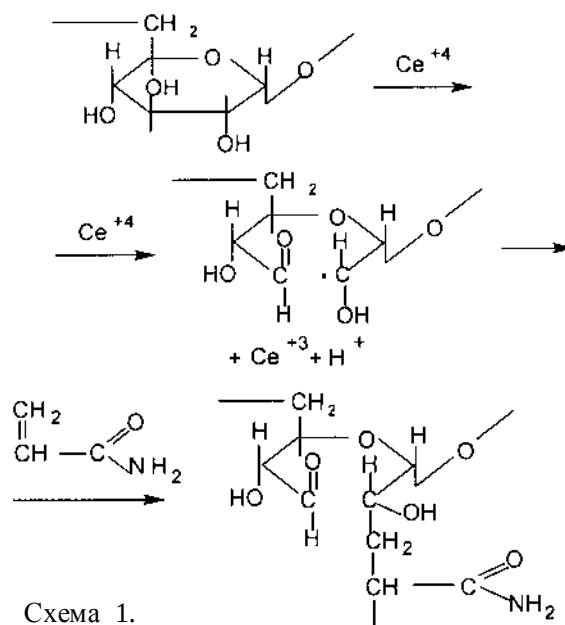


Схема 1.

леннями, ми повинні були отримати кополімери із співрозмірною довжиною і кількістю прищеплених ланцюгів, так як мольне співвідношення $\text{Ce}(\text{IV})$ /декстран і кількість введенного мономера були однаковими в процесі кожного синтезу. На нашу думку, причиною розбіжності теоретично передбачених і отриманих молекулярних характеристик кополімерів Д-ПАА може бути макромолекулярна структура декстрану в розчині. Відомо, що висока регулярність макромолекул полісахаридів приводить до певної впорядкованості їх макромолекулярної структури [13]. Макромолекули декстрану в розчині мають компакту спіралеподібну структуру за рахунок утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, а розмір макромолекулярного клубка залежить від молекулярної маси. Ми вважаємо, що високоорганізована макромолекулярна структура декстрану затруднює проникнення ініціатору всередину макро-клубка, тому реакційно здатними залишаються

Таблиця 2

Молекулярні характеристики прищеплених кополімерів, розраховані за даними елементного аналізу

Зразок	ПАА	Декстран	β	$M_{\text{ПК}} \cdot 10^{-6}$	$M_{\text{Д}} \cdot 10^{-3}$	$M_{\text{ПАА}} \cdot 10^{-6}$	Вологість, % мас.
	% мас.						
Д20-ПАА	85.45	6.35	45	0.28	20	0.26	8.21
Д70-ПАА	75.51	15.35	11	0.41	70	0.34	9.14
Д500-ПАА	42.96	47.25	2	0.92	500	0.42	9.79

тільки гідроксильні групи глікозидного кільця, які знаходяться на поверхні макроклубка. Згідно з умовами проведення реакції на першому етапі ініціатор витрачається на утворення активних центрів на полісахаридному ланцюзі. Однак відомо [14], що ініціатор може як створювати активні центри на полімерному ланцюзі, так і обривати зростаючий ланцюг. Оскільки загальна кількість ініціатору була однаковою для всіх синтезів, а кількість активних центрів різко зменшувалась з молекулярною масою полісахариду, то у випадку синтезу прищепленого кополімеру на основі Д20 значно більша кількість ініціатору залишається незв'язаною і витрачається також на обрив зростаючого ланцюга ПАА. Таким чином, із зменшенням молекулярної маси декстрану, ефективність процесу щеплення зменшується.

ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопією було підтверджено утворення в процесі реакції прищеплених кополімерів. ІЧ-спектри Д500, поліакриламід, а також прищепленого кополімеру Д500-ПАА, як приклад, представлені на рис. 1. В ІЧ-спектрах прищепленого кополімеру в області $750\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ присутні смуги конформаційних коливань α -глюкозидних кілець декстрану, а також характеристичні Амід І (валентні коливання $\text{C}=\text{O}$ груп) та Амід ІІ (деформаційні коливання $-\text{NH}$ груп) смуги ПАА при $1730\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ [16]. В області $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах прищеплених кополімерів декстрану спостерігається широкий розмитий пік, оскільки характеристичні смуги валентних коливань $-\text{OH}$ груп глюкозидного кільця перекриваються не лише з валентними коливаннями $-\text{NH}$ груп поліакриламідних ланцюгів, але також з валентними коливаннями OH груп, зв'язаної води, яка знаходиться в кополімерах (табл.

2) навіть при ретельному висушуванні зразків. Тому коректний аналіз змін спектру в цій області провести досить складно. Для кополімеру Д70-ПАА і, особливо, для Д20-ПАА характеристичні полоси коливань глікозидного кільця стають мало вираженими, що пов'язано з різким зменшенням вмісту декстранової компоненти (табл. 2). Проте на ^1H ЯМР спектрі (рис. 2) навіть для зразка Д20-ПАА із вмістом декстранової компоненти лише 6.35 % (табл. 2) поряд із сильними сигналами протонів ПАА прищеплених ланцюгів, а саме метинових

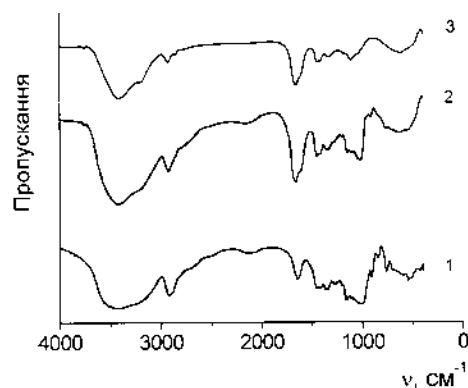


Рис. 1. ІЧ-спектри Д-500 (1), Д500-ПАА (2), ПАА (3).

груп при 2.2 та 2.3 ppm та метилових груп при 1.6 та 1.7 ppm [17], явно проявляються характеристичні резонансні піки протонів метилових і п'яти метинових груп глікозидного кільця при 3.40—3.92 ppm та 4.91 ppm [18].

Таким чином, представлені результати підтверджують утворення прищепленого кополімеру в процесі синтезу.

Молекулярні параметри кополімерів Д-ПАА, визначені методом пружного світлорозсіювання та віскозиметрії, представлені в табл. 3. Значення M_w є значно більшим, ніж молекулярна маса, розрахована за даними елементного аналізу. Це свідчить про те, що дані кополімери у водному розчині знаходяться в асоційованому стані. Порівнюючи значення $M_{\text{ПК}}$ та M_w , розраховано кількість макромолекул в асоціаті N .

Значення другого віріального коефіцієнта A_2 (табл. 3) лише на один порядок більше значення A_2 для систем в θ -розчиннику. Відомо [19], що для непротікаємих клубків гнучколанцюгових макромолекул ($M \geq 2 \cdot 10^4$) в хороших розчинни-

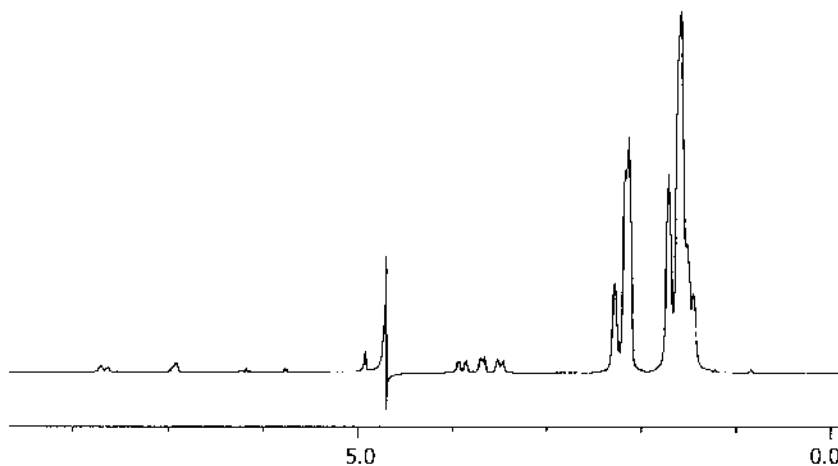


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр кополімеру Д20-ПАА.

Т а б л и ц я 3

Молекулярні параметри прищеплених кополімерів, визначені методом світлорозсіювання

Зразок	$M_{PK} \cdot 10^{-6}$ ^а	$M_w \cdot 10^{-6}$ ^б	N ^в	$A_2 \cdot 10^4$ ^г	R_g ^д , нм	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ ^е , мл·г ⁻¹	$A_2M/[\eta]$
Д20-ПАА	0.28	0.87	3	3.1	60	2.3	1.17
Д70-ПАА	0.41	1.2	3	3.37	52	2.0	2.0
Д500-ПАА	0.92	3.75	4	3.0	135	3.1	3.29

^а Молекулярна маса, розрахована за даними елементного аналізу; ^б молекулярна маса, розрахована за даними світлорозсіювання; ^в кількість макромолекул в асоціаті; ^г другий віріальний коефіцієнт, розрахований за даними світлорозсіювання; ^д радіус інерції макромолекули кополімеру; ^е характеристична в'язкість.

ках існує кореляція між величинами A_2 та характеристичною в'язкістю розчину $[\eta]$. Як було показано [19], для таких систем величина $A_2M/[\eta]$ лежить в межах 1.0—1.4. Для кополімеру Д20-ПАА значення $A_2M/[\eta] = 1.17$ (табл. 3), це свідчить про те, що даний кополімер у розчині знаходиться у вигляді непротікаємих макроклубків з гнучкими ланцюгами. Що і не дивно, так як в даному кополімері 85.45 % ваг. припадає на гнучкі ПАА-ланцюги (табл. 2). Зі збільшенням молекулярної маси декстранової компоненти в кополімерах спостерігається зростання величини $A_2M/[\eta]$ майже в 2 рази (табл. 2, 3). Однак для полісахаридів, а саме целюлози, амілози та їх похідних у термодинамічно хорошому розчиннику при $M \geq 1 \cdot 10^5$ отримано аномально малу величину $A_2M/[\eta]$ [19], що вказує на високий ступінь протікання клубків, тобто на їх рихлу структуру, яка є наслідком підвищеної скелетної жорсткості цих макромолекул. Для наших кополімерів ми, навпаки, спостерігаємо різке збільшення величини $A_2M/[\eta]$ із зростанням вмісту полісахариду — декстрану в кополімері (табл. 1). На нашу думку, це пов'язано з особливістю внутрішньомолекулярної будови макромолекул Д-ПАА. Очевидно, макромолекулярний клубок кополімерів Д-ПАА є непротікаємим і жорстким, що пов'язано з можливістю утворення внутрішньомолекулярних Н-зв'язків між декстрановим і ПАА ланцюгами, що приводить до компактизації макроклубка. Про це свідчить і те, що в ряду кополімерів Д-ПАА при зростанні молекулярної маси макроклубка (M_w) від 0.87 нм для Д20-ПАА до 3.75 нм для Д500-ПАА, тобто в 4 рази, величина R_g збільшується лише вдвічі, а $[\eta]$ — лише в 1.34 рази.

Хоча значення другого віріального коефіцієнта на порядок перевищує значення A_2 у системах, для яких розчинник є близьким до θ (табл.

3), макромолекули Д-ПАА знаходяться в асоційованому стані. Причому із збільшенням вмісту полісахариду в зразках здатність до асоціації в зразках зростає, а значення A_2 практично не змінюється. Таку особливість поведінки даних кополімерів можна попередньо пояснити їх високою здатністю до утворення як внутрішньомолекулярних, так і міжмолекулярних зв'язків, причому міжмолекулярна взаємодія може реалізуватися як через молекули розчинника-води, так і безпосередньо між макромолекулами за рахунок їх гідрофобних областей, аналогічно стабілізації структури у білках [20]. Проте, як відомо, не всі випадки міжмолекулярної взаємодії у розчинах полімерів, особливо для таких складних систем, які здатні утворювати внутрішньомолекулярні полікомплекси, можуть бути описані в рамках існуючих теорій.

Як було зазначено вище (табл. 3) і як видно з рис. 3, при значному зростанні молекулярної маси зразків в ряду кополімерів Д-ПАА ми не спостерігаємо різкого зростання значень характеристичної в'язкості, яка була розрахована за даними рис. 3 і характеризує гідродинамічний об'єм макроклубка в розчині. Це ще раз підтверджує, що структура кополімерів Д-ПАА визначається

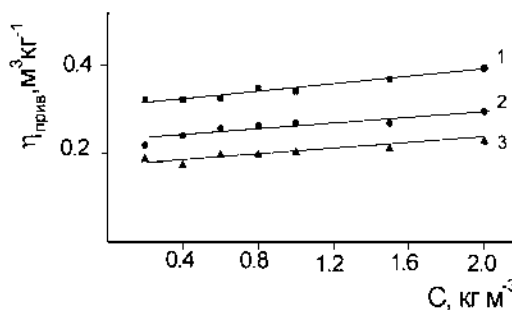


Рис. 3. Концентраційна залежність приведеної в'язкості для Д500-ПАА (1), Д70-ПАА (2) та Д20-ПАА (3).

здатністю компонентів прищепленого кополімеру утворювати внутрішньомолекулярні Н-зв'язки, а саме залежить від співвідношення β мономерних ланок декстранової і ПАА компонент у зразках (табл. 2). Найменше значення β — для кополімеру Д500-ПАА. Тобто в даному випадку утворення внутрішньомолекулярних Н-зв'язків між основним та прищепленими ланцюгами може реалізуватися найбільшою мірою, і, як наслідок, є найбільш компактною структурою макроклубка.

Віскозиметричні дослідження підтвердили вплив молекулярної структури одержаних кополімерів на їх здатність зв'язувати йони важких металів. На рис. 4, як приклад, представлена залежність приведеної в'язкості систем Д-ПАА від концентрації йонів Al^{3+} . Як видно з рис. 4, введення йонів Al^{3+} приводить до значного росту в'яз-

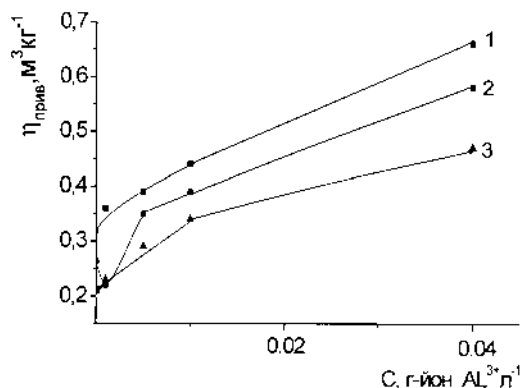


Рис. 4. Залежність приведеної в'язкості розчину прищеплених кополімерів Д500-ПАА (1), Д20-ПАА (2), Д70-ПАА (3) ($C=0.05$ кг·м $^{-3}$) від концентрації йонів Al^{3+} .

кості системи для кополімерів Д500-ПАА і Д70-ПАА у всьому вивченому концентраційному інтервалі введених солей. А для Д20-ПАА при концентрації йона Al^{3+} $C \leq 0.001$ г-йон·л $^{-1}$ спочатку спостерігається незначне зменшення приведеної в'язкості системи, а потім відбувається зростання в'язкості, як і для систем на основі Д500-ПАА і Д70-ПАА. Це ще раз вказує на різну структуру кополімерів Д-ПАА у водному розчині в залежності від молекулярної маси декстранової компоненти в зразках. Як було показано вище за даними світлорозсіювання і віскозиметрії (табл. 3), асоціати Д20-ПАА мають найбільш рихлу структуру. Тому, очевидно, при концентрації йона Al^{3+} $C \leq 0.001$ г-йон·л $^{-1}$ спочатку можливе проникнення йонів всередину рихлого асоціа-

ту, тобто координування йона металу відбувається макролігандами одного асоціату. Зразки Д500-ПАА і Д70-ПАА у водному розчині знаходяться у вигляді компактних асоційованих структур, що затруднює проникнення йона всередину асоціату. Збільшення в'язкості вказує саме на те, що йони металу координуються макролігандами декількох полімерних асоціатів, внаслідок чого зростають гідродинамічний радіус і приведена в'язкість. Отже, зв'язування йонів відбувається поверхневими незв'язаними групами кополімеру у всьому концентраційному інтервалі йонів Al^{3+} . Для кополімеру Д20-ПАА відбувається аналогічний процес при збільшенні концентрації йона металу ($C > 0.001$ г-йон·л $^{-1}$).

Таким чином, вперше було встановлено, що молекулярні параметри продукту реакції при синтезі прищеплених кополімерів поліакриламід та декстрану залежать від довжини полісахаридного ланцюга, на який проводиться щеплення. Структуру даних сполук можна цілеспрямовано модифікувати через варіювання співвідношення мономерних ланок декстрану та ПАА в зразках. Це пов'язано з перерозподілом внутрішньомолекулярних Н-зв'язків в залежності від довжини основного та прищепленого ланцюгів. Встановлено, що при незначній довжині основного ланцюга у водному розчині кополімери Д-ПАА утворюють рихлі асоціати. Зі збільшенням довжини полісахаридного ланцюга в кополімері відбувається компактизація макромолекулярних структур цих кополімерів. Синтезовані кополімери мають не лише науковий, але і практичний інтерес, так як можуть застосовуватися для зв'язування йонів важких металів.

РЕЗЮМЕ. Методом радикальної привитой сополимеризации синтезирован ряд привитых сополимеров на основе декстрана и полиакриламида. Молекулярные характеристики сополимеров были рассчитаны по данным элементного анализа, светорассеивания и вискозиметрии. Методами светорассеивания и вискозиметрии показано, что внутримолекулярная структура синтезированных сополимеров зависит от соотношения мономерных звеньев декстрана и ПАА в образцах, что связано с перераспределением внутримолекулярных Н-связей в зависимости от длины основной и привитых цепей. Показано, что синтезированные сополимеры могут связывать ионы Al^{3+} в водных средах.

SUMMARY. A series of polyacrylamide grafted to Dextran copolymers have been synthesised by ceric-ion-reduced redox initiation method. Molecular characteristic of these compounds were calculated from elemental ana-

lysis, light scattering, viscometry data. Their intramolecular structure depends on the ratio of acrylamide and Dextran monomer units on polymer chains. It deals with the redistribution of H-bonds between main and grafted chains. It was established that graft copolymers polyacrylamide to dextran can bond Al^{3+} ions in aqueous medium.

1. Бектуров Е.А., Бакаутова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. -Алма-Ата: Наука, 1981.
2. Athawale V., Lele V. // Carbohydrate Polymers. -2000. -41. -P. 407—416.
3. Bicak N., Sherrington D., Senkal B. // React. & Func. Pol. -1999. -41. -P. 69—76.
4. Nayak B. R., Singh R.P. // Eur. Polym. J. -2001. -37. -P. 1655, 1666.
5. Araujo M.A., Cunha A.M., Mota M. // Biomaterials. -2004. -25. -P. 2687—2693.
6. Okieimen F.E., Ogbaiifun D.E. // Eur. Polym. J. -1996. -32, № 3. -P. 331—315.
7. Tripathy T., Singh R.P. // Ibid. -2000. -36. -P. 1471—1476.
8. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. -Л: Химия, 1987.
9. Желтоножська Т.Б., Вітовецька Т.В., Куцевол Н.В. та ін. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 8. -С. 121—126.
10. Куцевол Н.В., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2004. -46, № 5. -С. 839—848.
11. Мельник Н.П., Ускова Е.Т., Момот Л.Н., Усков И.А. // Докл. АН УССР. -1986. Сер. Б. -№ 10. -С. 43—46.
12. Owen D.R., Shen T.C. Structure Solubility Relationship in polymers / Eds F.W. Harris, R.P. Seymour. -New York: Academ. Press, 1977.
13. Farag S., Al-Afaleq E.I. // Carbohydrate Polymers 48. -2002. -P. 1—5.
14. Моравец Г. Макромолекулы в растворе / Под ред. В.А. Каргина и И.А. Тютторского. -М: Мир, 1967.
15. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія (Ч.1: Радикальна полімеризація). -Київ: ВЦ "Київський університет", 1999.
16. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмольке. Инфракрасная спектроскопия полимеров. -М.: Химия, 1976.
17. Demchenko O., Zheltonozhskaya T., Turov A. et al. // Abstr. of 5th Conf. "Electronic processes in organic materials", May 24—29, 2004, Kyiv, Ukraine. -P. 176.
18. Wang L.-Q., Tu K., Li Y. et al. // React. & Func. Pol. -2002. -53, № 19.
19. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. -М.: Химия, 1990.
20. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. -М.: Наука, 1974.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 08.11.2004

УДК 678.643

М.М. Братичак, Т.І. Червінський, М.Б. Гагін, Я. Намеснік, А. Кропідловська

СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИ-ОЛІГОЕСТЕРНИХ СУМІШЕЙ В ПРИСУТНОСТІ ПЕРОКСИДНОЇ ПОХІДНОЇ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ЕД-20

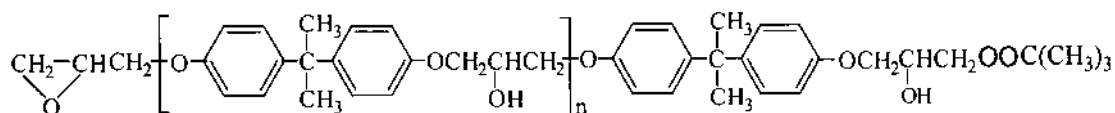
Вивчено структурування епоксидно-олігомерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20, модифікованої гідропероксидом третбутилу смоли ЕД-20, нафтополімерної смоли з епоксидними групами, олігоестеракрилату ТГМ-3 з використанням поліетиленполіаміну як затвердника. Визначено вплив кількості компонентів суміші, тривалості та температури структурування на вміст гель-фракції та твердість плівок, а також на основі ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено хімізм процесу їх формування.

Суміщення епоксидних смол з олігомерами іншої природи проводять, з одного боку, для знепшення матеріалів на основі епоксидів, а з іншого — з метою покращення властивостей виробів на їх основі [1].

На особливу увагу заслуговують суміші, в склад яких, крім епоксидної смоли, входять олігомери, що містять у своїй структурі ненасичені подвійні зв'язки [1, 2]. У більшості випадків ненасичені олігомери слугують пластифікаторами епоксидних композицій і хімічно не зв'язані з полі-

мерною сіткою структурованої епоксидної смоли [1, 2]. Однак така пластифікація епоксидних композицій, незважаючи на те, що дозволяє зменшити крихкість виробів, у загальному, не покращує їх експлуатаційних властивостей. Це зумовлено тим, що ненасичений олігомер, який хімічно не зв'язаний з молекулами епоксидної смоли, в процесі експлуатації полімерного матеріалу "ви-потіває" на поверхню виробу і, тим самим, погіршує його властивості [3]. З метою покращення властивостей епоксидно-олігомерних композицій

© М.М. Братичак, Т.І. Червінський, М.Б. Гагін, Я. Намеснік, А. Кропідловська, 2006



в суміш, яка містить епоксидну смолу ЕД-20 та олігоестеракрилат ТГМ-3, додатково вводять пероксид бензоїлу, диметиланілін і малеїновий ангідрид [4]. Для розбавлення такої суміші часто використовують мономери, зокрема стирол [5, 6]. Епокси-олігомерні композиції готують перемішуванням олігоестеракрилату з епоксидною смолою у співвідношенні 2:1 мас. част. відповідно. Структурування проводять ступінчасто, спочатку при кімнатній температурі і надалі — при 363 К. Ангідрид кислоти, що міститься у суміші, за цих умов реагує з епоксидною смолою з утворенням замість епоксидних груп фрагментів ненасиченого ангідриду [5]. Потім, у присутності пероксиду бензоїлу, який вже при 353 К здатний утворювати вільні радикали, відбувається тривимірною кополімеризація молекул олігоестеракрилату ТГМ-3, модифікованого ангідридом епоксидної смоли та стиролу [5]. Така композиція, незважаючи на покращення властивостей виробів на її основі, є багатокомпонентною і нестабільною при зберіганні.

У роботі вивчена можливість створення тривимірної полімерної сітки на основі епокси-олігомерних сумішей, які не містять ангідриду кислоти, мономеру, пероксиду бензоїлу та прискорювача його розкладу (диметиланіліну).

Епокси-олігомерна суміш, крім діанової епоксидної смоли ЕД-20 і олігоестеракрилату ТГМ-3, містила модифіковану гідропероксидом третбутилу смолу ЕД-20 (смола ЕД-20м), нафтополімерну смолу з епоксидними групами (НПСЕ) та поліетиленполіамін (ПЕПА).

Роль смоли ЕД-20м у такій суміші полягає у тому, що вона при нагріванні слугує джерелом вільних радикалів, які здатні викликати полімеризацію ненасичених зв'язків, що містяться у молекулі олігоестеракрилату ТГМ-3 та нафтополімерної смоли НПСЕ. Це дозволить разом з ПЕПА утворювати продукт, у якому всі компоненти епокси-олігомерної суміші будуть зв'язані між собою в єдину полімерну сітку.

Для роботи використана діанова епоксидна смола марки ЕД-20 українського виробництва з молекулярною масою (M) 350 та епоксидним числом (е.ч.) 20.2 %.

Смола ЕД-20м (формула наведена вище) отримана нами внаслідок хімічної модифікації смоли ЕД-20 гідропероксидом трет-бутилу в присутності каталітичної системи, що складається з 18-краун-6 та ZnCl_2 у співвідношенні 1:3 % мол. Кількість гідропероксиду трет-бутилу, що була використана для реакції, становила 3 моль на 1 епоксидну групу смоли ЕД-20. Модифікацію смоли проводили у середовищі ізопропілового спирту при 323 К впродовж 14 год. Для смоли ЕД-20м знайдено: $M=540$, е.ч. 9.8 % і активний кисень ($[\text{O}]_{\text{акт}}$) 2.9 %.

НПСЕ являла собою продукт, синтезований [7, 8] за радикальною коолігомеризацією ненасичених сполук, що містяться у фракції C_9 , з використанням як ініціатора реакції смоли ЕД-20м. Для НПСЕ знайдено: $M=5050$, е.ч. 0.5 %, бромне число 13.9 г $\text{Br}_2/100$ г продукту.

Олігоестеракрилат ТГМ-3 — сполука з $M=280$, ПЕПА — промисловий продукт марки Б.

Епокси-олігомерні композиції, склад яких поданий у табл. 1, готували перемішуванням при кімнатній температурі 25 %-го ацетонового розчину НПСЕ з епоксидною смолою ЕД-20, смолою ЕД-20м та олігоестеракрилатом ТГМ-3 до одержання однорідної суміші. До утвореної суміші при перемішуванні додавали ПЕПА. Композиції наливом наносили на попередньо знежирені скляні пластинки і проводили ступінчасте їх структурування спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год, а потім при нагріванні (383, 403 або 423 К) протягом 15—60 хв.

Контроль за структурними змінами здійснювали визначенням твердості полімерних плі-

Т а б л и ц я 1

Склад епокси-олігомерних сумішей

Компонент	Вміст компоненту (мас. част. у суміші)									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Смола ЕД-20	95	—	85	70	45	20	65	55	70	70
Смола ЕД-20м	—	95	10	25	50	75	25	25	25	25
НПСЕ	5	5	5	5	5	5	10	20	5	5
ТГМ-3	20	20	20	20	20	20	20	20	10	30

П р и м і т к а. Вміст ПЕПА у суміші складає 14 мас. част.

вок на маятниковому приладі М-3 при кімнатній температурі, визначенням гель-фракції подрібнених зразків в апараті Сокслета при екстракції їх ацетоном протягом 14 год, а також ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі Mattson Genesis II Gold (фірма BID-RAD, Мюнхен, Німеччина) з використанням комп'ютерної програми WinFirst. Для цього суміші поміщали між пластинками з КВг і проводили їх структурування за вище описаною методикою. Структурні зміни контролювали за смугами поглинання при $915\text{--}914\text{ см}^{-1}$, характерними для валентних коливань епоксидного кільця; при $3504\text{--}3441\text{ см}^{-1}$, що відповідають валентним коливанням гідроксильної групи; при 1720 і 1601 см^{-1} , які характеризують ненасичені зв'язки у молекулах ТГМ-3 і НПСЕ відповідно, а також при 937 см^{-1} (відноситься до етерного зв'язку).

Аналіз результатів, представлених на рис. 1, а,г, а також в табл. 2, свідчить про те, що вміст гель-фракції у композиціях та твердість отриманих полімерних плівок залежать як від кількості епоксидної смоли ЕД-20, НПСЕ, смоли ЕД-20м і ТГМ-3, так і від температури та тривалості структурування. При структуруванні суміші, що

не містить смоли ЕД-20м (композиція І) (рис. 1, а,б), вміст гель-фракції в ній при кімнатній температурі не перевищує 76.0 % при твердості полімерної плівки не більше 0.1 відн. од. Нагрівання композиції І до 383, 403 або 423 К впродовж 15—60 хв сприяє як збільшенню продуктів зшиття будови, так і зростанню твердості плівок (рис. 1, а,б). Якщо при кімнатній температурі структурування композиції І відбувається виключно внаслідок взаємодії епоксидних груп смоли ЕД-20 і НПСЕ з первинними амініними групами ПЕПА, то при нагріванні додаткова зшивка проходить внаслідок реакції непрореагованих епоксидних груп з вторинними аміногрупами молекул ПЕПА. При нагріванні до 383 К і вище можлива також часткова полімеризація молекул ТГМ-3 у присутності кисню повітря. Варто також зауважити (рис. 1, а,б), що підвищення температури до 403 і 423 К у такій суміші не впливає як на збільшення гель-фракції, так і на твердість плівок.

Введення у композицію молекул смоли ЕД-20м (композиції ІІ—Х) призводить до зменшення гель-фракції у випадку структурування їх при кімнатній температурі, але до її збільшення при нагріванні (рис. 1, в,г, табл. 2). Якщо у випадку композиції І температура не впливала на зміну як гель-фракції, так і твердості плівок (рис. 1, а,б), то у суміші, що містить смолу ЕД-20м (рис. 1, в,г), вплив температури на вищенаведені показники є відчутним. Це вказує на те, що температура впливає на термічну стійкість пероксидних груп, які містяться у смолі ЕД-20м. Із збільшенням температури підвищується швидкість розкладу --O--O-- зв'язків, який приводить до утворення вільних радикалів, здатних ініціювати процес тривимірної кополімеризації подвійних зв'язків, що містяться у молекулах ТГМ-3 та НПСЕ. При кімнатній температурі структурування суміші ІV відбувається внаслідок взаємодії первинних аміногруп з епоксидними групами як смол ЕД-20 і НПСЕ, так і смоли ЕД-20м. З урахуванням того, що загальна кількість епоксидних груп у композиції ІV є значно меншою порівняно з композицією І, то і вміст нерозчинних продуктів у суміші ІV, структурованій при кімнатній температурі, є значно меншим, ніж у композиції І (рис. 1, а-г).

У композиції ІІ, яка не містить у

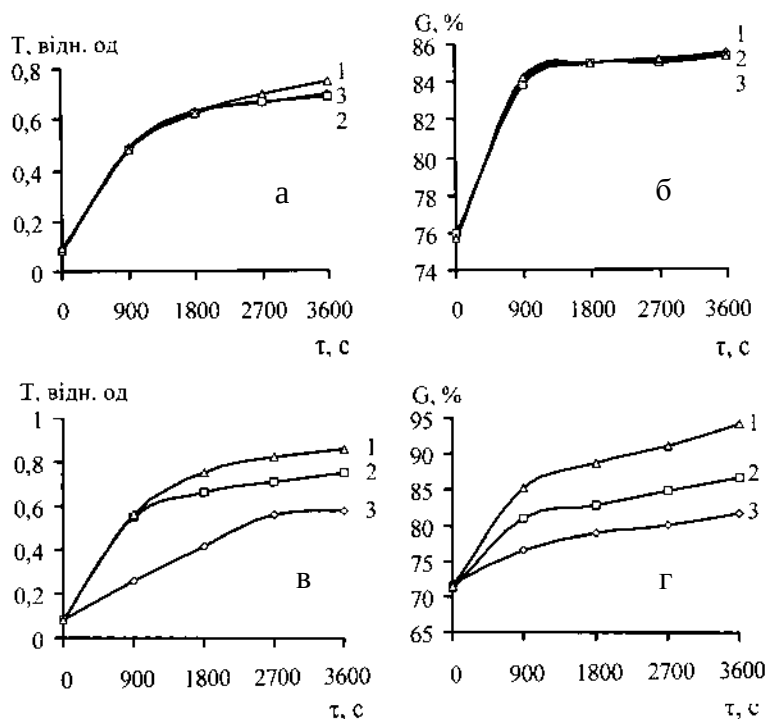


Рис. 1. Залежність твердості плівок (а) та вмісту гель-фракції (б) від температури та тривалості структурування композицій І (а,б) і композиції ІV (в,г): 1 — 383; 2 — 403; 3 — 423 К.

Т а б л и ц я 2

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від складу композиції та тривалості структуривання при 403 К

Тривалість структуривання , хв	Показ- ник	Значення показника у композиції							
		II	III	V	VI	VII	VIII	IX	X
Кімнатна тем- пература, 24 год	G	38.8	73.5	77.3	38.7	62.6	50.8	83.1	69.6
	T	0.01	0.27	0.18	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
15	G	69.4	81.7	81.8	69.9	72.6	65.6	85.4	79.6
	T	0.15	0.55	0.56	0.32	0.41	0.25	0.80	0.43
30	G	76.2	82.2	86.7	80.5	81.1	73.9	87.1	82.6
	T	0.65	0.60	0.78	0.82	0.85	0.68	0.83	0.64
45	G	78.8	83.0	89.3	83.7	82.6	75.0	88.7	85.4
	T	0.83	0.72	0.83	0.87	0.87	0.71	0.89	0.75
60	G	80.8	85.4	90.8	86.7	83.7	76.4	89.5	86.6
	T	0.89	0.78	0.83	0.87	0.89	0.81	0.91	0.85

П р и м і т к а: G — гель-фракція, %; T — твердість плівок, відн. од.

своєму складі промислової епоксидної смоли ЕД-20, структуривання при кімнатній температурі відбувається внаслідок взаємодії молекул ПЕПА із смолами НПСЕ і ЕД-20м. Беручи до уваги значно меншу кількість епоксидних груп у суміші порівняно з композицією I, отримуємо плівки, які містять всього 38.8 % нерозчинних продуктів (табл. 2). Нагрівання такої суміші при 403 К впродовж 60 хв дозволяє отримати полімерні плівки як з достатньо великою твердістю (0.89 відн. од.), так і збільшити вміст гель-фракції практично у 2 рази (табл. 2). Це ще раз підтверджує роль смоли ЕД-20м у процесах структуривання епокси-олігомерних сумішей при нагріванні.

При вивченні впливу кількості смоли ЕД-20м на вміст гель-фракції у полімерних плівках, структурованих при кімнатній температурі, встановлено (рис. 1, в, г і табл. 2) (композиції III і VI), що зі збільшенням вмісту цієї смоли від 10 до 50 мас. част. (композиції III, IV і V) зростає кількість нерозчинних продуктів, яка у випадку композиції V становить 77.3 % (табл. 2). Це вказує на те, що у композиції V, яка містить 45 мас. част. смоли ЕД-20, 50 мас. част. смоли ЕД-20м і 5 мас. част. НПСЕ при кімнатній температурі, крім структуривання за рахунок епоксидних груп, як вже зазначалось вище, відбувається додаткова зшивка внаслідок радикальних процесів, у яких беруть участь молекули ТГМ-3 і НПСЕ. Водночас подальше збільшення вмісту у суміші смоли ЕД-20м до 75 мас. част. (композиція

VI) (табл. 2) приводить до зменшення гель-фракції. Загальне зменшення кількості нерозчинних продуктів у композиції VI, порівняно з композицією V, спостерігається і при нагріванні (табл. 2). Це можна пояснити тим, що із збільшенням кількості вільних радикалів у суміші відбувається не тільки полімеризація молекул ТГМ-3 і НПСЕ, але і рекомбінація утворених при нагріванні радикалів. При рекомбінації радикалів утворюються продукти лінійної будови, розчинні в органічних розчинниках.

Збільшення кількості НПСЕ та зменшення вмісту ЕД-20 у сумішах (композиції VII і VIII) (табл. 2) також приводить до зменшення вмісту гель-фракції при кімнатній температурі. Нагрівання плівок при 403 К дозволяє, як і в попередніх

випадках, підвищувати кількість нерозчинних продуктів, а також твердість плівок. Водночас зменшення у суміші олігоестеракрилату ТГМ-3 до 5 мас. част. (композиція IX) дозволяє підвищити як вміст гель-фракції, так і твердість плівок, чого не спостерігається при його збільшенні (композиція X) (табл. 2).

На підставі проведених досліджень була вибрана найбільш оптимальна суміш, що дозволяла отримувати полімерні плівки з достатньою твердістю та задовільним вмістом нерозчинних продуктів. Нею виявилась композиція IV. Структуровані на основі композиції IV плівки при 403 К впродовж 60 хв мають адгезію за методом решітчастого надрізу "одиницю", стійкі до дії агресивних середовищ і витримують випробування на удар і згин.

З метою встановлення хімізму процесу формування плівок на основі епокси-олігомерних сумішей були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження. Хімізм процесу структуривання вивчали на прикладі композиції IV. З метою ідентифікації функціональних груп, які присутні в композиції, окремо були записані спектри епоксидної смоли ЕД-20, пероксидної смоли ЕД-20м, олігоестеракрилату ТГМ-3, НПСЕ та ПЕПА.

У спектрі смоли ЕД-20 знайдено смугу поглинання при 915 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням епоксидного кільця. Присутність гідроксильної групи доведена смугою поглинання при 3504 см^{-1} .

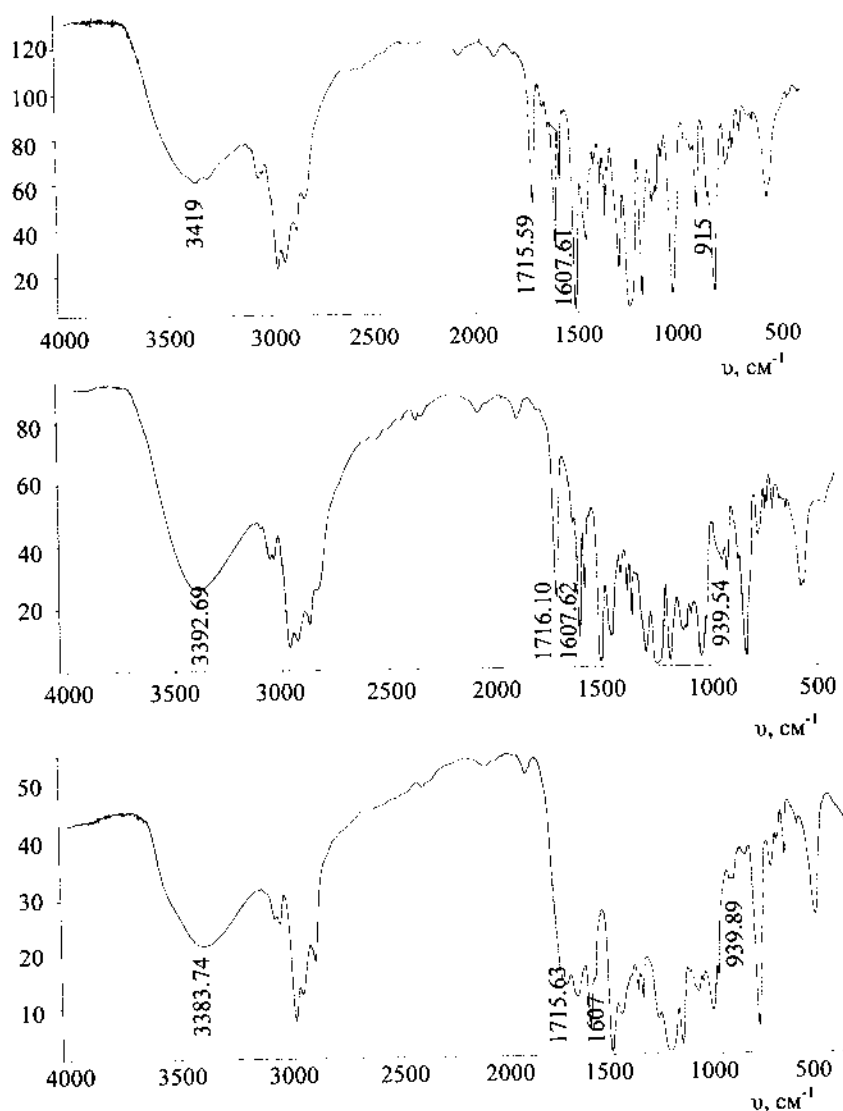


Рис. 2. ІЧ-спектри епокси-олігомерної суміші перед структуруванням (а), після структурування при кімнатній температурі впродовж 24 год (б) та після нагрівання плівки (403 К, 60 хв) (в).

У модифікованій гідропероксидом третбутилу епоксидної смоли ЕД-20м знайдено смугу поглинання при 915 см^{-1} , яка порівняно із такою ж смугою у смолі ЕД-20 є значно меншої інтенсивності. Гідроксильні групи у смолі ЕД-20м підтверджені смугою при 3441 см^{-1} . Ця смуга порівняно із спектром смоли ЕД-20 є більш інтенсивною, що вказує на їх більшу концентрацію. Із літератури відомо [9, 10], що в ІЧ-спектрах —O—O— зв'язок проявляє себе не чітко. Присутність у смолі ЕД-20м пероксидних фрагментів може бути підтверджена більш інтенсивним дублетом гель-диметильних деформаційних коливань при 1384 і 1362 см^{-1} , який відноситься до

$(\text{CH}_3)_3\text{C-}$ групи. Ця смуга співпадає із смугою для $\text{CH}_3\text{—C—CH}_3$ групи і є більш інтенсивною, порівняно із спектром для смоли ЕД-20.

Подвійні зв'язки в олігоестер-акрилаті ТГМ-3 ідентифіковані смугою поглинання при 1720 см^{-1} , які характеризують валентні коливання карбонільної групи у естерному зв'язку, що знаходиться біля подвійного зв'язку (—O—C(O)—C=CH_2). Епоксидна група в НПСЕ доказана смугою поглинання при 914 см^{-1} , подвійний зв'язок — при 1601 см^{-1} .

З рис. 2 видно, що спектри епокси-олігомерної суміші перед структуруванням (а), після структурування при кімнатній температурі впродовж 24 год (б) і після нагрівання плівки (403 К , 60 хв) (в) не є ідентичними.

В приготуванні для структурування композиції знайдені смуги поглинання при 915 см^{-1} , які характеризують епоксидну групу, дублет деформаційних коливань при 1384 і 1362 см^{-1} , що вказує на присутність фрагменту пероксидної групи при 1715 см^{-1} , який відноситься до валентних коливань карбонільної групи при ненасиченому угрупованні, а також при 1607 см^{-1} , що відповідає подвійному зв'язку у НПСЕ (рис. 2, а).

Після витримки такої плівки при кімнатній температурі (24 год) зменшується інтенсивність смуги епоксидної групи (рис. 2, б). Причому концентрація епоксидних груп при нагріванні таких плівок до 403 К впродовж 60 хв прямує до нуля (рис. 2, в). Одночасно із поступовим зменшенням епоксидних груп при структуруванні збільшується інтенсивність смуги поглинання при 3383.7 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням гідроксильної групи (рис. 2, в). Якщо при формуванні плівок при кімнатній температурі інтенсивність смуг поглинання при 1715 і 1607 см^{-1} практично не змінюється (рис. 2, б), то після нагрівання їх інтенсивність відчутно зменшується (рис. 2, в).

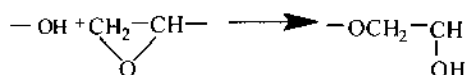
Аналіз спектрів, представлених на рис. 2, по-

казує, що при нагріванні композиції появляється смуга поглинання при 939 см^{-1} , яка характеризує етерний зв'язок. У спектрі вихідної суміші вона відсутня (рис. 2, а).

Зменшення інтенсивності смуги поглинання при 915 см^{-1} і поява смуги при 3392.7 см^{-1} (рис. 2) вказує на те, що при кімнатній температурі відбувається взаємодія епоксидних груп смол ЕД-20, НПСЕ і ЕД-20м з ПЕПА з утворенням гідроксильних груп (рис. 2, а,б). Нагрівання таких плівок приводить до зникнення смуги при 915 см^{-1} і невеликому збільшенні смуги при 3383.7 см^{-1} . Участь пероксидних груп смоли ЕД-20м і подвійних зв'язків в ТГМ-3 і НПСЕ в процесах структуровання доведена зменшенням інтенсивності смуг поглинання при $1384, 1362\text{ см}^{-1}$, які характеризують $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -фрагмент і при 1715 та 1607 см^{-1} , що відповідають ненасиченим фрагментам у смолах ТГМ-3 і НПСЕ відповідно (рис. 2, в).

При структурованні поряд з радикальними процесами мають місце реакції, які приводять до утворення етерного зв'язку. На це вказує відсутність смуги поглинання при 939 см^{-1} у вихідній суміші (рис. 2, а).

Появу етерного зв'язку можна пояснити хімічною взаємодією гідроксильних груп із епоксидними за рівнянням:



Ця реакція не змінює загальної концентрації у суміші гідроксильних груп, але підвищує вміст гель-фракцій у композиціях. Отримані результати вказують на те, що у реакціях формування полімерних плівок на основі епокси-олігомерних сумішей, в склад яких входять смола ЕД-20, НПСЕ, ТГМ-3, ЕД-20м та ПЕПА приймають участь епоксидні та гідроксильні групи смол ЕД-20, НПСЕ і ЕД-20м, амініні групи ПЕПА та подвійні зв'язки ТГМ-3 і НПСЕ. Структуровання за подвійними зв'язками відбувається при розкладі пероксидних груп у молекулі ЕД-20м.

РЕЗЮМЕ. Изучено структурирование эпокси-олигомерных смесей на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной гидропероксидом трет-бутила смолы ЭД-20, нефтеполимерной смолы с эпоксидными группами и олигоэфиракрилата ТГМ-3 с использованием полиэтиленполиамина как отвердителя. Определено влияние количества компонентов смеси, времени и температуры структурирования на состав гель-фракции и твердости пленок, а также на основе ИК-спектроскопических исследований установлен химизм процесса их формирования.

SUMMARY. Cross-linking of epoxy-oligoesteric mixtures based on ED-20 industrial epoxy resin and ED-20 resin modified by tert-butyl hydroperoxide and petroleum polymeric resin with epoxy groups and TGM-3 oligoesteracrylate has been investigated using polyethylenpolyamine as hardener. The influence of quantity of components, duration and temperature of cross-linking on content of del-fraction and hardness of films has been established and chemism of process of films using IR-spectral methods has been determined.

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам: Пер. с англ. -М.: Энергия, 1972.
2. Медведева П.А., Гавурина Р.К., Дунтова Л.К., Баранова В.Н. // Пласт. массы. -1967. -№ 6. -С. 37—39.
3. Молотков Р.В., Лыкова Т.А. // Там же. -1960. -№ 12. -С. 16—19.
4. Медведева П.А., Гавурина Р.К., Дунтова Л.К. и др. // Там же. -1968. -№ 8. -С. 38—40.
5. Медведева П.А., Рыбкина О.Я., Дунтова Л.К. и др. // Там же. -1963. -№ 9. -С. 17—19.
6. Дух О.И., Братичак М.М. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 3. -С. 51—54.
7. Братичак М.М., Гагін М.Б., Братичак Мих. Мих., Гринишин О.Б. // Там же. -2003. -69, № 1. -С. 60—63.
8. Gagin M., Bratychak M., Brostow W., Shyshchak O. // Mat. Res. Innovat. -2003. -7, № 5. -P. 291—294.
9. Козицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. -М.: Высш. шк., 1971.
10. Шрейберт А.И., Хардин А.П., Ермаченко В.И. // Журн. орган. химии. -1971. -7, № 5. -С. 967—971.