

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 71
февраль
2005

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

НЕДИЛЬКО С.А., БАГІНСЬКИЙ І.Л., ЗЕЛЕНЬКО Т.А. Проблеми кисневої нестехіометрії в сполуках з високотемпературною провідністю	77
СКРИПТУН І.М. Поведінка оксиду кадмію у лужно-солевих розплавах	81
БУЛАВІН В.І., В'ЮННИК І.М. Рівноваги йонізації HCl у розведених спиртових розчинах	84
КАЦ Б.М., ПУРИЧ О.М., СОЛДАТКІНА Л.М. Адсорбція барвників і ПАР на активному вугіллі Фільтрасорб 300	89
БАЗИЛЕВСЬКА М.С., БОГИЛЛО В.Й. Адсорбція галогеналканів на поверхні модельних атмосферних твердих аерозолів	93
ТУРАШ Г.О., СЛІПЕНЮК Т.С., НЕЧИПОРУК В.В. Дослідження флокуляційного структурування в латексі полівінілхлориду	98

Органічна хімія

ЮТИЛОВ Ю.М., СВЕРТИЛОВА І.О., СМОЛЯР М.М., ЕЙЛАЗЯН О.Г., ІГНАТЕНКО О.Г. Циклізація орто-діамінопіридинів в імідазо[4,5- <i>b</i>]піридини й імідазо[4,5- <i>c</i>]піридини	103
ПЕТКО К.І., БРИЦУН В.Н. Диформетилування 5-арил-1,2,4-триазолін-3-тіонів	107
ВОСТРОВА Л.М., ГРЕНАДЬОРОВА М.В., КЛАДЬКО Л.Г. Синтез та реакції гетерилзаміщених хінолінів	110
ЯГУПОЛЬСЬКИЙ Л.М., ПЕТКО К.І., ДРОНКІНА М.І. Реакції N,N-діетиламідинів і N,N,N',N'-тетраметилгуанідину з чотирьохфтористою сіркою	116

Хімія високомолекулярних сполук

ВІЛЕНСЬКИЙ В.О., БУАТО Ж., ГОНЧАРЕНКО Л.А. Структура, властивості та особливості старіння поліметилметакрилату, синтезованого в постійному магнітному полі	118
БЛОГУБКА О.Р., СКЛАДАНЮК Р.В., ШИЙЧУК О.В. Отверднення епоксидних композицій у мікрохвильовому полі	124

Содержание

Неорганическая и физическая химия

НЕДИЛЬКО С.А., БАГИНСКИЙ И.Л., ЗЕЛЕНЬКО Т.А. Проблемы кислородной нестехиометрии в соединениях с высокотемпературной проводимостью	77
СКРИПТУН И.Н. Поведение оксида кадмия в щелочно-солевых расплавах	81

БУЛАВИН В.И., ВЬЮНИК И.М. Равновесия ионизации HCl в разбавленных спиртовых растворах	84
КАЦ Б.М., ПУРИЧ А.Н., СОЛДАТКИНА Л.М. Адсорбция красителей и ПАВ на активном угле Фильтрасорб 300	89
БАЗИЛЕВСКАЯ М.С., БОГИЛЛО В.И. Адсорбция галогеналканов на поверхности модельных атмосферных твердых аэрозолей	93
ТУРАШ Г.А., СЛИПЕНЮК Т.С., НЕЧИПОРУК В.В. Исследование флокуляционного структурирования в латексе поливинилхлорида	98

Органическая химия

ЮТИЛОВ Ю.М., СВЕРТИЛОВА И.А., СМОЛЯР Н.Н., ЭЙЛАЗЯН О.Г., ИГНАТЕНКО А.Г. Циклизация ортодиаминопиридинов в имидазо[4,5- <i>b</i>]пиридины и имидазо[4,5- <i>c</i>]пиридины	103
ПЕТКО К.И., БРИЦУН В.Н. Диформетилирование 5-арил-1,2,4-триазолин-3-тионов	107
ВОСТРОВА Л.Н., ГРЕНАДЕРОВА М.В., КЛАДЬКО Л.Г. Синтез и реакции гетерилзамещенных хинолинов	110
ЯГУПОЛЬСКИЙ Л.М., ПЕТКО К.И., ДРОНКИНА М.И. Реакции N,N-диэтиламинидинов и N,N,N',N'-тетраметилгуанидина с четырехфтористой серой	116

Химия высокомолекулярных соединений

ВИЛЕНСКИЙ В.А., БУАТО Ж., ГОНЧАРЕНКО Л.А. Структура, свойства и особенности старения полиметилметакрилата, синтезированного в постоянном магнитном поле	118
БИЛОГУБКА О.Р., СКЛАДАНЮК Р.В., ШИЙЧУК А.В. Отверждение эпоксидных композиций в микроволновом поле	124

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

NEDILKO S.A., BAGINSKII I.L., ZELENKO T.A. Problems of the oxygen non-stoichiometry in compounds with high-temperature properties	77
SKRYPTUN I.N. Behaviour of Cadmium oxide in alkali-salt melts	81
BULAVIN V.I., VJUNNIK I.N. Ionization equilibriums of HCl in dilute alcohol solutions	84
KATS B.M., PURICH A.N., SOLDATKINA L.M. Adsorption of dyes and surfactants on active carbon Filtrasorb 300	89
BAZYLEVSKAYA M.S., BOGILLO V.I. Adsorption of alkyl halides on surface of model atmospheric solid aerosols	93
TURASH G.O., SLIPENJUK T.S., NECHIPORUK V.V. Investigation of flocculative structurization in latex of polyvinylchlorine	98

Organic Chemistry

YUTILOV Yu.M., SVERTILOVA I.A., SMOLYAR N.N., EILAZYAN O.G., ИГНАТЕНКО А.Г. Cyclization of orthodiaminopyridines into imidazo[4,5- <i>b</i>]pyridines and imidazo[4,5- <i>c</i>]pyridines	103
PETKO K.I., BRITSUN V.N. Difluoromethylation of 5-aryl-1,2,4-triazoline-3-thiones	107
VOSTROVA L.N., GRENADJEROVA M.V., Klad'ko L.G. Synthesis and reactions of heterylsubstituted quinolines	110
YAGUPOLSKII L.M., PETKO K.I., DRONKINA M.I. Reactions of N,N-diethylamidines and N,N,N',N'-tetramethyl guanidine with sulfur tetrafluoride	116

Chemistry of High-Molecular Compounds

VILENSKII V.A., BUATO J., GONCHARENKO L.A. Structure, properties and aging peculiarities of polymethyl methacrylate synthesized in constant magnetic field	118
BILOGUBKA O.R., SKLADANJUK R.V., SHYICHUK A.V. Curing epoxy compounds under microwave irradiation	124

УДК 546.881.3'881.4'65'442+87'41'42'562

С.А. Недилько, И.Л. Багинский, Т.А. Зеленко

**ПРОБЛЕМЫ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ
В СОЕДИНЕНИЯХ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ**

Золь–гель и керамическим методами синтезированы поликристаллические образцы $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ и Eu) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$. Исследованы структурные параметры и кислородная стехиометрия полученных соединений. Показано нелинейное изменение значения температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c в зависимости от величины кислородного индекса для образцов состава Bi-2212. Для твердых растворов $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ выявлен немонотонный характер зависимости средней валентности меди от степени замещения x . Установлено, что замещение атома бария на атом лантаноида в $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ приводит к повышению термической стабильности кислородной решетки.

С момента открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости прошло уже более 17 лет. Менее чем за 11 лет температуру перехода в критическое состояние повысили до 164 К (под давлением в 30 ГПа), в то время как за 75 лет после открытия сверхпроводимости (1911—1986 гг.) ее удалось повысить менее чем на 20 К (с 4.2 до 23.2 К).

С каждым годом расширяется применение ВТСП материалов. Наибольшее применение пока что находят ВТСП пленки. Однако все чаще стали использовать и массивные образцы на основе ВТСП материалов.

Одной из проблем, решение которой будет способствовать внедрению ВТСП материалов, является выяснение влияния кислородной нестехиометрии на свойства ВТСП материалов различного состава и нахождение методов поддержания ее на оптимальном уровне.

Образцы состава Ln_{123} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$) были синтезированы золь–гель методом, а состава Bi2212 — твердофазным методом с предварительным получением прекурсора.

Рентгенографические исследования образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α с Ni-фильтром). Резистивные измерения осуществляли в интервале температур 77—300 К стандартным четырехзондовым методом. Содержание кислорода определяли методом иодометрического титрования.

Известно, что ВТСП соединения типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (123) имеют перовскитоподобную решетку, дефектную по кислороду [1]. 123 структура может существовать в виде орторомбичес-

кой ($Pmmm$) или тетрагональной ($P4/mmm$) фаз. При низких температурах и высоком содержании кислорода устойчива орторомбическая модификация. Потеря кислорода приводит к переходу орторомбической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ в тетрагональную.

Содержание, а также степень упорядочения атомов кислорода в орторомбической фазе зависят от условий термообработки и во многом определяют сверхпроводящие свойства 123-соединений (рис. 1).

Иттрий в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ может быть замещен на другие редкоземельные элементы. При этом основные структурные свойства сохраняются. Однако параметры кристаллической решетки, значения критической температуры и индексов кислорода структурного перехода, кислородная нестехиометрия и некоторые другие свойства

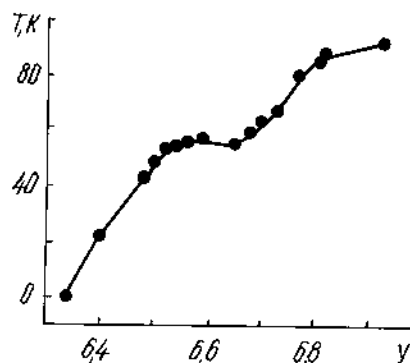


Рис. 1. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) от содержания кислорода (y) для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y123).

для изоструктурных $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln}123$) с различными РЗЭ неодинаковы. Так, для $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ температура перехода орторомбической фазы в тетрагональную составляет $\sim 700^\circ\text{C}$, для $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ $\sim 600^\circ\text{C}$ и $\sim 800^\circ\text{C}$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [1].

Возможность легко изменять кислородную стехиометрию в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и ее лантаноидных аналогах позволяет варьировать в широких пределах электрофизические свойства и структуру этих материалов. Однако до сих пор не установлен механизм влияния кислородной стехиометрии и этих структурных особенностей на сверхпроводимость в ВТСП-материалах. Поэтому это явление требует дальнейшего изучения.

Соединения типа $\text{Ln}123$ способны переходить в сверхпроводящее состояние только после насыщения кислородом, которое проводится в кислородной атмосфере при температурах $350\text{--}450^\circ\text{C}$. Для этого используют два типа режимов кислородной обработки: политермический — постепенное снижение температуры и изотермический — прогревание при постоянной температуре $350\text{--}450^\circ\text{C}$.

Способ насыщения кислородом, температура и продолжительность обработки также могут влиять на конечные электрофизические свойства ВТСП-соединений типа 123 и твердых растворов $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. При увеличении времени обработки растет содержание кислорода (y). Считается, что оптимальное значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние в системе $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ отвечает образцам с $y \approx 7$. Такие соединения можно получить только обработкой $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при высоком давлении кислорода или в монокристаллических образцах $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ после продолжительной обработки в кислородной атмосфере [2]. В то же время авторы работы [3] отмечают, что при $y > 6.88$ рост индекса кислорода уже не приводит к существенному увеличению критической температуры образцов $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. При очень продолжительной обработке в атмосфере чистого кислорода (свыше 500 ч) наблюдается незначительное повышение T_c в твердых растворах $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0.1, 0.2$) [4]. Но это является следствием спиноидального распада твердых растворов с образованием соединений с малыми значениями x (которые имеют более высокие значения T_c) и не связано с кислородной нестехиометрией.

В то же время наряду со снижением критической температуры пониженный индекс кислорода способствует некоторому повышению кри-

тической плотности тока и возникновению пик-эффекта в соединениях $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ вследствие образования кластеров кислородных вакансий, которые могут выступать центрами пиннинга, как и области катионного разупорядочения.

Гетеровалентное замещение в твердых растворах $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ является удобным способом влияния на кислородную стехиометрию и структурные параметры в ВТСП-соединениях и потому может быть полезным методом изучения связи сверхпроводящих свойств, структурных характеристик и химического состава. Гетеровалентное Ln/Ba -замещение приводит к появлению в слоях (BaO) дополнительного положительного заряда, не связанного с изменениями кислородной стехиометрии и структуры соединений [1]. Это дает альтернативную возможность контролировать концентрацию дырочных носителей тока в (BaO) - и (CuO_2) -слоях, а также находить корреляции между T_c и этими концентрациями, что, безусловно, является важным для развития знаний про механизмы высокотемпературной сверхпроводимости.

Замещение двухвалентного атома бария на трехвалентный атом редкоземельного элемента РЗЭ ($\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) приводит к появлению в структуре дополнительного количества кислорода для сохранения зарядового баланса в $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x/2+\delta}$. На рис. 2, 3 показаны полученные нами зависимости общего содержания кислорода (y), содержания активного кислорода (δ) и средней валентности меди (СВМ) от степени замещения x и температуры для $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. В результате замещения повышается общее содержание кислорода, которое превышает 7 при увеличении x (рис. 2, а). Структурные переходы в твердых растворах типа $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x/2+\delta}$ сопровождаются изменениями структуры, симметрии кислородной субрешетки, кислородной стехиометрии и СВМ (рис. 2, б).

Считалось, что в образцах $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x/2+\delta}$ содержание активного кислорода и средняя валентность меди (СВМ) практически постоянны для всего ряда твердых растворов [1, 2], то есть степень окисления меди практически не зависит от x при одинаковых условиях термообработки образцов. Наши исследования (рис. 2, б) показали немонотонность зависимости СВМ в области значений, соответствующих структурным переходам в некоторых твердых растворах $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. Это подтверждается также авторами работ [5, 6] для со-

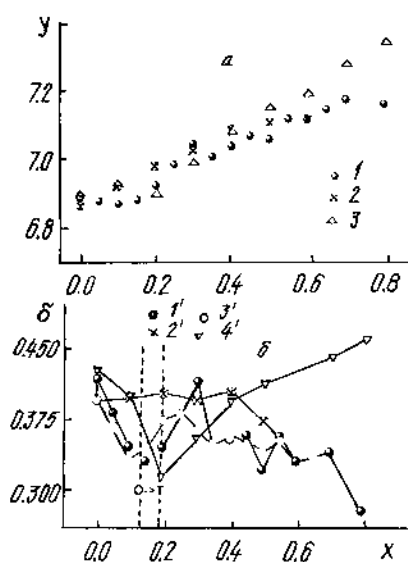


Рис. 2. Зависимости общего содержания кислорода (а) и содержания активного кислорода (б) от степени замещения x для твердых растворов $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}$ и Eu): 1 — $\text{Sm}_{123\text{ss}}$; 2 — $\text{Eu}_{123\text{ss}}$; 3 — $\text{La}_{123\text{ss}}$ (окисленные) (а); 1' — $\text{Sm}_{123\text{ss}}^*$; 2' — $\text{Eu}_{123\text{ss}}$; 3' — $\text{Sm}_{123\text{ss}}^{**}$; 4' — $\text{La}_{123\text{ss}}$ (б).

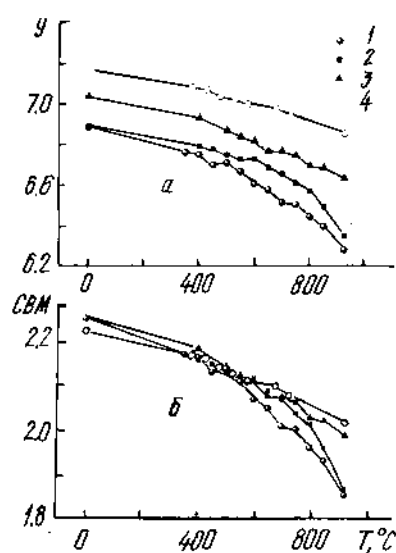


Рис. 3. Зависимости общего содержания кислорода (а) и средней степени окисления меди (CBM) (б) от температуры для твердых растворов $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$: 1 — $x=0$; 2 — $x=0.1$; 3 — $x=0.3$; 4 — $x=0.65$.

единений $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ и $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. Минимумы на кривых зависимостей содержания активного кислорода от степени замещения x для твердых растворов $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ и $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ соответствуют переходу орторомбической фазы в тетрагональную. В случае же соединений $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ содержание активного кислорода практически не зависит от степени замещения x (рис. 2, б).

Влияние катионного состава (степени замещения x) становится более ощутимым при повышенных температурах. На рис. 3, а, б видно, что образцы с малыми значениями x теряют кислород при нагревании значительно быстрее. Это свидетельствует об увеличении стабильности кислородной решетки при возрастании присутствия лантаноида в позиции бария. В образцах, закаленных от 950°C , CBM практически равняется двум при $x \geq 0.3$ и снижается до 1.8 при $x=0$, что свидетельствует о частичном восстановлении меди до Cu(I) в образцах с малыми значениями x .

Сверхпроводящие соединения в системе Bi-Sr-Cu-O являются членами гомологического ряда с общей формулой $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n=0, 1, \dots$). Структуру таких соединений можно описать последовательностью перовскитообразных блоков (CuO_2) (CaP)

(CuO_2) и блоков со структурой NaCl (SrO) (OBi) (BiO) (OSr).

Соединение $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) является фазой переменного состава, существующей в следующем концентрационном интервале (% мол.): 28.0—35.7 по $\text{BiO}_{1.5}$; 27.0—32.0 по CuO ; 16.5—35.5 по SrO ; 8.5—17.5 по CaO , т.е. имеет место катионное разупорядочение. Подобное поведение висмутовых сверхпроводящих материалов существенно отличает их от соединений типа Ln_{123} , для которых масштаб катионной нестехиометрии значительно меньше. В связи с этим проблему кислородной нестехиометрии Bi -содержащих ВТСП материалов необходимо рассматривать в двух аспектах: структурная реализация кислородной нестехиометрии в упорядоченной фазе Bi-2212 ; влияние изменения катионного состава (в пределах области гомогенности) на содержание кислорода.

По мнению большинства исследователей, избыточные атомы кислорода размещены в удвоенных слоях (BiO)₂. На это указывает незначительное изменение объема кристаллической решетки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ при вхождении кислорода $\Delta V = 0.047 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ на атом кислорода (в случае $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ соответствующее изменение составляет $0.294 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$).

Формулу висмут-кислородного слоя можно

записать как $(\text{Bi}_2\text{O}_{4-x})$, где $0 \leq x \leq 2$. Степень окисления висмута изменяется от +3 ($x=2$) до +5 ($x=0$). Кислородная нестехиометрия $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ограничена значениями $0 \leq \delta \leq 0.4$, при этом высокоокисленное состояние $x=0$ (или $\delta=2$) является достаточно устойчивым и не реализуется в условиях эксперимента.

Отличительной особенностью Bi -содержащих ВТСП является наличие непропорциональных модуляций структуры. Применение электронной микроскопии высокой разрешающей способности показало отсутствие полной упорядоченности в чередовании блоков для структуры $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ вдоль направления a , при этом усредненный сверхструктурный параметр приблизительно соответствует $5a$. Атомы висмута и кислорода в $(\text{BiO})_2$ -плоскостях смещены от идеальных позиций структуры NaCl , вследствие чего обнаруживается сильная деформация октаэдрического окружения и расстояние висмут—висмут периодически изменяется. Анионные позиции в структурах, содержащих два слоя (BiO) , полностью заселены (в расчете на Cu^{2+}), поэтому причины образования дырок в зоне проводимости должны быть несколько иными. В данном случае возможно образование катионных вакансий в шарах (RO) или частичное гетеровалентное замещение $\text{R}^{3+} \rightarrow \text{M}^{2+}$. Внедрение сверхстехиометрического атома кислорода в плоскость (CaP) маловероятно из-за возникающих аномально коротких расстояний $\text{Cu}—\text{O}$. С учетом этих модуляций внедрение избыточного кислорода возможно только в определенные позиции, в результате чего возникает новый тип удвоенного слоя, содержащий один дополнительный атом кислорода на 10 атомов висмута, что соответствует формуле $(\text{BiO}_{1.1})_2$. Анализ некоторых работ [7—9] показывает, что модель, базирующаяся на внедрении избыточного кислорода в слои $(\text{BiO})_2$, наиболее точно отвечает экспериментальным данным.

Вопрос взаимосвязи кислородной нестехиометрии и сверхпроводящих свойств Bi -содержащих ВТСП является достаточно важной темой. К сожалению, данные различных авторов существенно отличаются [7, 10, 11]. В результате измерений было установлено, что зависимость $T_c = f(y)$ имеет максимум, отвечающий значению 8.19 (рис. 4), т.е. до значения $y=8.25$ T_c остается приблизительно одинаковой ($T_c^{\text{on}} = 102\text{—}97\text{ K}$, $T_c^{\text{R=0}} = 83\text{—}70\text{ K}$), а потом с увеличением y начинает уменьшаться ($T_c^{\text{on}} = 97\text{—}76\text{ K}$, $T_c^{\text{R=0}} = 55\text{—}8\text{ K}$). При этом происходит значительное уве-

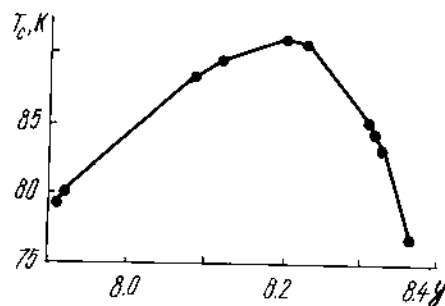


Рис. 4. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее (T_c) состояние для Bi -2212 от общего содержания кислорода (y).

личение ширины сверхпроводящего перехода. Причиной такого ухудшения можно считать увеличение содержания висмута (V) и вхождение нейтрального кислорода в слои $(\text{BiO})_2$.

Несмотря на значительное количество работ, так и не выяснено влияние среды отжига и режима охлаждения на интенсивность процессов фазообразования и сверхпроводящие свойства получаемых материалов, а также не установлена связь между данными процессами и величиной кислородного индекса δ . По мнению некоторых исследователей [12, 13], наиболее оптимальными условиями получения образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ является низкое парциальное давление, способствующее образованию фазы Bi -2212 и режим медленного охлаждения (оптимальный режим охлаждения $50\text{—}100$ град/ч). В то же время проведенные измерения показали, что медленное охлаждение Bi -содержащих образцов приводит к снижению T_c .

Таким образом, в работе синтезированы образцы $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ и Eu) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$. Исследована взаимосвязь между кислородной стехиометрией, структурой и электрофизическими свойствами полученных соединений. Установлена немонотонная зависимость критической температуры от содержания кислорода в Bi -2212. Показано, что увеличение степени замещения бария на лантаноид в $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ способствует повышению стабильности кислородной подрешетки к нагреванию.

РЕЗЮМЕ. Методом золь—гель та керамічним методом синтезовано полікристалічні зразки $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ та Eu) і $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$. Досліджено структурні параметри і кисневу стехіометрію одержаних сполук. Показано нелінійну зміну значення температури надпровідного переходу T_c в залежності від величини кисневого індексу для зразків складу Bi -2212. Для твер-

дих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ показано немонотонний характер залежності середньої валентності міді від ступеня заміщення (x). Встановлено, що заміщення атома барію на атом лантаніду в $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ приводить до підвищення термічної стабільності кисневої ґратки.

SUMMARY. Polycrystalline samples of $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{S}, \text{Eu}$) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ have been synthesized both by sol-gel and ceramic methods. The structural parameters and oxygen stoichiometry of the obtained compounds were studied. Nonlinear change of superconducting transition temperature T_c with oxygen index was found for Bi-2212 samples. Non-monotone character of dependence of average cooper oxidation state on substitution degree index (x) was shown for the solid solutions $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. It was found that the substitution lanthanide for barium results in the increase of oxygen lattice thermal stability.

1. *Высокотемпературная сверхпроводимость* / Под ред. А.А. Киселева. -Л.: Машиностроение, 1990. -Вып. 1.
2. *Takita K., Akinaga H., Ohshima T.* // *Physica C.*

- 1992. -**191**, № 3-4. -P. 509—514.
3. *Kawano M., Suematsu H., Onda T. et al.* // *Appl. superconductivity.* -1997. -5, № 1-6. -P. 119—125.
4. *Yoshizumi M., Nakamura Y., Izumi T. et al.* // *Physica C.* -2001. -**357-360**, -Pt 1. -P. 354—358.
5. *Goodilin E., Limonov M., Ponfilov A. et. al.* // *Ibid.* -1998. -**300**, № 3-4. -P. 250—269.
6. *Sano M., Hayakawa Y., Kumagawa M.* // *Supercond. Sci. technol.* -1996. -9, № 6. -P. 478—482.
7. *Черняев С.В., Кудра М.М., Можжев А.П.* // *Журн. неорган. химии.* -1993. -**38**, № 4. -С. 571—576.
8. *Бобылев И.Б., Морычева В.Н., Романов Е.П. и др.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* -1993. -**6**, № 9. -С. 1863—1877.
9. *Бобылев И.Б., Зюзева Н.Л., Дерягина Л.Н.* // *Неорган. материалы.* -2000. -**36**, № 11. -С. 1362—1368.
10. *Оськина Т.Е., Третьяков Ю.Д., Бадун Ю.В.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* -1990. -3, № 10. -С. 117—125.
11. *Idemoto I., Fueki K.* // *Physica C.* -1990. -**168**, № 1-2. -P. 167—172.
12. *Hwang N.M., Bahng G.W., Moon H.G.* // *Appl. Phys. Lett.* -1989. -**54**, № 16. -P. 1588—1591.
13. *Kikuchi A. et al.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* -1989. -**28**, № 3. -P. L371—373.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 27.10.2003

УДК 541.135.2+546.311+541.123

И.Н. Скриптур

ПОВЕДЕНИЕ ОКСИДА КАДМИЯ В ЩЕЛОЧНО-СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Представлены результаты изучения системы $\text{CdO}-\text{MeOH}$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) методом изотермического насыщения в температурном интервале 673—873 К. Показано, что в данных смесях при растворении оксида кадмия образуются суспензии. Установлено влияние температуры и природы растворителя на поведение CdO в расплавах гидроксидов щелочных металлов.

Ионные расплавы широко используются в металлургии. Одна из сфер применения щелочных расплавов — рафинирование тяжелых цветных металлов (олова, свинца, индия и др.) [1]. Поэтому значительный интерес представляют сведения о реакциях металлов и их соединений, в частности оксидов, с расплавленными электролитами. Работ, посвященных изучению данного вопроса, недостаточно для теоретического объяснения процессов, которые протекают в ваннах рафинирования [2—4].

Цель данной работы — изучить поведение оксида кадмия CdO в щелочных и щелочно-солевых расплавах. Для решения поставленной за-

дачи были проведены эксперименты с использованием методов изотермического насыщения, дериватографии, рентгенофазового анализа.

В экспериментах использовали гидроксиды щелочных металлов квалификации ч.д.а., предварительно обезвоженные при 550—600 °С в течение 3—4 ч. Концентрацию оксида кадмия в расплаве определяли по содержанию в нем кадмия методами фотоколориметрии и атомно-абсорбционной спектроскопии [5]. Изотермическое насыщение проводили в расплавах индивидуальных щелочей, эвтектике $\text{NaOH}-\text{KOH}$, а также смеси гидроксида натрия с хлоридами щелочных металлов в темпе-

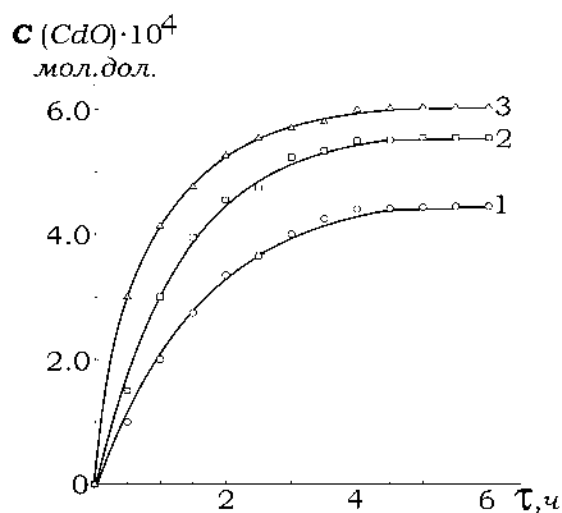


Рис. 1. Зависимость содержания оксида кадмия в расплавленных системах NaOH—CdO (1) и KOH—CdO (2) от времени изотермической выдержки.

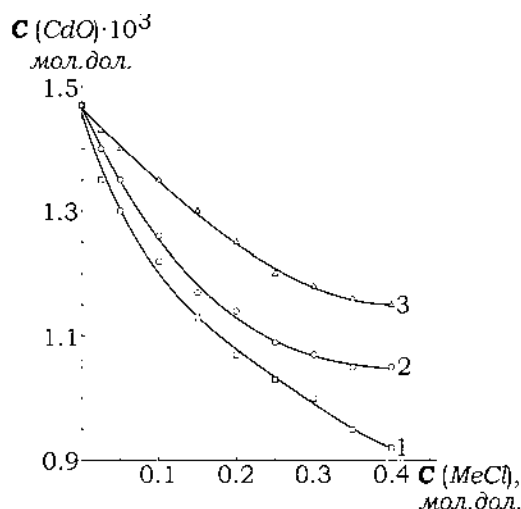


Рис. 2. Температурная зависимость содержания оксида кадмия в расплавленных LiOH (1); NaOH (2); KOH (3); 0.5 KOH—0.5 NaOH (4).

ратурном интервале 673—773 К по методике, описанной ранее в работах [6, 7]. Время, необходимое для изотермической выдержки расплава, определяли экспериментально (рис. 1). Как показали наши опыты, при 4–5-часовой выдержке в системе устанавливается динамическое равновесие.

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 2, с ростом температуры содержание оксида кадмия в расплавленной системе оксид кадмия—щелочь снижается. Это объясняется

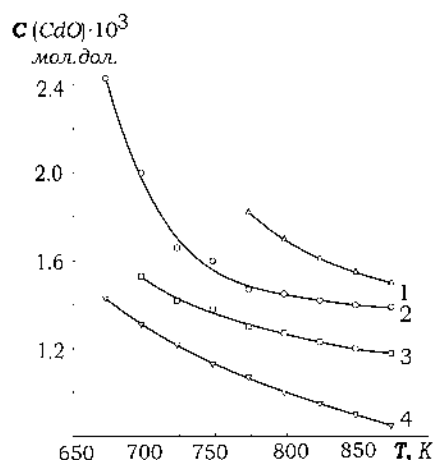


Рис. 3. Зависимость содержания оксида кадмия в гидроксидно-солевых расплавах при 773 К: NaOH—LiCl (1); NaOH—NaCl (2); NaOH—KCl (3).

тем, что образующиеся системы представляют собой суспензии. Подтверждением этому являются следующие факты. В луче яркого света, направленного в расплав, можно наблюдать частички нерастворенного вещества. Снижение содержания CdO с ростом температуры расплава согласуется с изменением вязкости последнего (табл. 1).

В ряду электролитов LiOH—NaOH—KOH—0.5KOH—0.5NaOH при одной и той же температуре содержание оксида кадмия уменьшается. Это также объясняется тем, что в указанном ряду вязкость снижается.

Для определения природы взвешенных частиц были проведены рентгенофазовые и дерив-

Т а б л и ц а 1

Корреляция между растворимостью оксида кадмия в щелочах и вязкостью растворителя

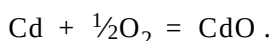
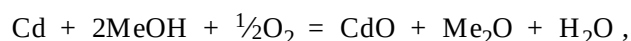
T, K	$\eta \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с} [1]$	$C(\text{CdO}) \cdot 10^3, \text{мол.дол.}$	T, K	$\eta \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с} [1]$	$C(\text{CdO}) \cdot 10^3, \text{мол.дол.}$
NaOH			KOH		
673	2.8	2.48	673	—	—
723	2.2	1.66	723	1.7	1.42
773	1.8	1.47	773	1.3	1.30
823	2.5	1.42	823	1.0	1.23
873	—	—	873	0.8	1.18

ватографические исследования данных систем. На рентгенограммах обнаружено присутствие только гидроксида щелочного металла и оксида кадмия. Дериватограммы подтверждают отсутствие химического взаимодействия между компонентами CdO и NaOH. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при растворении оксида кадмия в расплавах щелочей образуются суспензии оксида кадмия.

Одна из задач данной работы — это определение истинной растворимости оксида кадмия в расплавах щелочей. Мы предположили, что в случае получения CdO в системе должны образовываться истинные растворы. Образование CdO в расплаве возможно в таких системах: MeOH—CdGal₂, MeOH—Cd. В случае первой системы термодинамически возможна реакция



во втором случае термодинамически возможен ряд реакций, приводящих к образованию оксида кадмия:



В качестве примера первой системы нами изучена растворимость оксида кадмия в расплаве гидроксида натрия, насыщенном хлоридом кадмия. По данным рентгенофазового анализа в расплаве присутствуют NaOH, CdO, NaCl. Визуальные наблюдения показали, что и в этом случае образуются суспензии. Сравнение полученных данных по содержанию оксида кадмия в смеси NaOH—CdCl₂ (табл. 2) с данными для расплавов системы гидроксид натрия—хлорид натрия—оксид кадмия, для которой характерно образование суспензий, подтвердило визуальные наблюдения. Таким образом, использование смесей галогенид кадмия—гидроксидный расплав не дает возможности определить истинную растворимость CdO.

В расплавленных системах гидроксид натрия (калия)—металлический кадмий по данным рентгенофазового анализа на поверхности расплавленного металла образуется пленка его оксида, которая частично растворяется в щелочи. Визуально образование суспензий не обнаруживается, поэтому мы по-

Т а б л и ц а 2

Содержание оксида кадмия в расплавах NaOH—CdCl₂ и NaOH—NaCl—CdO

Расплав	Содержание CdO, мол.дол.·10 ³ при T, К			
	673	723	773	823
NaOH—NaCl(0.2)—CdO	1.44	1.11	1.05	1.00
NaOH—CdCl ₂	1.46	1.10	1.08	1.01

лагаем, что данные растворы являются истинными. Для таких систем было проанализировано изменение концентрации оксида кадмия во времени и по величинам концентрации насыщенного раствора определена растворимость CdO.

Скорость растворения оксида кадмия определяли следующим образом. В расплав при фиксированной температуре вносили металлический кадмий, который расплавлялся и оседал на дно тигля. Поверхность металла покрывалась коричневой пленкой оксида. Через определенные промежутки времени отбирались пробы расплава для анализа на содержание кадмия. Насыщенным раствором считали при совпадении содержания оксида в нескольких последовательно отобранных пробах. Результаты эксперимента представлены в табл. 3 и на рис. 4.

Как видно из рис. 4, концентрация оксида кадмия в изученных расплавах MeOH—Cd увеличивается со временем, достигая состояния насыщенного раствора. Содержание CdO в таких системах возрастает с увеличением температуры (табл. 3), а температурная зависимость удовлетворительно описывается уравнением Шре-

Т а б л и ц а 3

Растворимость оксида кадмия в расплавах щелочей

Расплав	Растворимость CdO, мол.дол.·10 ⁴ при T, К						
	723	748	773	798	823	848	873
NaOH	4.46	4.83	5.22	5.56	5.94	6.31	6.72
KOH	5.55	5.91	6.34	6.79	7.21	7.58	8.05
0.5NaOH—0.5KOH	6.04	6.43	6.84	7.30	7.71	8.14	8.40

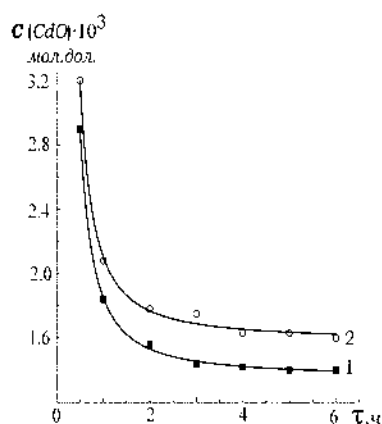


Рис. 4. Зависимость содержания оксида кадмия в расплавах NaOH—Cd (1); KOH—Cd (2); 0.5NaOH—0.5KOH—Cd (3) от времени при 723 К.

дера—Ле-Шателье в виде: $\ln C = A + B/T$, где A и B — постоянные. Используя метод наименьших квадратов, мы получили такие уравнения:

для NaOH — $\ln C = -5.35 - 1710/T$,

для KOH — $\ln C = -5.32 - 1572/T$,

для 0.5NaOH—0.5KOH — $\ln C = -5.43 - 1430/T$.

В ряду расплавов NaOH — KOH — 0.5NaOH—0.5KOH растворимость CdO возрастает. Это объясняется тем, что в данном ряду усиливаются основные свойства растворителя. Таким образом, нами определена растворимость окси-

да кадмия, установлено, что при внесении оксида в расплав образуются суспензии.

РЕЗЮМЕ. Наведено результати дослідження систем CdO—MeOH (Me = Li, Na, K) методом ізотермічного насичення в температурному інтервалі 673—873 К. Показано, що в даних сумішах при розчиненні оксиду кадмію утворюються суспензії. Встановлено вплив температури та природи розчинника на поведінку CdO у расплавах гідроксидів лужних металів.

SUMMARY. In the paper, the results of investigation of the CdO—MeOH (Me = Li, Na, K) systems by isothermal saturation of temperature range 673—873 K has been presented. It has been shown in these mixtures the suspension are formed. It has been determined the influence of temperature and nature of solvent on behaviour of CdO in molten alkali metal hydroxides.

1. Зарубицкий О.Г. Очистка металлов в расплавах щелочей. -М.: Металлургия, 1981.
2. Чижиков Д.М. Металлургия тяжелых цветных металлов. -М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1948.
3. Ловчиков В.С. Щелочное рафинирование свинца. -М.: Металлургия, 1964.
4. Зарубицкий О.Г., Салабай О.А. // Журн. прикл. химии. -1970. -43, № 9.—С. 2088—2090.
5. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. -М.: Наука, 1973.
6. Скриптунов И.Н., Зарубицкий О.Г. // Журн. неорган. химии. -2000. -45, № 9. -С. 1592—1594.
7. Скриптунов И.Н., Бильченко М.Н., Зарубицкий О.Г. // Расплавы. -2001. -№ 3. -С. 68—74.

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

Поступила 24.01.2004

УДК 541.135

В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник

РАВНОВЕСИЯ ИОНИЗАЦИИ HCl В РАЗБАВЛЕННЫХ СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Произведен расчет многостадийного процесса ионизации HCl в *n*-спиртах — от метилового до октилового — при 25 °С с использованием экспериментальных и расчетных констант ряда стадий. В основу расчета положена схема ионизации кислот Н.А. Измайлова, дополненная стадиями конверсии КИП в РИП и диссоциации РИП на ионы.

Вопрос об образовании и состоянии ионов в растворе относится к фундаментальным проблемам химии и не потерял своего значения и сегодня. Образование ионов в растворе при растворении вещества КА в растворителе М (кро-

ме реакций окисления—восстановления) может происходить в результате либо ион-молекулярных взаимодействий (ионофоры), либо специфических межмолекулярных взаимодействий (ионогены) между полярными молекулами рас-

© В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, 2005

творенного вещества и растворителя. При этом в случае ионофоров происходит гомолитический разрыв ионной связи, а в случае ионогенов — гетеролитический разрыв ковалентной связи. Образование электролитного раствора из ионогенов возможно лишь при условии, что энергия межмолекулярного взаимодействия достаточна для разрушения ковалентной связи в молекуле растворенного вещества.

Многими экспериментальными и теоретическими методами показано [1], что заметная доля ионов в растворе находится в виде ионных пар и агрегатов из простых ионов более высокого порядка. Строение и устойчивость ионных агрегатов являются функцией структурных характеристик ионов и растворителя. Ионные пары представляют собой термодинамически отличные от других частицы. Они могут быть как заряженными, так и нейтральными. Ионная пара является промежуточным звеном между ионами и молекулами ионогена. С помощью различных релаксационных методов [1] было доказано существование в электролитных растворах двух различных форм ионных пар — контактные ионные пары (КИП) и сольватно разделенные растворителем ионные пары (РИП).

Процесс ионизации ионогенов под влиянием растворителя является многостадийным. Возникновению электролитного раствора может предшествовать многообразие взаимодействий, ведущих к образованию новых частиц.

Между всеми частицами в растворе устанавливаются равновесия, количественно характеризующиеся своей константой равновесия. Наиболее общая схема равновесий, учитывающая межчастичные взаимодействия при растворении ионофоров и ионогенов, была предложена Н.А. Измайловым [2]. Рассматривая с единой позиции ионофоры и ионогены, Н.А. Измайлов вывел теоретическое уравнение для константы диссоциации, связывающее ее с физическими и химическими характеристиками ионов и растворителя. Предложенная Н.А. Измайловым схема позволяет в общих чертах объяснить поведение веществ, образующих электролитные растворы, а также дать трактовку экспериментальных констант равновесий, определенных электрохимическими и спектрофотометрическими методами. На основании предложенной схемы равновесий Н.А. Измайловым для обычной экспериментальной константы ($K_{об}$) были получены выражения, связывающие ее с константами других, учитываемых в этой схеме, равно-

весий. Однако вопросы, связанные с количественными характеристиками отдельных стадий равновесий, с их соотносительным влиянием на $K_{об}$, с влиянием физических и химических факторов на константы равновесий отдельных стадий, не нашли должного внимания в научной литературе. Основной причиной этого является отсутствие экспериментальных данных, необходимых для количественного описания отдельных стадий многостадийного равновесия.

В настоящей работе с использованием экспериментальных и расчетных констант ряда стадий произведен расчет многостадийного процесса ионизации HCl в *n*-спиртах от метилового до октилового при 25 °С. В основу расчета положена схема ионизации кислот Н.А. Измайлова, дополненная стадиями конверсии КИП в РИП и диссоциации РИП на ионы.

Для наглядности представим схему равновесий в виде пятиугольника (рис. 1). При таком представлении схемы в каждой из вершин пятиугольника находятся частицы равновесной

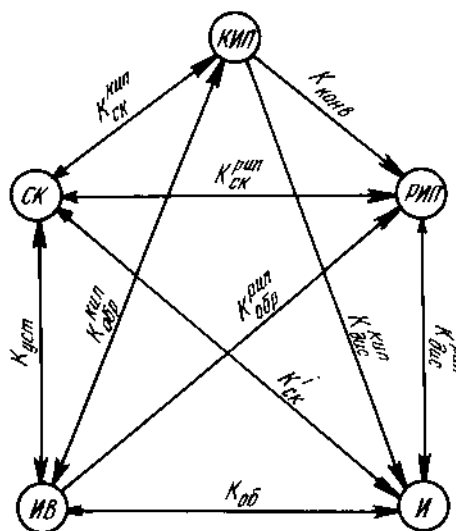


Рис. 1. Схема ионизации HCl в *n*-спиртах.

системы: ковалентные молекулы HCl и молекулы растворителя М (ИВ), продукт присоединения (сольватоккомплекс) HClM_n (СК), контактные ионные пары MH^+Cl^- , разделенные одной молекулой растворителя ионные пары $\text{MH}^+ \parallel \text{Cl}^-$, сольватированные ионы MH^+ и Cl^- (И) соответственно. Кроме того, из схемы видны все возможные стадии равновесий ионизации HCl с участием перечисленных выше частиц. Включение в схему стадий конверсии

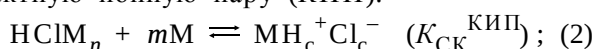
КИП в РИП и диссоциации РИП на ионы существенно расширяет рассмотрение совокупности межчастичных взаимодействий в процессе образования электролитного раствора из ковалентных молекул HCl.

Как следует из рис. 1, схема ионизации HCl включает 10 взаимосвязанных равновесий, количественно характеризующихся соответствующими константами равновесия:

1. Образование сольватокompлекса HClM_n , содержащего n молекул растворителя M:



2. Превращение сольватокompлекса в контактную ионную пару (КИП):



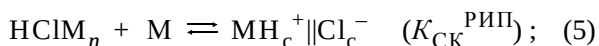
3. Суммарный процесс образования КИП из ковалентных молекул ионогена и растворителя:



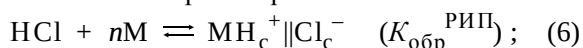
4. Конверсия контактной ионной пары в разделенную одной молекулой растворителя ионную пару (РИП):



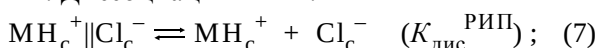
5. Превращение сольватокompлекса HClM_n в РИП:



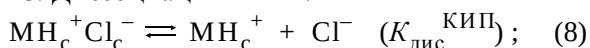
6. Образование РИП из ковалентных молекул ионогена и растворителя:



7. Диссоциация РИП:



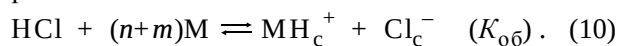
8. Диссоциация КИП:



9. Ионизация сольватокompлекса:



10. Суммарный процесс ионизации электролита HCl:



Из представленной схемы (рис. 1) следует ряд уравнений, аналитически связывающих между собой константы соответствующих равновесий:

$$K_{\text{об}} = K_{\text{уст}} K_{\text{СК}}^{\text{КИП}} K_{\text{конв}} K_{\text{дис}}^{\text{РИП}}; \quad (11)$$

$$K_{\text{конв}} = K_{\text{дис}}^{\text{КИП}} / K_{\text{дис}}^{\text{РИП}}; \quad (12)$$

$$K_{\text{конв}} = K_{\text{обр}}^{\text{РИП}} / K_{\text{обр}}^{\text{КИП}}; \quad (13)$$

$$K_{\text{конв}} = K_{\text{СК}}^{\text{РИП}} / K_{\text{СК}}^{\text{КИП}}; \quad (14)$$

$$K_{\text{об}} = K_{\text{обр}}^{\text{РИП}} K_{\text{дис}}^{\text{КИП}}; \quad (15)$$

$$K_{\text{об}} = K_{\text{обр}}^{\text{КИП}} K_{\text{дис}}^{\text{КИП}}; \quad (16)$$

$$K_{\text{об}} = K_{\text{уст}} K_{\text{СК}}^i; \quad (17)$$

$$K_{\text{уст}} = K_{\text{обр}}^{\text{РИП}} / K_{\text{СК}}^{\text{РИП}}; \quad (18)$$

$$K_{\text{уст}} = K_{\text{обр}}^{\text{КИП}} / K_{\text{СК}}^{\text{КИП}}; \quad (19)$$

$$K_{\text{СК}}^i = K_{\text{СК}}^{\text{РИП}} K_{\text{дис}}^{\text{РИП}}; \quad (20)$$

$$K_{\text{СК}}^i = K_{\text{СК}}^{\text{КИП}} K_{\text{дис}}^{\text{КИП}}. \quad (21)$$

Уравнения (12)–(21) являются основой дальнейших расчетов. При этом величины $K_{\text{об}}$, $K_{\text{уст}}$ для HCl в n -спиртах получены из экспериментальных данных, а $K_{\text{дис}}^{\text{КИП}}$ и $K_{\text{дис}}^{\text{РИП}}$ найдены расчетным путем. Величины $K_{\text{об}}$ для HCl в n -спиртах 25 °C определены нами ранее [3] из концентрационной зависимости электрической проводимости с использованием совокупного метода.

Значения констант устойчивости продукта присоединения ($K_{\text{уст}}$), рассчитанных по уравнению (22) [2]:

$$K_{\text{уст}} = K_{\text{дис}}^{\text{вак}}(\text{HCl}) \cdot K_{\text{СК}}^i / K_{\text{об}}, \quad (22)$$

взяты из работы [4]. Константы диссоциации HCl в вакууме ($K_{\text{дис}}^{\text{вак}}$) определяли по данным работы [5]. Для расчета константы $K_{\text{СК}}^i$ (ур. (22)) были использованы экспериментальные данные по суммарным энергиям Гиббса сольватации ионов H^+ и Cl^- в n -спиртах [6]. Результаты расчета представлены в таблице.

Константы диссоциации КИП ($K_{\text{дис}}^{\text{КИП}}$) и РИП ($K_{\text{дис}}^{\text{РИП}}$) были рассчитаны нами по уравнению Фуосса [7]:

$$K_{\text{дис}} = \frac{3000}{4\pi N_A a^3} \exp \left(\frac{-e^2}{a\epsilon kT} \right), \quad (23)$$

где a — параметр наибольшего сближения ионов; ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана; N_A — число Авогадро.

В случае контактной ионной пары $\text{MH}_c^+ \text{Cl}_c^-$ параметр a принимали равным сумме кристаллографического радиуса иона Cl^- и радиуса молекулы растворителя $a = r_{\text{Cl}^-} + r_{\text{М}}$, а для РИП $\text{MH}_c^+ \parallel \text{Cl}_c^-$ к кристаллографическому радиусу иона Cl^- добавляли три радиуса молекулы растворителя $a = r_{\text{Cl}^-} + 3r_{\text{М}}$. Радиус молекулы растворителя определяли из данных по плотности растворителя (ρ):

Константы процесса ионизации HCl в *n*-спиртах при 298.15 K

Спирт	$K_{уст}$	$K_{СК}^{КИП} \cdot 10^6$	$K_{обр}^{КИП} \cdot 10^3$	$K_{конв}$	$K_{СК}^{РИП} \cdot 10^5$	$K_{обр}^{РИП}$	$K_{дис}^{РИП} \cdot 10^4$	$K_{дис}^{КИП} \cdot 10^3$	$K_{СК}^i \cdot 10^8$	$K_{об} \cdot 10^5$
CH ₃ OH	779.28	1421.7	1107.9	0.83144	118.20	0.92115	924.00	76.825	10922	8511.4
C ₂ H ₅ OH	1371.0	211.50	289.98	1.3765	29.114	0.39916	281.09	38.693	818.37	1122.0
C ₃ H ₇ OH	2614.9	48.057	125.67	1.9413	9.3292	0.24395	126.68	24.591	118.18	309.03
C ₄ H ₉ OH	3760.0	15.765	59.275	3.0493	4.8071	0.18075	49.309	15.036	23.704	89.125
C ₅ H ₁₁ OH	10312	2.4713	25.482	4.8667	1.2027	0.12401	19.343	9.4137	23.263	23.988
C ₆ H ₁₃ OH	4600.6	2.3691	10.899	8.5389	2.0229	0.09307	6.6252	5.6572	1.3403	6.1660
C ₇ H ₁₅ OH	3468.5	2.2892	7.9401	12.758	2.9207	0.10130	3.0506	3.8920	0.8910	3.0903
C ₈ H ₁₇ OH	1746.6	4.2641	7.4479	23.446	9.9978	0.17463	0.9952	2.3333	0.9949	1.7378

$$r_M = \left(\frac{3M}{4\pi N_A \rho} \right)^{1/3} \quad (24)$$

Необходимые для расчета по уравнениям (23) и (24) данные по плотности и диэлектрической проницаемости растворителя взяты из работы [8]. Обоснованием выбора уравнения Фуосса для расчета $K_{дис}^{КИП}$ и $K_{дис}^{РИП}$ является тот факт, что катионы и анионы в ионной паре связаны преимущественно кулоновскими силами в отличие от молекулы HCl. Результаты расчета констант диссоциации КИП и РИП представлены в таблице. Константы равновесий $K_{СК}^{КИП}$, $K_{СК}^{РИП}$, $K_{СК}^i$, $K_{конв}$, $K_{обр}^{РИП}$, $K_{обр}^{КИП}$ вычисляли по уравнениям (12)–(21) с использованием известных данных. Результаты расчета приведены в таблице. Там же представлены и экспериментальные величины обычных констант ($K_{об}$).

Из анализа изменения констант рассматриваемых равновесий ионизации HCl в ряду спиртов установлен ряд закономерностей:

1. Наиболее вероятным является процесс химического взаимодействия между молекулами HCl и растворителя. Во всех спиртах в равновесной смеси преобладают частицы продукта присоединения (сольватокompлекса) HClM_n. При этом с ростом числа атомов углерода в молекуле спирта $K_{уст}$ сначала растет от метанола до *n*-пентанола, а затем падает. Такой характер изменения $K_{уст}$ обусловлен, с одной стороны, увеличением числа мономерных молекул спирта [9], что способствует усилению сольватации недиссоциированных молекул HCl. С другой стороны, высшие спирты, начиная с *n*-гексанола, стремятся к гексагональной упаковке [10], при

которой каждая молекула имеет шесть параллельно ориентированных друг к другу соседей как за счет H-связей, так и за счет дисперсионных сил. Последние с ростом длины углеводородного радикала спирта растут. Такие образования (ассоциаты) препятствуют сольватации молекул, что и приводит к уменьшению $K_{уст}$.

2. Согласно схеме равновесий (рис. 1) частицы продукта присоединения, численно преобладающие в растворе, могут превратиться в КИП, в РИП и сольватированные ионы MН_с⁺ и СГ⁺. Из анализа величин констант указанных равновесий ($K_{СК}^{КИП}$, $K_{СК}^{РИП}$, $K_{СК}^i$) следует, что вероятность образования перечисленных частиц незначительна, при этом наименее вероятным является превращение продукта присоединения в сольватированные ионы. В общем, в ряду *n*-спиртов вероятность реализации стадий превращения сольватокompлекса в КИП и в свободные ионы уменьшается, кроме *n*-октанола. Константа превращения сольватокompлекса в РИП ($K_{СК}^{РИП}$) изменяется с увеличением длины углеводородного радикала спирта антибатно $K_{уст}$. Наиболее значительное уменьшение в ряду метанол *n*-октанол наблюдается для константы превращения сольватокompлекса HClM_n в ионы ($K_{СК}^i$) (~ в 10⁴ раза). Вызвано это, как нам представляется, тем, что в ряду спиртов, с одной стороны, падает диэлектрическая проницаемость, определяющая диссоциирующую способность растворителя, а с другой стороны — его ионизирующая способность, то есть способность превращать ковалентную связь в ионную. Это приводит к тому, что в равновесной смеси ионизированная часть молекул

HCl находится в виде ионных пар.

3. Стадии образования из молекул ионогена HCl и растворителя КИП и РИП наиболее вероятны. При этом с ростом длины углеводородного радикала спирта вероятность таких равновесных процессов уменьшается. Константа образования КИП из молекул HCl под влиянием растворителя в ряду метанол—*n*-октанол уменьшается ~ в 150 раз. Резкое уменьшение $K_{обр}^{КИП}$ в ряду спиртов является результатом уменьшения донорно-акцепторных свойств спиртов, что сказывается на их ионизирующей способности.

4. Концентрация ионов MH_c^+ и Cl^- в основном, определяется величинами констант диссоциации КИП ($K_{дис}^{КИП}$) и РИП ($K_{дис}^{РИП}$). С ростом молекулярной массы спирта указанные константы диссоциации уменьшаются, что подтверждается экспериментальными данными по электрической проводимости HCl в *n*-спиртах.

5. Среди рассматриваемых констант равновесия наибольшие величины имеют (кроме метанола) константы конверсии КИП в РИП ($K_{конв}$). В изученных растворителях среди ионных пар (кроме метанола) преобладают РИП. В ряду метанол—*n*-октанол их концентрация увеличивается от 45 до 96 %, а величин $K_{конв}$ — в 28 раз (таблица).

Сам факт существования РИП можно объяснить сильной координацией ионом лиония MH_c^+ молекул растворителя. При сильной координации растворителя ионом лиония MH_c^+ кулоновская энергия межйонного взаимодействия недостаточна для выталкивания молекулы растворителя, находящейся между ионами в РИП.

Рост $K_{конв}$ в ряду спиртов свидетельствует об увеличении прочности сольватно-разделенной ионной пары. В ряду спиртов энергия сродства к протону меняется незначительно (от 753 кДж/моль у метанола до 788 кДж/моль для октанола [11]). Такие изменения сродства к протону обусловлены, вероятнее всего, уменьшением основности в ряду спиртов. Зависимость $K_{конв}$ от протонного сродства *n*-спиртов описывается гиперболой (рис. 2). На кривой зависимости просматриваются три участка в изменении $K_{конв}$ с увеличением протонного сродства. Характер изменения $K_{конв}$ для HCl в ряду спиртов качественно согласуется с представлением о трех группах спиртов [12]: 1) метанол—этанол—*n*-пропанол; 2) *n*-бутанол—*n*-пентанол; 3) *n*-гексанол—

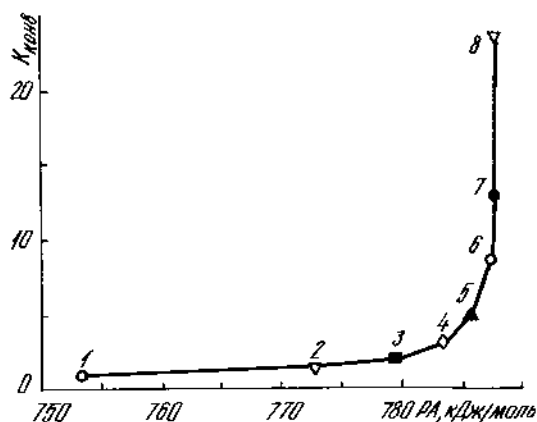


Рис. 2. Зависимость константы конверсии КИП в РИП ($K_{конв}$) от протонного сродства (РА) в ряду *n*-спиртов: 1 — метанол; 2 — этанол; 3 — пропанол; 4 — бутанол; 5 — пентанол; 6 — гексанол; 7 — гептанол; 8 — октанол.

n-деканол. Каждой из этих групп свойственно сходство в структуре и типе межмолекулярного взаимодействия.

Рост прочности РИП в ряду спиртов обуславливает и довольно существенное падение силы HCl с ростом молекулярной массы спирта. Обычная экспериментальная константа диссоциации HCl в *n*-октаноле ($1.73 \cdot 10^{-5}$) сравнима с константой диссоциации уксусной кислоты в воде.

Таким образом, из анализа многостадийного процесса ионизации ионогена HCl в *n*-спиртах следует, что в равновесной смеси преобладают частицы продукта присоединения $HClM_n$ и ионные пары. Среди последних (кроме метанола) в равновесной смеси преобладают сольватно-разделенные ионные пары. Резкое падение диэлектрической проницаемости в ряду спиртов от метанола до *n*-октанола приводит к уменьшению диссоциирующей способности спиртов и обуславливает существование РИП.

РЕЗЮМЕ. Проведено розрахунків багатостадійного процесу йонізації HCl у *n*-спиртах від метилового до октилового при 25 °C з використанням експериментальних та розрахункових констант ряду стадій. Основною розрахунком є схема йонізації кислот Н.А. Ізмайлова, яку доповнено стадіями конверсії контактних йонних пар (КИП) у розділені розчинником йонні пари (РИП) та дисоціації РИП на йони.

SUMMARY. The calculation of many-stage ionization process for HCl in normal alcohols (from methanol to octanol) was carried out at 25 °C. Experimental and

theoretically calculated constants for some stages was used. We use the Izmaylov's acid ionization scheme with conversion stage of contact ion pair to solvate separated ion pair (CIP to SSIP). Dissociation of SSIP to ions also was took into account.

1. Шварц М. Ионы и ионные пары в органической химии. -М.: Мир, 1975. -Т. 1.
2. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1976.
3. Булавин В.І., В'юнник І.М., Берегова Н.П. // Вісн. Львівськ. ун-ту. Сер. хім. -2002. -Вип. 42. -Ч. 1. -С. 52—55.
4. Булавин В.І., В'юнник І.Н., Берегова Н.П. // Вопросы химии и хим. технол. -1999. -№ 1. -С. 59—61.
5. Булавин В.І., В'юнник І.Н., Берегова Н.П., Гуцин О.Э. // Информ. технологии: наука, техника, техно-

логия, образование, здоровье: Сб. научн. тр. ХГПУ. -Вып. 6. -Ч. 3. -С. 16—20. -Харьков: Харьк. гос. политехн. ун-т., 1998.

6. Булавин В.І. // Журн. общ. химии. -1999. -**69**, вып. 12. -С. 1962—1965.
7. Fuoss R.M. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -**8**, № 19. -Р. 5059—5061.
8. Булавин В.І. // Вестн. Харьк. гос. политехн. ун-та: Сб. научн. тр. -Вып. 26. -С. 37—44. -Харьков: Харьк. гос. политехн. ун-т., 1999.
9. Дуров В.А., Усачева Т.М. // Журн. физ. химии. -1982. -**56**. -Вып. 3. -С. 648—652.
10. Ганиев Ю.А. // Теплофизические свойства жидкостей. -М.: Наука, 1970. -С. 95—98.
11. Ligon A.P. // J. Phys. Chem. -2000. -**104**. -Р. 8739—8743.
12. В'юнник І.М., Галушков П.Я. // Вісн. Харк. ун-ту. -1973. -№ 97. Хімія. -С. 27—33.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

Поступила 26.05.2004

УДК 543.183:543.42

Б.М. Кац, А.Н. Пурич, Л.М. Солдаткина

АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И ПАВ НА АКТИВНОМ УГЛЕ ФИЛЬТРАСОРБ 300

Для адсорбционного выделения красителей прямого алого и прямого бордо, а также катионного ПАВ бромида гексадецилпиридиния впервые использован активный уголь марки Филтрасорб 300. Определено время наступления адсорбционного равновесия исследованных адсорбтивов. Изучены и проанализированы изотермы адсорбции, найдены константы адсорбционного равновесия. Проведен термодинамический анализ процесса адсорбции прямых красителей и катионного ПАВ.

Для глубокой очистки сточных вод текстильной промышленности, загрязненных такими органическими веществами, как синтетические красители и поверхностно-активные вещества (ПАВ), все чаще применяют адсорбционную технологию с использованием природных минеральных адсорбентов [1] либо активных углей [2]. Наиболее эффективными адсорбентами для извлечения органических веществ из водных растворов считают активные угли, поскольку величина дисперсионных сил взаимодействия органических молекул с поверхностными атомами активных углей намного превышает величину дисперсионных сил взаимодействия молекул воды с минеральной поверхностью [3].

При выборе конкретной марки активного угля для выделения веществ, способных к ассоциации, необходимо учитывать размер пор таким образом, чтобы его внутренняя поверх-

ность была доступна для диффузии как больших ионов красителей и ПАВ, так и для их ионных ассоциатов. Выпускаемые промышленностью активные угли, как правило, микропористые [4], поэтому их удельная поверхность при адсорбции красителей и ПАВ используется незначительно, в связи с чем в адсорбционной технологии предпочтительнее использовать мезопористые активные угли [5].

Перспективным в этом плане является активный уголь марки Филтрасорб 300, который производится из специально отобранных марок каменного угля. Несомненными достоинствами этого угля являются развитая микро- и мезопористая структура, а также высокая сопротивляемость износу при неоднократной реактивации, гидравлической транспортировке, обратной промывке и механической обработке, благодаря чему уголь марки Филтрасорб 300

© Б.М. Кац, А.Н. Пурич, Л.М. Солдаткина, 2005

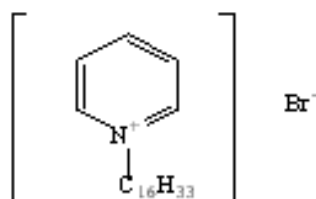
широко используют на практике для очистки питьевой воды и промышленных сточных вод от органических веществ [6]. В то же время в литературе отсутствуют сведения об эффективности применения указанного сорбента для извлечения из водных растворов прямых красителей и катионных ПАВ, которые зачастую совместно присутствуют в сточных водах некоторых текстильных предприятий.

В данной работе изучены основные закономерности адсорбции на активном угле Филтрасорб 300 красителей прямого бордо и прямого алого, а также катионного ПАВ бромида гексадецилпиридиния (БГДП) из их водно-солевых растворов. Выбор в качестве адсорбтивов указанных прямых красителей и катионного ПАВ обусловлен тем, что они являются типичными загрязнителями сточных вод текстильных предприятий.

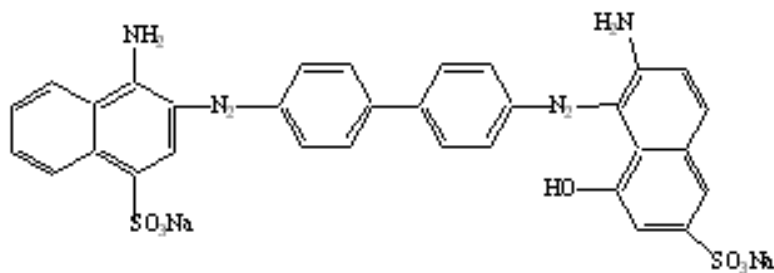
Адсорбентом служил образец активированного угля марки Филтрасорб 300 производства фирмы Chemviron Carbon, основные характеристики которого приведены в табл. 1.

В работе использовали следующие водно-солевые растворы:

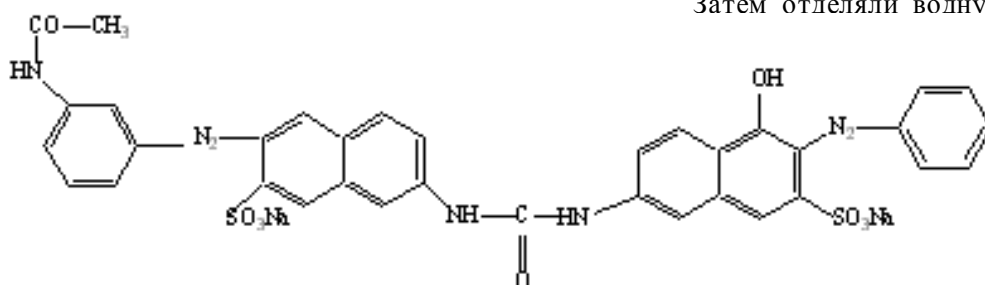
бромида гексадецилпиридиния



прямого бордо



и прямого алого



Т а б л и ц а 1

Основные характеристики исследованного образца активного угля марки Филтрасорб 300

Характеристики	Численные значения
Удельная поверхность по азоту, м ² /г	1032
Йодное число	968
Число метиленового голубого	245
Гранулометрический состав по стандартам США:	
> 8 меш (2.36 мм), %	14
< 30 меш (600 мк)	4
Эффективный размер, мм	0.92
Прочность на истирание, %	78
Коэффициент однородности	1.8
Объем пор, см ³ /г:	
микро- 0.39, мезо- 0.12, макро- 0.40	
бензол 0.42, вода 0.55, ртуть 0.53	

В качестве неорганической соли, способствующей ассоциации адсорбтивов, выбрали хлорид натрия. pH исследуемых растворов красителей и ПАВ поддерживалось равным 6.

Методика проведения исследований по адсорбции прямых красителей и катионного ПАВ на активном угле Филтрасорб 300 состояла в следующем. В стеклянных колбах емкостью 250 см³, содержащих 100 см³ водных растворов прямых красителей или катионного ПАВ различной концентрации, растворяли 585 мг хлорида натрия и затем добавляли 200 мг активного угля. Колбы закрывали притертыми стеклянными пробками и встряхивали до наступления адсорбционного равновесия в термостате при определенной температуре в интервале от 298 до 338 К. Затем отделяли водную фазу от

адсорбента декантированием и анализировали на содержание в водной фазе адсорбтивов. Концентрацию адсорбтивов определяли спектрофотокolorиметрически.

Для установления оптимальных условий выделения прямых красителей и катионного ПАВ необходимо знать время наступления адсорбционного равновесия. Проведенные исследования показали, что для выбранных органических веществ время достижения адсорбционного равновесия зависит от их природы. Для 0.01 %-х водно-солевых растворов в случае прямого алого адсорбционное равновесие наступает в течение 40 мин, бромида гексадецилпиридиния — 50, прямого бордо — 60 мин.

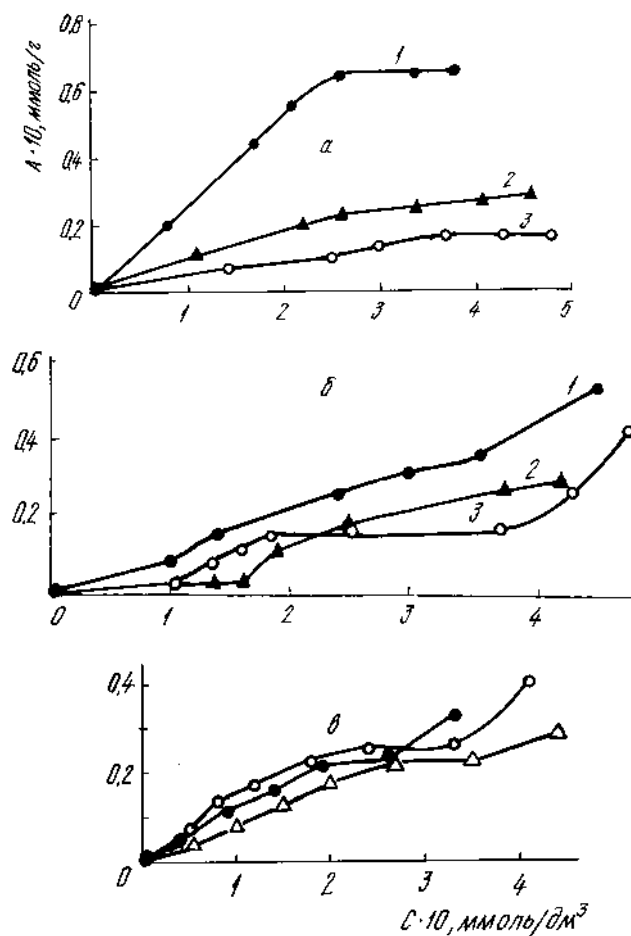
Изотермы адсорбции бромида гексадецилпиридиния на активном угле Фильтрасорб 300 имеют вид типичных изотерм L-типа (рисунок, а), а изотермы адсорбции красителей прямого бордо и прямого алого более сложные, и их можно отнести к S-типу (рисунок, б, в) по классификации Джайлса [7].

Влияние температуры на адсорбцию ПАВ на активных углях изучено недостаточно, и в литературе по этому вопросу имеются лишь некоторые сведения для неионогенных ПАВ [7]. Сведения о влиянии температуры на адсорбцию катионных ПАВ и прямых красителей на активных углях в литературе отсутствуют.

Проведенные нами исследования показали, что повышение температуры растворов бромида гексадецилпиридиния в интервале от 298 до 338 К приводит к резкому уменьшению его адсорбции на активном угле Фильтрасорб 300 (рисунок, а). Наблюдаемая закономерность, по-видимому, обусловлена тем, что растворимость бромида гексадецилпиридиния с увеличением температуры резко увеличивается.

При адсорбции прямого бордо на активном угле Фильтрасорб 300 адсорбция красителя при температуре 298 К меньше, чем при температуре 338 К (рисунок, б). Изотермы адсорбции прямого алого на активном угле Фильтрасорб 300 при разных температурах расположены близко друг к другу (рисунок, в), что свидетельствует о незначительном влиянии температуры на величину адсорбции.

Различное влияние температуры на адсорбцию исследованных красителей, по-видимому, связано с тем, что прямые красители в водно-солевых растворах могут находиться как в виде ионов, так и в виде ионных ассоциатов (последние представляют собой "рой ионов"),



Изотермы адсорбции БГДП (а); прямого бордо (б); прямого алого (в) в 0.1 М растворе хлорида натрия на активном угле Фильтрасорб 300 при различных температурах: 1 — 298; 2 — 318; 3 — 338 К.

сильно гидратированных за счет наличия в их структуре гидрофильных групп $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{SO}_3$. Повышение температуры приводит к увеличению доли ионов красителей, чем, на наш взгляд, и обусловлено возрастание адсорбции прямого бордо при изменении температуры от 298 до 338 К. Сравнение химического строения молекул прямого бордо и прямого алого показывает, что молекула прямого бордо содержит меньше групп, способных к образованию водородной связи, чем молекула прямого алого. Следовательно, у прямого алого образующаяся гидратная оболочка больше, и этот краситель ассоциирует труднее, чем прямой бордо.

Анализ изотерм адсорбции прямых красителей и бромида гексадецилпиридиния на ак-

тивном угле Филтрасорб 300 (рисунок), которые на начальном участке можно описать с помощью уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра, позволил определить значения констант этого уравнения β и A_∞ для всех исследованных адсорбтивов.

Константу адсорбционного равновесия K находили аналогично [9]. Значение площади (s_0), занимаемой молекулой воды, принимали равным 0.0959 нм^2 . Значения площади ассоциатов красителей и катионного ПАВ (s) рассчитывали по уравнению

$$s = \frac{s_{\text{уд}}}{A_\infty \cdot N_A},$$

где $s_{\text{уд}}$ — удельная поверхность адсорбента Филтрасорб 300 ($1032 \text{ м}^2/\text{г}$), а N_A — число Авогадро.

Термодинамические функции ΔG , ΔH , ΔS рассчитывали с помощью уравнений, приведенных ранее [10]. Перечисленные выше термодинамические функции имеют важное практическое значение в связи с тем, что, например, величина ΔG может быть использована как надежный критерий оценки эффективности адсорбента для выделения органических веществ.

В табл. 2 приведены значения констант β , K и s , а также величины ΔG , ΔH и ΔS при адсорбции прямых красителей и катионного ПАВ на активном угле Филтрасорб 300. Из при-

веденных в табл. 2 данных видно, что величина $-\Delta G$, характеризующая энергию адсорбционного взаимодействия исследуемых адсорбатов с активным углем Филтрасорб 300, составляет $(13.95—16.92) \text{ кДж/моль}$. Полученные результаты указывают на то, что возможно выделение прямых красителей и бромид гексадецилпиридиния из водно-солевых растворов, однако адсорбционный процесс не является высоко эффективным, поскольку для исследованных систем величина $-\Delta G < 20 \text{ кДж/моль}$.

Значение ΔH при адсорбции прямых красителей положительно (процесс эндотермический) и принимает небольшие значения, а для катионного ПАВ отрицательно (процесс экзотермический) и характеризуется большой величиной. Значения ΔS при адсорбции прямых красителей имеют положительный знак и невелики ($54—69 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$), что свидетельствует об ориентирующем действии поверхности адсорбента на упорядоченность структуры ассоциатов прямых красителей. Значения ΔS при адсорбции бромид гексадецилпиридиния невелики ($73—77 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$) и имеют отрицательный знак, что, по-видимому, связано с разрушением параллельной ориентации катионного ПАВ на поверхности активного угля.

Таким образом, показано, что при адсорбции красителей прямого бордо и прямого алого, а также катионного ПАВ бромид гексадецилпиридиния на активном угле Филтрасорб 300 время наступления адсорбционного равновесия зависит от природы адсорбтивов. Установлено различное влияние температуры на адсорбцию прямых красителей и катионного ПАВ. Термодинамически проанализирован процесс адсорбции прямого бордо, прямого алого и бромид гексадецилпиридиния из их водно-солевых растворов на активном угле Филтрасорб 300.

РЕЗЮМЕ. Для адсорбційного виділення барвників прямого червоного та прямого бордо, а також катіонної ПАВ броміду гексадецилпіридинію вперше використано активне вугілля марки Фільтрасорб 300. Визначено час досягнення адсорбційної рівноваги досліджених адсорбтивів. Вивчені та проаналізовані ізотерми адсорбції, розраховані константи адсорбційної рівноваги. Проведено термодинамічний аналіз процесу адсорбції прямих барвників та катіонної ПАВ.

Т а б л и ц а 2

Термодинамические параметры процесса адсорбции прямых красителей и катионного ПАВ на активном угле Филтрасорб 300

Адсорб- тив	T , К	β	K	$s, \text{ нм}^2$	$-\Delta G$	ΔH	ΔS , Дж/(моль·К)
		л/моль			кДж/моль		
Прямой алый	298	1260	279	24	13.95	6.61	69
	318	1260	279	24	14.89	6.61	68
	338	1000	313	17	16.15	6.61	67
Прямой бордо	298	1700	348	26	14.50	1.85	55
	318	1111	348	17	15.47	1.85	54
	338	622	368	9	16.60	1.85	54
БГДП	298	2439	927	14	16.93	−38.80	73
	318	421	224	10	14.31	−38.80	77
	338	196	149	7	14.06	−38.80	73

SUMMARY. For the first time the active carbon Filtrasorb 300 type was used for Direct Vermilion and Direct Claret dyes as well as for the cationic surfactant hexadecylpyridinium bromide adsorption removal. The time of adsorption equilibrium ascertainment for the studied adsorbates was stated. The adsorption isotherms were studied and analyzed, the adsorption equilibrium constants were found. The thermodynamic analysis adsorption process of the direct dyes and the cationic surfactant was made.

1. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наук. думка, 1981.
2. *Когановский А.М.* Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. -Киев: Наук. думка, 1983.

3. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
4. *Тимофеева С.С.* // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 6. -С. 555—570.
5. *Лазарева Л.П., Лисицкая И.Г., Ватрогова Л.М., Горчакова Н.К.* // Там же. -1991. -13, № 11. -С. 1029—1032.
6. *Кац Б.М., Длубовский Р.М., Иоргов А.И.* // Вода и водоочистные технологии. -2002. -№ 1. -С. 37—45.
7. *Giles C.H., Smith D., Silva A.P., Easton I.A.* // J. Colloid and Interface Science. -1974. -47, № 3. -Р. 766—778.
8. *Чобану М.М., Ропот В.М., Цымбалюк Н.И.* // Химия и технол. воды. -1989. -11, № 6. -С. 508—510.
9. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А.* // Коллоид. журн. -1980. -42, № 3. -С. 594—597.
10. *Soldatkina L.M., Purich A.N., Menchuk V.V.* // Adsorption Science and Technol. -2001. -19, № 4. -Р. 267—272.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 25.11.2003

УДК 504.3.054 : 544.723.23 : 544.772 : 547-302:

М.С. Базилевская, В.И. Богилло

АДСОРБЦИЯ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДЕЛЬНЫХ АТМОСФЕРНЫХ ТВЕРДЫХ АЭРОЗОЛЕЙ *

Методом обращенной газовой хроматографии при конечных концентрациях изучена адсорбция Cl-, Br- и I-замещенных алканов на поверхности силикагеля, углеродной сажи (карбонак) и карбонизованного силикагеля (карбосил), как моделей атмосферных минеральных и углеродсодержащих аэрозолей. Для описания экспериментальных изотерм предложен подход, основанный на локальном уравнении Лэнгмюра и прямоугольном распределении поверхности по энергиям адсорбции. Средние значения и дисперсии этих распределений сопоставлены с поляризуемостью сорбатов, их кислотно-основными характеристиками в шкале Абрахамса; показано влияние поляризуемости и кислотности центров поверхности модельных аэрозолей на эти адсорбционные характеристики.

Одними из наиболее важных органических примесей в атмосфере Земли являются легколетучие галогеналканы из природных и антропогенных источников [1, 2]. Фотолиз Cl- и Br-замещенных алканов в стратосфере вызывает каталитическое разрушение озонового слоя, тогда как в нижних слоях атмосферы их уровень контролирует содержание тропосферного озона над океанами, а фотолиз I-замещенных алканов приводит к образованию ядер конденсации облаков над океанами. Все эти соединения токсичны, а некоторые из них проявляют канцерогенные свойства. Перенос летучих примесей в атмосфере происходит как путем диффу-

зии, так и по адвекционному механизму, т.е. на поверхности твердых и жидких аэрозолей. Кроме того, стойкость этих примесей в атмосфере и характеристическое расстояние их переноса зависят от их сорбционных характеристик по отношению к поверхностям раздела фаз в окружающей среде [3]. Соотношения механизмов переноса и стока определяются коэффициентами распределения примесей между этими поверхностями и воздухом (K_p). Поэтому актуальной задачей гетерогенной химии окружающей среды является оценка этих коэффициентов и установление их зависимости от физико-химических характеристик примесей,

* Работа выполнена при поддержке Национального научного фонда США и Научно-технологического центра в Украине.

природы аэрозолей и подстилающих поверхностей. Необходимо отметить, что разработанные до настоящего времени способы оценки значений K_p основаны на уравнениях адсорбции на однородной поверхности (Генри и Лэнгмюра), т.е. не учитывают зависимость K_p от ее заполнения; предполагают, что эти коэффициенты не зависят от природы поверхности аэрозолей, а определяются давлением насыщенных паров либо коэффициентом распределения *n*-октанол—воздух сорбатов, и пренебрегают изменением K_p с температурой [3—5].

В настоящей работе для определения этих коэффициентов использован метод проявительной обращенной газовой хроматографии при конечных концентрациях [6]. Цель исследования — установление закономерностей между параметрами адсорбции серии галогеналканов из газовой фазы на поверхности модельных атмосферных минеральных и углеродсодержащих аэрозолей и дескрипторами структуры этих молекул.

В качестве сорбатов использовали следующие галогеналканы: CCl_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CH_2Br_2 , CHBr_3 , $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ и CH_3I (Merck, Германия). Их физико-химические константы и дескрипторы структуры молекул взяты из работ [7, 8].

Так как основными источниками минеральных аэрозолей в тропосфере Земли являются пустыни Северной Африки и Центральной Азии, основной составляющей которых служит кремнезем [9], то, как модель минерального аэрозоля мы применили силикагель S60 (Fluka), имеющий удельную адсорбционную поверхность, $S_A = 335.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Как модели углерод-

содержащих аэрозолей использовали углеродную сажу "карбопак" (Carbopack S, Supelco) с $S_A = 9.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и исходный силикагель, модифицированный низкотемпературной карбонизацией ацетилацетона (35 % C по весу) [10], "карбосил" с $S_A = 100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Выбор последнего сорбента обусловлен тем, что углеродсодержащие аэрозоли, образующиеся при сжигании твердого топлива, содержат значительное количество кремнезема в частицах [11]. Колонки, заполненные этими сорбентами, предварительно прогревали в токе гелия при 200°C в течение 12 ч перед измерениями для удаления физически адсорбированной воды с поверхности.

Эксперименты выполнялись на хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности, сопряженным с ПК. Использовали стальные колонки $40 \text{ см} \times 3 \text{ мм}$. Скорость газа-носителя (гелия) была $30\text{—}40 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$. Объем жидких проб составлял 0.1, 0.5, 1.0 и 2.0 мкл (микрошприцы "Hamilton"). Адсорбцию галогеналканов изучали в интервале от 100 до 160°C , при 4-х значениях температур с интервалом 10°C . Температура дозатора и детектора была 200°C . Расчет давления паров сорбатов и заполнения поверхности сорбентов из данных профиля хроматографических пиков (400—2000 точек) выполнялся по формулам, приведенным в работе [6].

Как следует из полученных хроматографических данных, для адсорбции галогеналканов на всех сорбентах наблюдаются зависимости времени выхода максимума пика от объема вводимой в хроматограф пробы сорбата. Такая зависимость для CH_3I на силикагеле продемонстрирована на рис. 1. *а*. Это свидетельствует о нели-

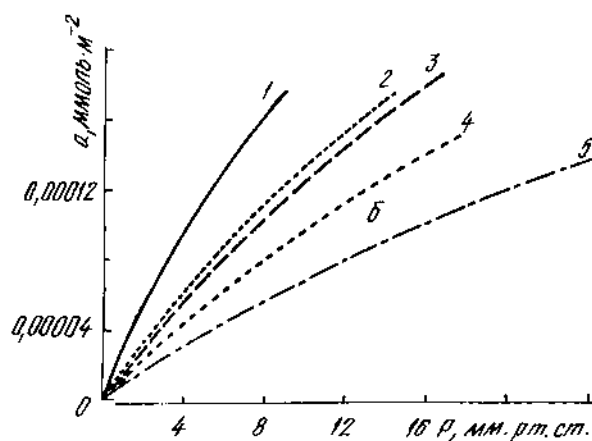
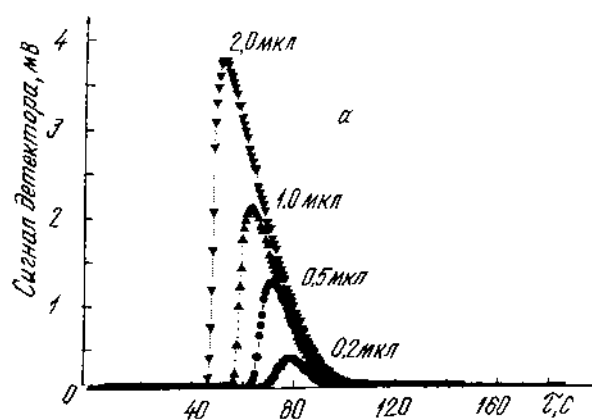


Рис. 1. Адсорбция CH_3I на поверхности силикагеля в хроматографических условиях: хроматографические пики при различных размерах пробы в колонке (*а*); изотермы адсорбции, рассчитанные из профиля пиков при 373 (1); 383 (2); 393 (3); 403 (4) и 413 К (5) (*б*).

нейности изотермы адсорбции в изученном диапазоне концентраций сорбатов. Построенные по этим данным изотермы адсорбции имеют форму, выпуклую по отношению к оси заполнения (рис. 1, б). Такая форма изотермы характерна для энергетически неоднородной поверхности твердых тел. Поэтому более корректно описывать адсорбцию галогеналканов на поверхности изученных сорбентов с помощью подхода, учитывающего эту неоднородность, а не на основании термодинамических функций адсорбции в области Генри, пригодных только для линейных изотерм.

Уравнение адсорбции соединения из газовой фазы на энергетически неоднородной поверхности твердого тела можно записать в общем виде как [12]:

$$\Theta(P, T) = \int_{E_{A \min}}^{E_{A \max}} \theta(P, T) \rho(E_A) dE_A, \quad (1)$$

где $\Theta(P, T) = a/a_m$ — общая степень заполнения поверхности при давлении сорбата P и температуре T ; a — заполнение поверхности при P и T ; a_m — емкость монослоя; $\theta(P, T)$ — степень заполнения локального участка поверхности с энергией адсорбции E_A ; $\rho(E_A)$ — нормализованная дифференциальная функция распределения поверхности по E_A ($E_{A \min}$ и $E_{A \max}$ — нижний и верхний пределы этого распределения).

Предположим, что заполнение локального участка поверхности описывается изотермой Лэнгмюра:

$$\theta(P, T) = \frac{P \cdot K_0^{-1} \exp(E_A/RT)}{1 + P \cdot K_0^{-1} \exp(E_A/RT)}, \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная, а K_0 — константа Лэнгмюра при нулевой энергии адсорбции, которую можно определить из следующего выражения [12]:

$$K_0 = P_S \exp(\Delta H_V/RT). \quad (3)$$

В уравнении (3) P_S — давление насыщенных паров сорбата при T , H_V — его теплота конденсации.

Наиболее простым из возможных распределением поверхности по E_A , позволяющим получить аналитическое решение интегрального уравнения (1) является прямоугольное распределение, приводящее к линейному снижению E_A с ростом заполнения поверхности:

$$\rho(E_A) = \begin{cases} \frac{1}{E_{A \max} - E_{A \min}} & E_{A \min} \leq E_A \leq E_{A \max} \\ 0 & E_A < E_{A \min}; E_A > E_{A \max} \end{cases} \quad (4)$$

Введя новую переменную $x = E_A/RT - \ln(K_0)$, получим следующее решение уравнения (1) с локальной изотермой Лэнгмюра и с прямоугольным распределением по E_A :

$$a = \frac{a_m}{x_{\max} - x_{\min}} \cdot \ln \left\{ \frac{1 + P \exp(x_{\max})}{1 + P \exp(x_{\min})} \right\}. \quad (5)$$

Все параметры уравнения (5) (a_m , $x_{\max} = E_{A \max}/RT - \ln(K_0)$, $x_{\min} = E_{A \min}/RT - \ln(K_0)$) и соответствующие параметры распределения (4) могут быть рассчитаны методами нелинейной оптимизации на основании параметров изотерм адсорбции.

Если в количественных соотношениях структура—активность для процессов адсорбции на однородной поверхности функциями служит молярная свободная энергия или молярная энтальпия адсорбции в области Генри [4], то, как показано в работе [13], в качестве таких функций для процессов адсорбции на неоднородной поверхности выступают кумулянты распределений поверхности по свободным энергиям или по энергиям адсорбции. Соответствующие кумулянты первого и второго порядка прямоугольного распределения поверхности (4) по E_A (среднее (K_I) и дисперсия (K_{II})) записываются так:

$$K_I = \frac{E_{A \max} + E_{A \min}}{2},$$

$$K_{II} = \frac{E_{A \max}^3 - E_{A \min}^3}{3(E_{A \max} - E_{A \min})} - K_I^2.$$

Как показано в работах [4, 14], адсорбция летучих органических соединений на поверхности многих твердых материалов в области Генри хорошо описывается следующим уравнением:

$$-\Delta H_A = K_H \cdot \alpha_e + \alpha_{S(H)} \cdot \Sigma \beta_2^H + \beta_{S(H)} \cdot \Sigma \alpha_2^H + \zeta_H, \quad (6)$$

где ΔH_A — молярная энтальпия адсорбции в области Генри; α_e — молекулярная деформационная поляризуемость вещества; $\Sigma \beta_2^H$ и $\Sigma \alpha_2^H$ — эффективные основность и кислотность вещества в водородной связи в шкале Абрахамса, константа K_H характеризует поляризуемость центров поверхности, константы $\alpha_{S(H)}$ и $\beta_{S(H)}$

Т а б л и ц а 1

Дескрипторы молекул галогеналканов и кумулянты первого (K_I , кДж·моль⁻¹) и второго порядка (K_{II} , кДж²·моль⁻²) распределений поверхности сорбентов по энергиям адсорбции этих соединений из газовой фазы

Соединение	Дескрипторы молекул			Карбопак		Силикагель		Карбосил	
	α_e	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$	K_I	K_{II}	K_I	K_{II}	K_I	K_{II}
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br	13.9	0	0.12	50.6	0.006	35.6	130.6	45.4	174.4
CHBr ₃	11.8	0.15	0.09	44.3	0.427	37.5	115.5	39.1	191.0
CCl ₄	10.5	0	0	42.2	0.027	28.6	102.8	36.2	155.8
CHCl ₃	8.5	0.15	0.02	41.8	0.046	30.2	102.7	34.6	155.7
1,2-C ₂ H ₄ Br ₂	11.3	0.10	0.17	45.8	0.139	33.0	127.8	41.0	167.1
CH ₂ Br ₂	9.3	0.10	0.10	36.1	23.0	30.1	126.7	35.1	151.0
1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	8.0	0.10	0.11	38.1	38.8	36.9	77.9	38.1	168.5
CH ₂ Cl ₂	6.5	0.10	0.05	28.0	107.8	31.3	99.6	33.0	144.0
CH ₃ I	8.0	0	0.13	25.5	124.2	26.4	129.9	30.6	141.7

определяют кислотность и основность центров поверхности в водородной связи с сорбируемым веществом, а ζ_H — постоянная для данной поверхности.

В настоящей работе для описания термодинамики адсорбции на неоднородной поверхности вместо $-\Delta H_A$ в уравнении (6), в соответствии с выводами работы [13], использовали кумулянты K_I и K_{II} распределений поверхности по E_A .

В табл. 1 приведены усредненные по 4-м значениям температур кумулянты распределений поверхности изученных материалов по энергиям адсорбции галогеналканов. Можно видеть, что, в отличие от почти однородной поверхности углеродной сажи, при переходе к силикагелю и к карбосилу дисперсии распределений сильно возрастают.

Эти кумулянты на каждом из сорбентов были сопоставлены с дескрипторами молекул галогеналканов. Результаты регрессионного анализа представлены в табл. 2. Как следует из этих данных, средняя поляризуемость центров поверхности изученных сорбентов возрастает в ряду: карбопак > карбосил > силикагель. Аналогичное снижение коэффициента K_H при переходе от углеродсодержащих к кремнеземным материалам наблюдалось нами ранее [14] при анализе данных по адсорбции летучих органических соединений в области Генри. Более низкие значения коэффициентов, полученные в настоящей работе (3.5 и 0.9 по сравнению с (3.2—

5.8) и (1.5—2.3) [14]), обусловлены тем, что на основании хроматографических данных в области Генри можно определить характеристики только наиболее активных центров поверхности твердого тела, тогда как эксперимент в области конечных концентраций дает возможность рассчитать средние характеристики центров во всей области заполнения монослоя. Для смешанного углерод-кремнийсодержащего сорбента можно предположить, что поляризуемость центров его поверхности соответствует сумме поляризуемостей его компонентов с учетом их массовой доли в сорбенте. Соответствующая оценка дает $K_H=1.68$, что близко к значению 1.65 для карбосила из табл. 2.

Средняя кислотность центров поверхности в водородной связи с галогеналканами ($\alpha_{S(H)}$) снижается в ряду: силикагель > карбосил > карбопак. Хотя этот коэффициент в случае карбобака отрицателен, исключение дескриптора $\Sigma\beta_2^H$ из уравнения (6) для этого сорбента приводит к незначительному снижению коэффициента корреляции на 0.01. Найденный ряд изменения средней кислотности центров поверхности объясняется снижением концентрации гидроксильных групп и их активности на поверхности кремнезема при увеличении степени ее покрытия углеродом.

Неожиданным, судя по коэффициентам ($\beta_{S(H)}$), является порядок изменения средней основности центров поверхности в водородной свя-

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты количественных соотношений структура—активность между кумулянтами первого (K_I , кДж·моль⁻¹) и второго порядка (K_{II} , кДж²·моль⁻²) распределений поверхности по энергиям адсорбции галогеналканов на поверхности сорбентов и дескрипторами структуры этих молекул (уравнение (6))

Дескриптор структуры	Коэффициент уравнения (6)	Карбопак		Силикагель		Карбосил	
		K_I	K_{II}	K_I	K_{II}	K_I	K_{II}
	ζ_H	4.66	220.8	19.96	78.53	19.4	95.24
α_e	K_H	3.48	-19.27	0.866	2.84	1.646	5.61
$\Sigma\alpha_2^H$	$\beta_{S(H)}$	38.8	-342.0	33.37	-61.73	10.84	127.1
$\Sigma\beta_2^H$	$\alpha_{S(H)}$	-27.4	299.7	13.50	127.6	11.21	13.6
Коэффициент корреляции		0.924	0.885	0.712	0.672	0.881	0.869

зи в ряду: карбопак > силикагель > карбосил. Одной из причин такой последовательности может быть слабое изменение параметра $\Sigma\alpha_2^H$ в ряду галогеналканов. Поэтому для изучения характеристик основных центров поверхности этих сорбентов необходимо применение дополнительных "тестовых" молекул сорбатов с более значительным диапазоном изменения этого параметра.

Как следует из полученных данных, предложенный подход позволяет оценить также зависимость дисперсии поверхности по энергиям адсорбции галогеналканов от дескрипторов их структуры. Величина дисперсии распределения определяется как химической неоднородностью поверхности, так и характером ее топографии [6]. Наиболее легко интерпретировать коэффициенты этого соотношения в случае карбосила, для которого все коэффициенты в линейном соотношении положительны. Видно, что увеличение каждого из дескрипторов уравнения (6) приводит к уширению распределения поверхности по E_A . Для силикагеля наблюдается аналогичная закономерность, за исключением коэффициента $\beta_{S(H)}$, отрицательный знак которого может быть связан с причиной, указанной выше. В случае карбопака для большинства галогеналканов наблюдаются довольно узкие распределения поверхности по E_A , возрастающие при переходе к CH_2Cl_2 и к CH_3I (табл. 1). Можно предположить, что дисперсия распределения поверхности по E_A снижается при возрастании посадочной площадки молекул. Действительно, такая зависимость наблюдается для карбопака, и она описывается эмпирическим уравнением:

$$K_{II} = 1.91 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{\sigma_m}{9.142}\right); \quad R = 0.954,$$

σ_m — посадочная площадка сорбата, м²·ммоль⁻².

Полученную закономерность можно объяснить "пятнистым" характером топографии центров поверхности карбопака [6]. Для силикагеля и карбосила, напротив, наблюдается тенденция возрастания K_{II} при увеличении σ_m сорбатов, что свидетельствует в пользу преимущественно "случайной" топографии центров поверхности этих сорбентов [6].

Таким образом, из полученных в работе данных следует, что адсорбция галогеналканов на поверхности модельных атмосферных твердых аэрозолей не подчиняется уравнениям адсорбции на однородной поверхности. В качестве иллюстрации на рис. 2 приведены зависимости

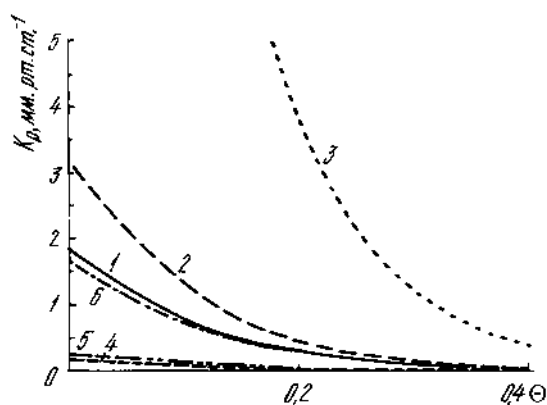


Рис. 2. Зависимости рассчитанных коэффициентов распределения (K_p) CH_3I на поверхности карбопака (1), силикагеля (2) и карбосила (3) при 253 К, а также карбопака (4), силикагеля (5) и карбосила (6) при 293 К.

коэффициентов распределения поверхность—газовая фаза для CH_3I на изученных сорбентах от степени заполнения поверхности (α), рассчитанные по данным табл. 1 для 293 и 253 К, т.е. для типичного диапазона изменения температур при переносе примесей в тропосфере из регионов умеренных широт в полярные регионы. Видно, что эти коэффициенты экспоненциально падают с ростом заполнения при $\Theta < 0.4$. Снижение температуры на 40° приводит к значительному росту коэффициентов распределения (на 1—3 порядка), и этим изменением нельзя пренебрегать при моделировании адвективного переноса и стока атмосферных примесей в полярных регионах. Предложенный в работе подход позволяет при использовании формул (2)—(5) оценивать влияние температуры на эти коэффициенты и на поверхностную концентрацию примесей на аэрозолях.

Авторы признательны проф. Р. Лебоде (химический факультет Университета им. М. Склодовской-Кюри, Люблин, Польша) за предоставленный им образец карбосила.

РЕЗЮМЕ. Методом оберненої газової хроматографії при кінцевих концентраціях вивчена адсорбція Cl-, Br- та I-заміщених алканів на поверхні силікагелю, вуглецевої сажі (карбопак) та карбонізованого силікагелю (карбосил) як моделей атмосферних мінеральних та вуглецевмісних аерозолів. Щоб описати експериментальні ізотерми запропоновано підхід, що базується на локальному рівнянні Ленгмюра та прямокутному розподілу поверхні по енергіях адсорбції. Середні значення та дисперсії цих розподілів корельовані з поляризованістю сорбатів, їх кислотно-основними характеристиками в шкалі Абрахамса; показано вплив поляризованості та кислотності центрів поверхні модельних аерозолів на ці адсорбційні характеристики.

SUMMARY. The adsorption of Cl-, Br- and I-substituted alkyl halides on surface of silica gel, carbon black

(Carbopack) and carbonized silica gel (Carbosil), as the models of atmospheric mineral and carbonaceous aerosols, has been studied by inverse gas chromatography method at finite concentrations. An approach based on local Langmuir equation and the rectangular surface distribution on adsorption energy has been proposed to describe the experimental isotherms. The averages and dispersions of these distributions have been correlated with the sorbates polarizability, their acid-base characteristics in the Abraham's scale and impact of the polarizability and acidity of the surface sites of the model aerosols on those adsorption characteristics has been shown.

1. *Reactive halogen compounds in the atmosphere* / Eds. P. Fabian, O.N. Singh. -The Handbook of environmental chemistry. -Vol. 4. -Springer: Berlin, 1999.
2. Гожик П.Ф., Богилло В.И., Базилевская М.С. // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. -2003. -№ 1. -С. 44—53.
3. Базилевская М.С., Богилло В.И. // Там же. -2003. -№ 4. -С. 76—88.
4. Базилевская М.С. // *Геолог. журн.* -2003. -№ 2. -С. 120—128.
5. Богилло В.И., Базилевская М.С. // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. -2003. -№ 2. -С. 53—65.
6. Bogillo V.I., Shkilev V.P., Voelkel A. // *J. Materials Chem.* -1998. -8, № 9. -P. 1953—1961.
7. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77th Ed. -Boca Raton, Cleveland: CRC Press, 1996.
8. Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S., Leo A. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. -1994. -P. 1777—1791.
9. Ginoux P., Chin M., Tegen I. et al. // *J. Geophys. Res.* -2001. -106. -P. 20255—20273.
10. Turov V.V., Leboda R., Bogillo V.I., Skubishewska-Zieba J. // *Langmuir*. -1997. -13, № 5. -P. 1237—1244.
11. Pokrovskiy V.A., Bogillo V.I., Dabrowski A. // *Adsorption and its application in industry and environmental protection* / Ed. by A. Dabrowski. -Elsevier: Amsterdam, 1999. -P. 571—634.
12. Jaroniec M., Madey R. *Physical adsorption on heterogeneous solids*. -Elsevier: Amsterdam, 1988.
13. Dabrowski A., Bogillo V.I., Shkilev V.P. // *Langmuir*. -1997. -13, № 5. -P. 936—944.
14. Bazylevska M.S., Bogillo V.I. // *Bull. Ukrainian Antarctic Center*. -2002. -4. -P. 173—176.

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Поступила 08.10.2003

УДК 541.18.043:541.18.048

Г.О. Тураш, Т.С. Сліпенюк, В.В. Нечипорук

ДОСЛІДЖЕННЯ ФЛОКУЛЯЦІЙНОГО СТРУКТУРУВАННЯ В ЛАТЕКСІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

Досліджено вплив етонію, водорозчинних полімерів поліакриламід та поліетиленоксиду на процеси регулювання агрегативної та седиментаційної стійкості латексу полівінілхлориду. Кількісно оцінено вклад

© Г.О. Тураш, Т.С. Сліпенюк, В.В. Нечипорук, 2005

молекулярної, електростатичної, структурної та гідрофобної складових розклинюючого тиску на енергію парної міжчастинкової взаємодії в латексі ПВХ.

В основі флокуляційного структурування лежать міжчастинкові взаємодії, специфіка яких визначається природою поверхні частинок та властивостями дисперсійного середовища [1]. Проводячи відповідні розрахунки, згідно з модифікованою теорією ДЛФО, енергетичних характеристик парної міжчастинкової взаємодії, можна науково обґрунтувати підбір хімічних добавок з метою регулювання агрегативної та седиментаційної стійкостей дисперсної фази [2].

Полівінілхлорид (ПВХ) завдяки цілому ряду цінних властивостей є одним із найбільш розповсюджених полімерів і знаходить різноманітне застосування в різних галузях промисловості та сільського господарства. Але внаслідок викидів із стічними водами великої кількості полімеру ПВХ виникає проблема його утилізації [3]. Це пов'язано із проблемою очищення водного басейну від шкідливих домішок полімеру ПВХ. Необхідно підібрати такі хімічні добавки, які б впливали на стійкість дисперсної фази ПВХ у воді і в той же час були малотоксичними і використовувались у малій кількості.

В якості об'єкту дослідження нами був взятий синтетичний полімер полівінілхлориду (ПВХ), який являє собою типовий приклад високодисперсного стану полімерів і одержується методом емульсійної полімеризації. Хімічна формула ПВХ $[-CH_2CHCl-]_n$, ступінь полімеризації (СП) ~ 100 —2500, густина $\rho = 1.35$ —1.43 г/см³ [3].

Агрегативна стійкість синтетичного ПВХ зумовлена існуванням на поверхні часточок адсорбційного шару ПАР — емульгатора. Форма та розмір часточок ПВХ тісно пов'язана з механізмом та фізико-хімічними особливостями процесу емульсійної полімеризації. На поверхні крапель емульсії є стабілізуючі адсорбційні шари емульгатора. Для емульсійного ПВХ в якості емульгатора використовують аніонну ПАР $C_{15}H_{31}SO_3Na$. Розміри часточок емульсійного ПВХ в основному складають 100—1000 Å, хоча і є окремі часточки до 1 мкм [4].

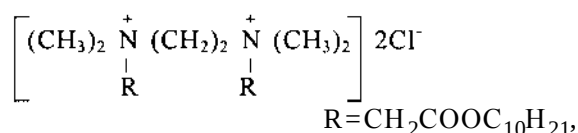
Стійкість суспензії синтетичних порошків оцінювалась на основі законів оптики мутних середовищ, а саме, здатності суспензії розсіювати падаюче на неї випромінювання. Для цього використовувався концентраційний фотоелектроколориметр КФК-2МП з мікропроцесорною установкою, яка дозволяла налагодити прилад на оптимальний режим роботи.

Для роботи вибирались концентрації твердої фази, при яких оптична густина D не перевищувала значення 2.0—2.5. Це пов'язано з тим, що при більших значеннях різко зростає похибка у визначенні оптичних параметрів. Таким умовам відповідали значення концентрацій латексу ПВХ, які лежали в діапазоні нижче 10 кг/м³, тобто виконувався закон Бугера–Ламберта–Бера для мутних середовищ.

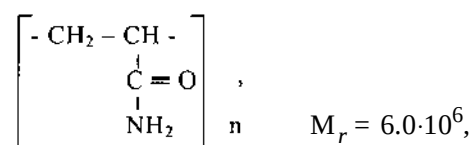
Концентрації добавок змінювались в широких межах — від 0.01 до 0.10 кг/м³. Вони вносились в процесі перемішування суспензії з допомогою магнітної мішалки.

В якості хімічних добавок використовувались такі речовини:

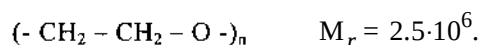
катіон-активна ПАР — бісчетвертинна амонієва сіль, похідна етилендіаміну (етоній)



поліакриламід (ПАА)



поліетиленоксид (ПЕО)



Асоціативну структуру розчину етонію досліджували методом відриву платинового кільця від поверхні розчину:

$$\sigma = \frac{F}{F_0} \sigma_0,$$

де σ_0 — поверхневий натяг води; F , F_0 — сила відриву кільця у випадку розчину і води.

Розрахунок потенціальних кривих парної міжчастинкової взаємодії дозволяє оцінити вплив того чи іншого фізико-хімічного фактору на агрегативні процеси. Виходячи із даних розрахунку, можна з допомогою фізичних та хімічних факторів вибрати оптимальні шляхи регулювання стійкості дисперсних систем.

Будемо виходити з того, що на процес парної міжчастинкової взаємодії впливають, в першу чергу, наступні складові розклинюючого тиску: молекулярно-дисперсійна (U_m), електро-

статична (U_e) та структурна (U_s). Їх розраховували в одиницях теплового руху частинок kT за наступними формулами [5, 6]:

$$U_m = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \frac{s^2-4}{s^2} \right], \quad (1)$$

де $s = \frac{R}{a} = \frac{h+2a}{a}$; a — радіус часточок; h — найкоротша відстань між поверхнями; A — константа Гамакера.

При $h \geq 20$ нм враховували електромагнітне запізнення:

$$U_m = -\frac{Aa}{12h} \cdot \frac{\lambda}{\lambda + 11.116 h}, \quad (2)$$

де $\lambda = 100$ нм — характеристична довжина хвилі випромінювання суцільного середовища.

$$U_e = 2\pi\epsilon_0 a \phi_0^2 \ln(1 + \exp(-\chi h)), \quad (3)$$

де χ — параметр Дебая подвійного електричного шару (ПЕШ); ϕ_0 — поверхневий адсорбційний потенціал.

$$U_s = \pi a K l^2 \exp\left(-\frac{h}{l}\right), \quad (4)$$

де K, l — параметри, що характеризують вплив молекулярної структури приповерхневих шарів на енергію міжчастинкових взаємодій в процесі зближення частинок [7].

В дисперсних системах поряд із молекулярним фактором може суттєво впливати і гідрофобний фактор притягання частинок між собою за рахунок поверхні. Енергію гідрофобного притягання визначали за формулою [8]:

$$U_{ГФ} = -\frac{Ka}{12h}, \quad (5)$$

де K — фактор гідрофобного притягання, рівний 10^{-19} Дж.

Гідрофобне притягання частинок сильно проявляється в латексі ПВХ, що складається із частинок, на поверхні яких чергуються гідрофобні та гідрофільні (де є аніонний емульгатор) ділянки.

Ми провели розрахунок енергетичних параметрів міжчастинкової взаємодії для латексу ПВХ за умови, що часточки ПВХ мають сферичну форму і їх середній радіус $a = 50$ нм.

Як видно із рис. 1 (криві 1, 3, 5), система характеризується енергетичним мінімумом, який забезпечує стабільність утвореного асоціату часточок при відстанях між

поверхнями частинок, що не перевищують 8—10 нм. Величина енергетичного мінімуму та його положення $h_{\min}$ визначаються значеннями параметрів молекулярної, електростатичної та структурної складових [5—7]. Слід зауважити, що структурна складова може впливати, і досить сильно, на відстанях, що не перевищують 5—6 нм.

Як видно з одержаних даних, стабільний асоціат частинок може утворитися при умові ущільнення структури ПЕШ навколо частинок, що досягається використанням електролітів. Взагалі для створення стабільного асоціату необхідно, щоб глибина енергетичного мінімуму була не менше величини декількох kT , яка характеризує енергію теплового руху часточок.

Отже, у випадку дії лише молекулярного фактору притягання, навіть при сильно ущільненій структурі ПЕШ, глибина енергетичного мінімуму невелика (рис. 1, крива 5).

Нейтралізуючи електричний заряд аніонного емульгатора з допомогою катіонної ПАР, ми тим самим гідрофобізуємо повністю або частково поверхню часточок, викликаючи їх гідрофобне притягання.

Основним фактором стабілізації дисперсної фази ПВХ є електростатичний фактор (величина χ) та гідрофільність поверхні (рис. 1). Для утворення стабільного асоціату часточок необхідно провести ущільнення структури ПЕШ,

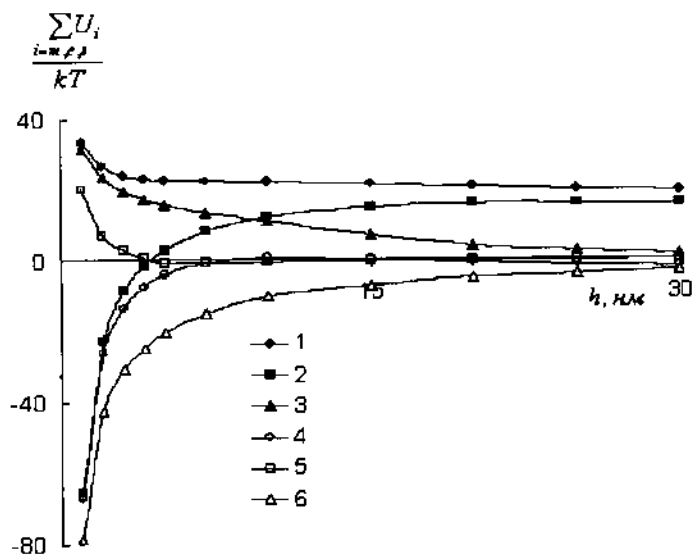


Рис. 1. Залежність енергетичних характеристик міжчастинкової взаємодії водної суспензії ПВХ при наступних параметрах: $A=0.5 \cdot 10^{-20}$ Дж (1, 3, 5); $K_{ГФ}=10^{-19}$ Дж (2, 4, 6); $K=10^6$ н/м²; $l=1$ нм, $\chi=10^7$ м⁻¹ (1, 2); $\chi=10^8$ м⁻¹ (3, 4); $\chi=10^9$ м⁻¹ (5, 6).

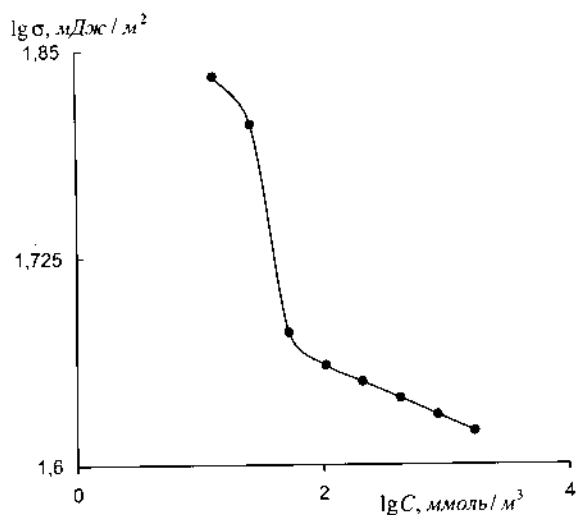


Рис. 2. Залежність величин $\lg \sigma$ від $\lg C$ для водного розчину КПАЕ етонію.

а також гідрофобізувати поверхню, викликаючи тим самим дію фактору гідрофобного притягання, що вимагає зближення часточок на відстань не більше 25 нм. Якщо ж структура ПЕШ (крива 2) не ущільнена, то стабільний асоціат, навіть при гідрофобізації поверхні, утворюється лише при зближенні поверхонь часточок на відстань, що не перевищує 3 нм.

Отже, одним із суттєвих факторів впливу на стійкість дисперсної фази є введення хімічних добавок, що впливають як на електростатичну, так і на гідрофобну складову розклинюючого тиску. До таких речовин відносяться катіонні ПАЕ, зокрема етоній, молекулярно-асоціативна структура розчину якого залежить від концентрації (рис. 2). Міцелоутворення в розчині даної ПАЕ інтенсивно проходить в діапазоні концентрацій >50 ммоль/м³ і завершується утворенням міцелярної структури (критична концентрація міцелоутворення (ККМ) ~ 75 ммоль/м³).

Оцінка дії хімічних добавок на дисперсну фазу ПВХ проводилась, виходячи із величини зміни оптичної густини протягом 10 хв седиментації ($\Delta D = D_0 - D_{10}$, а саме: $\delta D = \Delta D - \Delta D_0$, де ΔD_0 — зміна оптичної густини при відсутності хімічної добавки).

Як видно із рис. 3, крива 1, етоній дестабілізує дисперсну фазу ПВХ. При цьому до ККМ спостерігається ріст дії фактору дестабілізації, з наступним (після ККМ) його послабленням щодо дисперсної фази ПВХ. До ККМ катіони етонію з допомогою електростатичних сил притягання взаємодіють з аніонами адсор-

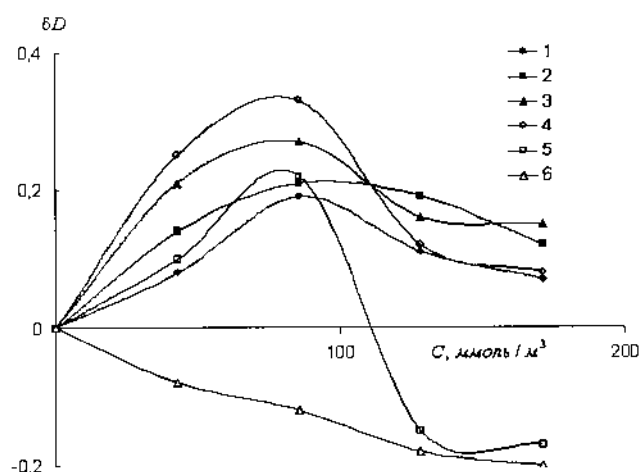


Рис. 3. Залежність зміни величин $\delta D = \Delta D - \Delta D_0$ від концентрації етонію водних суспензій ПВХ (5.0 кг/м³): 1 — етоній; 2 — етоній + ПАА (0.01 кг/м³); 3 — етоній + ПАА (0.025 кг/м³); 4 — етоній + ПАА (0.050 кг/м³); 5 — етоній + ПАА (0.075 кг/м³); 6 — етоній + ПАА (0.1 кг/м³).

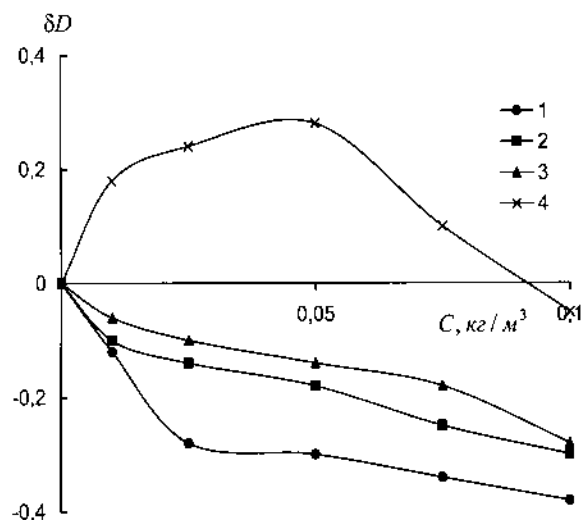


Рис. 4. Залежність зміни величин $\delta D = \Delta D - \Delta D_0$ водної суспензії ПВХ (5.0 кг/м³) від концентрації хімічних добавок: 1 — ПАА; 2 — ПЕО; 3 — ПАА + 0.025 кг/м³ ПЕО; 4 — етоній + ПАА (0.025 кг/м³) + ПЕО (0.025 кг/м³).

бованого емульгатора, нейтралізуючи заряд поверхні з одночасною її гідрофобізацією. Внаслідок цього виникають сприятливі умови для утворення асоціатів часточок ПВХ, що супроводжується їх седиментаційною нестійкістю. Після ККМ з поверхневим емульгатором взаємодіють міцели, які є гідрофілізованими і тому створюють енергетичний бар'єр, що дещо перешкоджає агрегації часточок. Наступне введен-

ня полімеру ПАА при невисоких концентраціях дестабілізує дисперсну фазу за рахунок місткового з'єднання часточок у флокули (криві 2—4), які є седиментаційно нестабільними. В той же час при високих концентраціях ПАА відбувається стабілізація дисперсної фази симбатно концентрації (криві 5, 6).

Полімери ПАА і ПЕО діють як стабілізуючий фактор на дисперсну фазу ПВХ (рис. 4, криві 1, 2). Особливо це стосується ПАА, макромолекули якого, адсорбуючись на часточках ПВХ, створюють гідрофілізований стеричний бар'єр, який перешкоджає агрегації часточок [9]. При спільній дії ПАА та ПЕО стабілізуючий фактор дещо послаблюється, оскільки ПЕО, знижуючи гідродинамічний опір водного середовища, може дещо знижувати стабільність дисперсної фази (крива 3). Попереднє введення етонію приводить до дестабілізації дисперсної фази (крива 4) і сприяє посиленню, за рахунок полімерів, флокуляції з наступною їх седиментацією.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние этония, водорастворимых полимеров полиакриламида и полиэтиленоксида на процессы регулирования агрегативной и седиментационной устойчивости латекса поливинилхлорида. Дана количественная оценка вклада молекулярной, электростатической, структурной и гидрофоб-

ной составляющих расклинивающего давления на энергию парного межчастичного взаимодействия в латексе поливинилхлорида.

SUMMARY. In this study we have investigated the influence of ethonium, water-soluble polymers of polyacrylamide and polyethylenoxide on the regulative processes of aggregative and sedimentary resistance of latex of polyvinylchloride. It has been evaluated the contribution of molecular, electrostatic, structural and hydrophobic parameters of destruction pressure on the energy of paired interpartial interaction of latex of polyvinylchloride.

1. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. -К.: Наук. думка, 1988.
2. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева, 1989. -**34**, № 2. -С. 151—158.
3. *Лурье Ю.Ю., Соколов В.П.* // Там же, 1967. -**12**, № 6. -С. 657—662.
4. *Лебедев А.К.* Коллоидная химия синтетических латексов. -Л.: Химия, 1976.
5. *Зоннтаг Х, Штрэнге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. -Л.: Химия, 1973.
6. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. -М.: Наука, 1987.
7. *Пашель Г., Кэльдениц Дж., Берг Д., Людвиг П.* // Коллоид. журн. -1986. -**48**, № 6. -С. 1090—1096.
8. *Лу Шао-Цзы* // Там же. -1990. -**52**, № 5. -С. 858—864.
9. *Зоннтаг Х., Гетце Т., Рабинович Я.И.* // Там же. -1987. -**49**, № 2. -С. 249—252.

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича
Державне підприємство Науково-дослідний інститут
медико-екологічних проблем, Чернівці

Надійшла 13.11.2003

УДК 547.783.785

Ю.М. Ютилов, И.А. Свертилова, Н.Н. Смоляр, О.Г. Эйлазян, А.Г. Игнатенко

**ЦИКЛИЗАЦИЯ ОРТОДИАМИНОПИРИДИНОВ
В ИМИДАЗО[4,5-*b*]ПИРИДИНЫ И ИМИДАЗО[4,5-*c*]ПИРИДИНЫ**

При нагревании ортодиаминопиридинов с амиловым эфиром муравьиной кислоты получены производные N¹- и N³-алкил(арил)имидазо[4,5-*b*]пиридина и имидазо[4,5-*c*]пиридина, являющиеся исходными соединениями в синтезе биологически активных веществ. Для подтверждения строения синтезированных соединений приведены ЯМР ¹H спектры.

Имидазо[4,5-*b*]пирин и имидазо[4,5-*c*]пирин относятся к числу ближайших аналогов пурина, играющего важную роль в жизнедеятельности живых организмов и растений. Имидазопиридины используются для создания композиций, обладающих способностью активировать коагуляцию и агрегацию тромбоцитов, что является важным фактором при лечении расстройств или заболеваний сердечно-сосудистой системы человека [1]. В ряду производных N¹- и N³-алкил(арил)имидазо[4,5-*b*]пиридина обнаружены вещества с фунгицидными свойствами [2], соединения, тормозящие развитие вируса ТМВ [3], а также вещества, вызывающие стимулирующий, антидепрессивный и смешанный эффекты [4]. В качестве исходных соединений производные имидазо[4,5-*c*]пиридина применяют для получения веществ с кардиоваскулярным действием [5].

Как правило, производные имидазо[4,5-*b*]пиридина и имидазо[4,5-*c*]пиридина получают, нагревая соответствующие *o*-диаминопиридины в безводной муравьиной кислоте [6—13]. Однако в работе [9] отмечается, что данная реакция протекает через стадию образования моно- и диформильных производных *o*-диаминопиридинов. Последние замыкаются в имидазольный цикл обычно при нагревании до 180—220 °С в вакууме. Этот процесс сопровождается значительным осмолением реакционной смеси и снижением выходов продуктов циклизации.

Как свидетельствуют данные работы [13], для синтеза имидазо[4,5-*b*]пиридинов и имидазо[4,5-*c*]пиридинов, незамещенных в положении 2, малоприменим и метод Вайденхагена [15, 16], основанный на конденсации *o*-диаминопи-

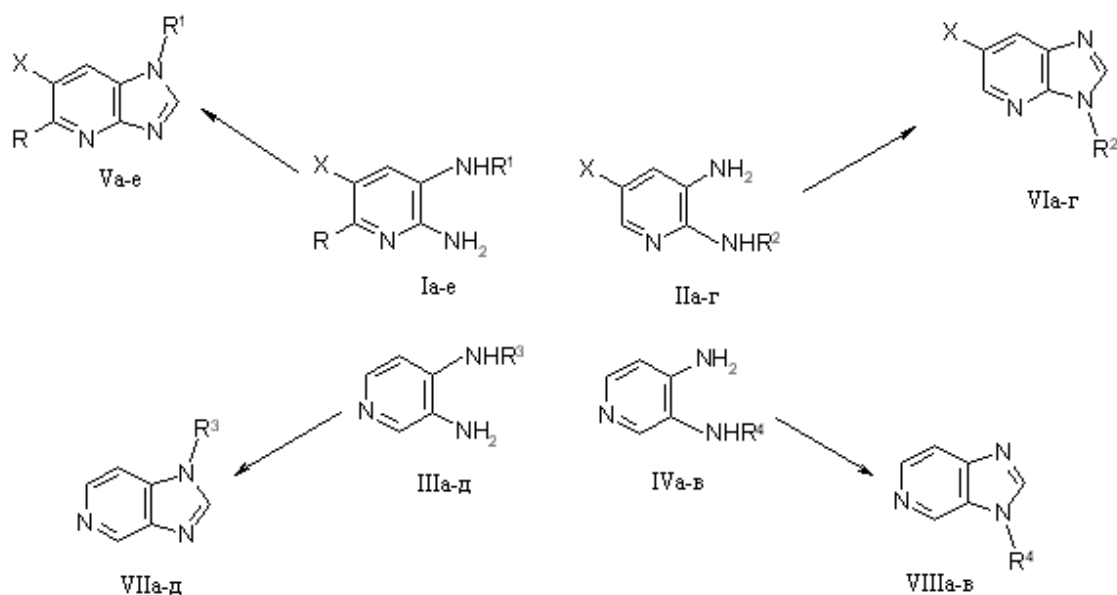
ридинов с формальдегидом в присутствии ацетата меди. Этот метод часто не воспроизводится и не всегда приводит к положительным результатам.

Для получения имидазопиридинов используют и другие циклизующие средства, например, диметилацеталь N,N-диметилформамида [17], ортомуравьиный эфир [18], *s*-триазин [19]. Однако эти методы обычно дают низкие выходы целевых продуктов либо связаны с малой доступностью циклизующего реагента.

В связи с изложенным представлялось целесообразным использовать в качестве циклизующего средства для получения имидазо[4,5-*b*]пиридинов и имидазо[4,5-*c*]пиридинов амиловый эфир муравьиной кислоты.

Нами было показано, что 2,3- и 3,4-диаминопиридины (Iа, IIIа) и их замещенные (Iб—е, IIа—г, IIIб—д, IVа—в) легко вступают в реакцию циклизации с амилформиатом с образованием соответствующих имидазо[4,5-*b*]пиридинов (Va—е, VIа—г) и имидазо[4,5-*c*]пиридинов (VIIа—д, VIIIа—б) [20] (см. схему).

Циклизацию проводят при нагревании в течение 3—4 ч ортодиаминопиридинов (Iа—е, IIа—г, IIIа—д, IVа—в) с избытком амилформиата при температуре кипения данного эфира. После удаления амилового спирта и избытка амилформиата получают чистые продукты реакции с высоким выходом. В некоторых случаях, например при получении 6-бром-5-метилимидазо[4,5-*b*]пиридина (Vд), который применяют для предотвращения образования вуали в ходе проявления фотоматериалов при диффузном переносе изображения [21], циклизацию *o*-диаминопиридина (Id) с амилформиатом проводят с азео-



Ia, Va: $R=R^1=X=H$;
 Ib, Vb: $R=X=H$, $R^1=CH_3$;
 Ic, Vc: $R=R^1=H$, $X=Cl$;
 Id, Vd: $R=R^1=H$, $X=Br$;
 Ie, Ve: $R=X=H$, $R^1=CH_2C_6H_5$;

IIa, VIa: $R^2=CH_3$, $X=H$;
 IIb, VIb: $R^2=C_6H_5$, $X=H$;
 IIc, VIc: $R^2=CH_2C_6H_5$, $X=H$;
 IId, VIId: $R^2=CH_3$, $X=Br$;
 IIIa, VIIa: $R^3=H$;
 IIIb, VIIb: $R^3=CH_3$;

IIIc, VIIc: $R^3=C_6H_5$;
 IIId, VIId: $R^3=CH_2C_6H_5$;
 IIIe, VIIe: $R^3=C_6H_{11}$ (циклогексил);
 IVa, VIIIa: $R^4=CH_3$;
 IVb, VIIIb: $R^4=C_2H_5$;
 IVc, VIIIc: $R^4=CH_2C_6H_5$.

тропной отгонкой образующейся воды [22]. Для дополнительной очистки имидазопиридин (Va–e, VIa–g, VIIa–d, VIIIa–v) кристаллизуют из соответствующих растворителей, приведенных в табл. 1. Легкость протекания данной реакции, несомненно, связана с высокой температурой кипения амилформиата и его нейтральным характером, что облегчает стадии формирования и циклизации.

Для соединений Va–e, VIa, VIb, VIIa, VIIb, VIIIb приведены спектры ЯМР 1H (табл. 2). В спектральных характеристиках этих соединений химсдвиги сигналов протонов пиридинового и имидазольного фрагментов согласуются с данными, приведенными в работах [17, 31].

Приведенный метод циклизации замещенных *o*-диаминопиридинов посредством амилформиата прост и удобен в синтетическом отношении и позволяет получать имидазопиридины с высокими выходами и высокой степенью чистоты.

Спектры ЯМР 1H синтезированных соединений записаны на приборе Tesla BS-467C (рабочая частота 80 МГц) в CF_3COOH , а также на спектрометре Gemini-200 с рабочей частотой 200 МГц в $CDCl_3$, $DMCO-d_6$, CD_3COOD , внут-

ренний стандарт — ГМДС. Контроль за чистотой и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент — спирт). Анализируемые вещества проявляли в УФ-свете или парами йода.

Амиловый эфир муравьиной кислоты. Смешивали 110 мл (1 моль) амилового спирта, 100 мл (2.3 моль) 90 %-й муравьиной кислоты, 22 мл (0.26 моль) концентрированной серной кислоты. Смесь нагревали при кипении в течение 10 ч, затем охлаждали. Массу промывали в делительной воронке водой, затем насыщенным раствором $NaHCO_3$ и снова водой. Продукт реакции сушили над безводным сульфатом натрия, а затем перегоняли. Получали 91 г (78 %) амилформиата с т.кип. 130–132 °C, n_D^{15} 1.4012, d_4^{15} 0.8926, что соответствует данным [32].

Циклизация o-диаминопиридинов (Ia–e, IIa–g, IIIa–d, IVa–v) в имидазопиридины (Va–e, VIa–g, VIIa–d, VIIIa–v). Смешивали 0.4 моль *o*-диаминопиридина (Ia–e, IIa–g, IIIa–d, IVa–v) с 3–3.5 моль амилового эфира муравьиной кислоты и данную смесь нагревали при температуре кипения в течение 3–4 ч. Амиловый спирт и избыток амилформиата отгоняли в вакууме водо-

Т а б л и ц а 1

Производные N¹-, N³-алкил(арил)имидазо[4,5-*b*]пиридина (Va–e, VIa–г) и имидазо[4,5-*c*]пиридина (VIIa–д, VIIIa–в)

Соединение	Исходный <i>o</i> -диаминопиридин	Выход, %	$T_{пл}, ^\circ C$, (растворитель для кристаллизации)	$T_{пл}, ^\circ C$, (по литературным данным)	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
Va	Ia	93	149–151 (бензол)	145–147 [6]	60.31	4.19	35.10	C ₆ H ₅ N ₃	60.50	4.23	35.27
Vб	Iб	90	96–98 (<i>n</i> -октан)	95–97 [6]	62.98	5.25	31.39	C ₇ H ₇ N ₃	63.14	5.30	31.56
Vв	Iв	98	236–237 (2-пропанол)	237–238 [23]	46.74	2.56	27.21	C ₆ H ₄ ClN ₃	46.93	2.62	27.36
Vг	Iг	96	226–228 (H ₂ O)	227–228 [24]	36.20	1.94	21.06	C ₆ H ₄ BrN ₃	36.39	2.01	21.22
Vд	Iд	99	206–207 (2-пропанол–вода)	204–205 [24]	39.41	2.79	19.67	C ₇ H ₆ BrN ₃	39.65	2.85	19.82
Ve	Ie	93	120–121 (октан)	120 [25]	74.48	5.24	19.92	C ₁₃ H ₁₁ N ₃	74.62	5.30	20.08
VIa	IIa	95	78–79 (<i>n</i> -гексан)	78–79 [6]	62.96	5.27	31.41	C ₇ H ₇ N ₃	63.14	5.30	31.56
VIб	IIб	90	170–171 (этанол)	171–172 [26]	50.78	2.79	19.61	C ₁₂ H ₉ N ₃ · C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	50.95	2.85	19.81
VIв	IIв	97	79–80 (<i>n</i> -гексан)	80 [27]	74.44	5.26	19.89	C ₁₃ H ₁₁ N ₃	74.62	5.30	20.08
VIг	IIг	96	117–119 (2-пропанол–вода)	118–119 [28]	39.50	2.78	19.63	C ₇ H ₆ BrN ₃	39.65	2.85	19.82
VIIa	IIIa	90	163–164 (диоксан)	163–165 [11]	60.33	4.16	35.09	C ₆ H ₅ N ₃	60.50	4.23	35.27
VIIб	IIIб	95	111–112 (бензол)	111.5–112.5 [12]	62.99	5.23	31.37	C ₇ H ₇ N ₃	63.14	5.30	31.56
VIIв	IIIв	87	104–105 (бензол–гексан)	105–106 [26]	73.63	4.59	21.18	C ₁₂ H ₉ N ₃	74.83	4.65	21.52
VIIг	IIIг	94	132–133 (бензол–гексан)	132–133 [29]	74.46	5.27	19.90	C ₁₃ H ₁₁ N ₃	74.62	5.30	20.08
VIIд	IIIд	95	59–60 (<i>n</i> -гексан)	59–60 [30]	71.45	7.48	20.69	C ₁₂ H ₁₅ N ₃	71.61	7.51	20.88
VIIIa	IVa	85	101–102 (бензол)	101–102.5 [12]	63.00	5.24	31.39	C ₇ H ₇ N ₃	63.14	5.30	31.56
VIIIб	IVб	92	51–52 (гексан)	51–52 [30]	65.14	6.11	28.42	C ₈ H ₉ N ₃	65.29	6.16	28.55
VIIIв	IVв	97	115–117 (бензол–гексан)	114–115 [30]	74.49	5.26	19.91	C ₁₃ H ₁₁ N ₃	74.62	5.30	20.08

струйного насоса, а полученный сухой остаток кристаллизовали из подходящего растворителя (табл. 1).

*6-бром-5-метилимидазо[4,5-*b*]пиридин (Vд).* Смесь 40.41 г (0.2 моль) 5-бром-6-метил-2,3-диаминопиридина (Iд) и 190 мл (1.5 моль) амилового эфира муравьиной кислоты нагревали

при кипении в течение 3 ч в круглодонной колбе, снабженной насадкой Дина–Старка и обратным холодильником. Выделяющуюся воду (~3.6 мл) в течение 3 ч собирали в ловушке Дина–Старка, после чего смесь кипятили еще 1 ч. Затем отгоняли из реакционной смеси избыток амилформиата и амилового спирта в вакууме

Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР ^1H имидазопиридинов (Va–e, VIa, VIb, VIg, VIIa, VIIb, VIIa)

Соединение	ЯМР ^1H спектры, δ , м.д.
Va	7.55 к (1H, 6-H, $J_{6,5}=4.7$ Гц); 7.94 д (1H, 7-H, $J_{7,6}=8.0$ Гц); 8.24 с (1H, 2-H); 8.29 д (1H, 5-H, $J_{5,6}=4.7$ Гц, $J_{5,7}=1.5$ Гц); 12.45 уш.с (1H, N–H)
VIb	4.35 с (3H, N–CH ₃); 8.13 д (1H, 6-H, $J_{6,5}=5.8$ Гц); 8.92 д (1H, 7-H, $J_{7,6}=8.6$ Гц); 9.01 д (1H, 5-H, $J_{5,6}=5.8$ Гц, $J_{5,7}=1.1$ Гц)
VIb	8.24 д (1H, 7-H, $J_{7,5}=1.4$ Гц); 8.45 д (1H, 5-H, $J_{5,7}=1.4$ Гц); 8.65 с (1H, 2-H)
VIg	8.22 с (1H, 2-H); 8.37 д (1H, 7-H, $J_{7,5}=1.96$ Гц); 8.41 д (1H, 5-H, $J_{5,7}=1.96$ Гц)
Vd	2.70 с (3H, 5-CH ₃); 8.16 с (1H, 7-H); 8.28 с (1H, 2-H); 12.45 уш.с (1H, N–H)
Ve	5.81 с (2H, N–CH ₂); 7.52 с (5H, C ₆ H ₅); 7.97 к (1H, 6-H, $J_{6,7}=8.0$ Гц); 8.67 д (1H, 7-H, $J_{7,6}=8.0$ Гц); 8.92 д (1H, 5-H, $J_{5,6}=5.4$ Гц, $J_{5,7}=1.1$ Гц); 9.19 с (1H, 2-H)
VIa	3.90 с (3H, N–CH ₃); 7.21 д (1H, 6-H, $J_{6,7}=8.1$ Гц); 8.06 д (1H, 7-H, $J_{7,6}=8.1$ Гц); 8.40 д (1H, 5-H, $J_{5,6}=4.7$ Гц, $J_{5,7}=1.6$ Гц)
VIb	5.87 с (2H, N–CH ₂); 7.87 с (5H, C ₆ H ₅); 7.93 к (1H, 6-H, $J_{6,7}=8.0$ Гц); 8.64 д (1H, 7-H, $J_{7,6}=8.0$ Гц); 9.06 д (1H, 5-H, $J_{5,6}=5.6$ Гц, $J_{5,7}=1.1$ Гц); 9.16 с (1H, 2-H)
VIg	3.96 с (3H, N–CH ₃); 8.10 с (1H, 2-H); 8.24 д (1H, 7-H, $J_{7,5}=1.98$ Гц); 8.49 д (1H, 5-H, $J_{5,7}=1.98$ Гц)
VIIa	7.46 д (1H, 7-H, $J_{7,6}=5.6$ Гц); 8.19 д (1H, 6-H, $J_{6,7}=5.6$ Гц); 8.26 с (1H, 2-H); 8.85 с (1H, 4-H)
VIIb	4.36 с (3H, N–CH ₃); 8.43 д (1H, 7-H, $J_{7,6}=6.6$ Гц); 8.90 д (1H, 6-H, $J_{6,7}=6.6$ Гц); 9.50 с (1H, 2-H); 9.80 с (1H, 4-H)
VIIa	4.50 с (3H, N–CH ₃); 8.68 д (1H, 7-H, $J_{7,6}=6.5$ Гц); 9.02 д (1H, 6-H, $J_{6,7}=6.5$ Гц); 9.81 с (1H, 2-H); 9.84 с (1H, 4-H)

Примечание. Спектры ЯМР ^1H соединений VIb, Ve, VIb, VIIb, VIIa записаны в CF₃COOH, соединений Va, VIg, Vd, VIIa — в ДМСО-*d*₆, соединений VIa, VIg — в CDCl₃, соединения Vb — в CD₃COOD.

водоструйного насоса. Сухой остаток растворяли в этилацетате (в режиме горячей экстракции) и после отгонки растворителя получали 6-бром-5-метилимидазо[4,5-*b*]пиридин с выходом 42 г (99 %). $T_{\text{пл}}=206\text{--}207^\circ\text{C}$ (2-пропанол : вода = 5:1).

Пикрат соединения VIb получали при нагревании в течение 5 мин спиртового раствора эквимолекулярных количеств основания VIb и пикриновой кислоты (табл. 1).

РЕЗЮМЕ. При нагріванні *o*-діамінопіридинів з аміловим етером мурашиної кислоти отримані похідні N¹- та N³-алкіл(арил)імідазо[4,5-*b*]піридину та імідазо[4,5-*c*]піридину, які є вихідними сполуками в синтезі біологічно-активних речовин. Для підтвердження будови синтезованих сполук приведені ЯМР ^1H спектри.

SUMMARY. Heating of isomeric *orto*-diaminopyridines with amylformate leads to formation of N¹- and N³-alkyl(aryl)imidazo[4,5-*b*]- and [4,5-*c*]pyridine derivati-

ves, which are useful for synthesis of biologically active compounds. The structures of synthesized compounds was confirmed by PMR spectrometry.

1. Пат. 4804658 (1989), США // РЖХим. -1989. -23 О 107П.
2. Hankovsky H.O., Hideg K. // Acta Chim. (Budapest). -1969. -**61**, № 1. -Р. 69—77.
3. Brants D.H., Craafland W. // Tijdschr., Plantenziekten. -1968. -**68**. -S. 198—207.
4. Пат. 3719683 (1974), США // РЖХим. -1974. -5 Н 372П.
5. Ютилов Ю.М., Смоляр Н.Н., Абрамянц М.Г. Поиск и разработка сердечно-сосудистых средств: Мат-лы научно-практ. семинара Отделения химии НАН Украины. -Алушта, 2001. -С. 49—51.
6. Mizuno Y., Ikehara M., Itoh T., Saito K. // J. Org. Chem. -1963. -**28**, № 7. -Р. 1837—1841.
7. Chatterjee S.K., Dhar A., Anand N. // J. Shi. Ind. Res. (India). -1960. -**19C**. -Р. 35—37.
8. Petrov V., Saper J. // J. Chem. Soc. -1948. -№ 9. -Р. 1389—1392.
9. Korte F. // Chem. Ber. -1952. -**85**. -S. 10—12.

10. Mizuno Y., Itoh T., Saito K. // J. Org. Chem. -1964. -**29**, № 9. -P. 2611—2615.
11. Mizuno Y., Itoh T., Saito K. // Chem. Pharm. Bull (Tokyo). -1964. -**12**, № 8. -P. 866—872.
12. Barlin G.B. // J. Chem. Soc. -1966. -**4B**. -P. 285—291.
13. Kogl F., Van der Vant G.M., Salemink C.A. // Rec. Trav. Chim. -1948. -**67**, № 1. -P. 29—44.
14. Knobloch W., Kuhne H. // J. Prakt. Chem. -1962. -**17**, № 3-4. -S. 199—212.
15. Weidenhagen R., Weeden U. // Chem. Ber. -1938. -**71**, № 10. -S. 2347—2360.
16. Weidenhagen R., Train G. // Ibid. -1942. -**75**, № 6. -S. 1225—1231.
17. Stanovnik B., Tisler M. // Synthesis. -1974. -№ 2. -P. 120—122.
18. Bode R., Salemink C.A. // Rec. Trav. Chim. -1974. -**93**, № 1. -P. 3—6.
19. Grundmann C., Kreutzberger A. // J. Amer. Chem. Soc. -1955. -**77**, № 24. -P. 6559—6562.
20. А.с. № 717055 СССР // Бюл. изобрет. -1980. -№ 7.
21. Пат. 3.473.924 (1969), США, МПК⁶ 96-29; G 03c // Chem. Abstr. -1970. -**72**. -P. 116801c.
22. А.с. № 1262927 СССР // Бюл. изобрет. -1997. -№ 29.
23. Vaughan J.R., Krapcho J.J., English J.P. // J. Amer. Chem. Soc. -1949. -**71**, № 5. -P. 1885—1887.
24. Graboyes H., Day A.R. // Ibid. -1957. -**79**, № 24. -P. 6421—6426.
25. А.с. № 694511 СССР // Бюл. изобрет. -1979. -№ 40.
26. Ютилов Ю.М., Свертилова И.А. // Химия гетероцикл. соединений. -1976. -№ 9. -С. 1252—1254.
27. Corona L., Massaroli G.G., Signorelli G. // Bull. Chim. Pharm. -1970. -**109**. -P. 665—671.
28. Crivas S., Lindström S. // J. Het. Chem. -1995. -**32**. -P. 467—472.
29. Ютилов Ю.М., Свертилова И.А. // Химия гетероцикл. соединений. -1971. -№ 2. -С. 428—429.
30. Свертилова И.А. Дис. ... канд. хим. наук. -Донецк, 1981.
31. Elguero J.E., Fruchier A., Mignonas-Mondon S. // Bull. Soc. Chim. (France). -1972. -№ 7. -P. 2916—2923.
32. Timmermans M.J., Hennaut-Roland M. // J. Chim. Phys. et. Phys.-Chim. biol. -1959. -**56**, № 11-12. -P. 984—1023.

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

Поступила 23.01.2004

УДК 547.792.2

К.И. Петко, В.Н. Брицун

ДИФТОРМЕТИЛИРОВАНИЕ 5-АРИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛИН-3-ТИОНОВ

Исследовано взаимодействие 3-меркапто-1,2,4-триазолов с фреоном-22 в щелочной среде. Установлено, что при этом протекает дифторметилирование по атомам серы и азота. В жестких условиях проведения реакции в некоторых случаях выделены продукты дифторметилирования по двум атомам азота.

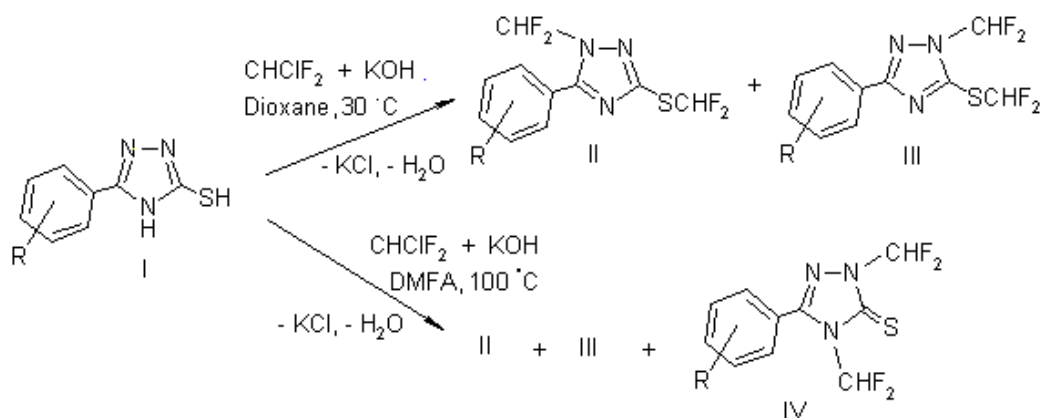
Ранее [1] нами было исследовано дифторметилирование гетероциклических 2-меркаптоазолов, которые содержат амбидентный нуклеофильный центр N—C—S — 2-меркаптобензимидазола и 2-меркаптобензотриазола, моно- и дизамещенных 2-меркаптоимидазолов, дизамещенных 2-меркаптотриазолов [2] и N-замещенных тетразолов [3]. Были исследованы пятичленные гетероциклические системы, содержащие два, три, или четыре атома азота в ядре и один либо два заместителя, кроме монозамещенных 2-меркаптотриазолов. В настоящей работе мы изучили дифторметилирование 5-арил-1,2,4-триазолин-3-тионов, которые в отличие от ранее исследованных соединений могут подвергаться электрофильной атаке либо по атому серы, либо по любому из трех атомов азота. В литературе [4] указывается, что алкилирование 3-алкилтио-1,2,

4-триазолов протекает, как правило, по положению 1, поэтому есть основания полагать, что и дифторметилирование происходит, в первую очередь, по тому же положению.

При действии на 2-меркапто-5-арил-1,2,4-триазолы (I) фреона-22 и щелочи в мягких условиях (водный диоксан, 30 °С) происходит дифторметилирование по атому серы и по атомам азота, находящимся по положениям 1 и 2 триазольного кольца с образованием двух соединений (II и III). Соотношение продуктов II и III, согласно спектрам ЯМР ¹H, во всех случаях составляет 3:2. Соединения II и III не удалось разделить хроматографически (см. схему).

При дифторметилировании в более жестких условиях (диметилформамид и твердая щелочь при 110—120 °С), помимо основных продуктов II и III, также образуются с низким вы-

© К.И. Петко, В.Н. Брицун, 2005



Ia, IIa, IIIa, IVa: R=H; Iв, IIв, IIIв, IVв: R=4-CH₃O; Id, IIд, IIIд, IVд: R=4-F;
 Ib, IIб, IIIб, IVб: R=3-CH₃; Iг, IIг, IIIг, IVг: R=4-Cl; Ie, IIе, IIIе, IVе: R=4-NO₂.

ходом (1—4 %) соединения IVa—e — продукты дифторметилирования соединения I по двум атомам азота. Вещества IVa—г были выделены хроматографически в индивидуальном состоянии. Соотношение продуктов II и III при проведении реакции в жестких условиях существенно меняется и составляет от 5:1 до 20:1. По-видимому, структура типа II, являясь термодинамически более выгодной, в большей степени преобладает при проведении реакции в жестких условиях, когда ход реакции подчиняется термодинамическому контролю.

Выходы и соотношения продуктов реакции приведены в табл. 1, температуры кипения, плавления, данные элементного анализа — в табл. 2, а характеристические сигналы в спектрах ЯМР ¹H и ЯМР ¹⁹F групп N—CHF₂ и 3—SCHF₂ — в табл. 3.

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹⁹F регистрировались на приборе Varian VXR-300 (рабочая частота 300 МГц, внутренние стандарты — ТМС и фтортрихлорметан).

Дифторметилирование 3-меркапто-1,2,4-триазолов (мягкие условия). Смесь 10 мл диоксана, 10 г КОН и 20 мл воды при перемешивании насыщали фреоном-22. Затем прибавляли 0.01 моль Ia—г и пропускали при перемешивании при температуре 25—30 °С ток фреона-22 в течение 3 ч. Разбавляли 100 мл воды, экстрагировали эфиром (3×30 мл). Объединенные органические экстракты промывали водой (3×50 мл), фильтровали от нерастворимого осадка (дисульфид) и сушили MgSO₄. Эфир упаривали, остаток перегоняли в вакууме. В случае Ie продукт выделяли хроматографически и сушили в вакууме от растворителя.

Дифторметилирование 3-меркапто-1,2,4-триазолов (жесткие условия). Раствор 0.01 моль 3-меркапто-1,2,4-триазола в 10 мл диметилформамида при комнатной температуре насыщали фреоном-22, затем при интенсивном перемешивании добавляли 8 г мелко растертого КОН. Продолжали пропускание фреона через реакционную смесь до прекращения его поглощения (15—20 мин), реакционная смесь при этом разогревалась до 90—100 °С. Охлаждали, выливали в 50 мл воды, экстрагировали эфиром (330 мл). Объединенные органические экстракты промывали водой (3×50 мл), фильтровали от нерастворимого осадка (дисульфид) и сушили MgSO₄. Эфир упаривали, остаток хрома-

Т а б л и ц а 1

Выходы и соотношения соединений II, III и IV

Продукты	Суммарный выход, %		Соотношение II : III : IV*	
	Мягкие условия	Жесткие условия	Мягкие условия	Жесткие условия
IIa, IIIa, IVa	62	23	2.2:1:0	12:1:1.3
IIб, IIIб, IVб	65	25	2.5:1:0	15:1:1.8
IIв, IIIв, IVв	59	21	2.0:1:0	10:1:1.5
IIг, IIIг, IVг	66	24	2.4:1:0	8:1:1
IIд, IIIд, IVд	64	22	2.1:1:0	9:1:0.4
IIе, IIIе, IVе	42	0	2.2:1:0	—

* Соотношение продуктов реакции определялось методом спектроскопии ЯМР ¹H.

Т а б л и ц а 2

Данные элементного анализа соединений II, III и IV

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ или $T_{кип}, ^\circ\text{C}$ / мм.рт.ст	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
		C	H	N	F		C	H	N	F
IIa, IIIa	95–97 / 0.1	43.55	2.74	15.17	—	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_4\text{N}_3\text{S}$	43.32	2.54	15.16	27.41
IIб, IIIб	127–129 / 0.07	45.25	3.22	—	25.88	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_3\text{S}$	45.36	3.11	14.43	26.09
IIв, IIIв	131–133 / 0.07	42.79	3.22	13.51	23.95	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_3\text{OS}$	43.00	2.95	13.68	24.73
IIг, IIIг	127–130 / 0.07	38.96	2.01	—	23.98	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClF}_4\text{N}_3\text{S}$	38.54	1.94	13.48	24.38
IIд, IIIд	111–113 / 0.1	40.54	1.96	14.55	—	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_5\text{N}_3\text{S}$	40.68	2.05	14.23	32.18
IIе, IIIе	Не перегонялись	38.15	2.32	17.70	—	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	37.27	1.88	17.39	23.58
IVa	77–79	43.70	2.45	15.21	—	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_4\text{N}_3\text{S}$	43.32	2.54	15.16	27.41
IVб	73–75	44.90	2.70	—	25.68	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_3\text{S}$	45.36	3.11	14.43	26.09
IVв	81–83	42.93	2.92	—	24.76	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_3\text{OS}$	43.00	2.95	13.68	24.73
IVг	79–80	39.01	1.77	17.09	—	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClF}_4\text{N}_3\text{S}$	38.54	1.94	13.48	24.38
IVд	Вещество не выделено					$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_5\text{N}_3\text{S}$	40.68	2.05	14.23	32.18
IVе	"					$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	37.27	1.88	17.39	23.58

Т а б л и ц а 3

Данные спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{19}F для соединений II, III и IV

Соединение	Химические сдвиги диформетильных групп	
	в спектрах ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3 , TMC)	в спектрах ЯМР ^{19}F (δ , м.д., CDCl_3 , TMC)
IIa	7.26 т (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), 7.67 т (1-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)	–94.86 д (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), –93.88 д (1-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)
IIб	7.31 т (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), 7.70 т (1-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)	–94.87 д (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), –93.90 д (1-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)
IIв	7.29 т (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), 7.71 т (1-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)	–94.77 д (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), –93.98 д (1-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)
IIг	7.27 т (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), 7.65 т (1-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)	–94.59 д (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), –93.78 д (1-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)
IIд	7.28 т (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), 7.69 т (1-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)	–94.66 д (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), –93.27 д (1-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)
IIе	7.38 т (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), 7.79 т (1-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)	–94.50 д (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), –93.32 д (1-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)
IIIa	7.29 т (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), 7.87 т (2-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)	–93.04 д (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), –96.36 д (2-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)
IIIб	7.33 т (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), 7.88 т (2-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)	–93.20 д (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), –96.29 д (2-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)
IIIв	7.31 т (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), 7.84 т (2-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)	–93.17 д (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), –96.35 д (2-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)
IIIг	7.34 т (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), 7.80 т (2-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)	–93.02 д (3-SCHF ₂ , $J=56$ Гц), –96.17 д (2-NCHF ₂ , $J=60$ Гц)

Соединение	Химические сдвиги дифторметильных групп	
	в спектрах ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3 , TMC)	в спектрах ЯМР ^{19}F (δ , м.д., CDCl_3 , TMC)
IIIд	7.34 т (3- SCHF_2 , $J=56$ Гц), 7.80 т (2- NCHF_2 , $J=60$ Гц)	-93.09 д (3- SCHF_2 , $J=56$ Гц), -96.39 д (2- NCHF_2 , $J=60$ Гц)
IIIе	7.38 т (3- SCHF_2 , $J=56$ Гц), 7.89 т (2- NCHF_2 , $J=60$ Гц)	-93.22 д (3- SCHF_2 , $J=56$ Гц), -96.39 д (2- NCHF_2 , $J=60$ Гц)
IVа	7.69 т (2- NCHF_2 , $J=60$ Гц), 7.71 т (4- NCHF_2 , $J=60$ Гц)	-99.65 д (2- NCHF_2 , $J=60$ Гц), -104.42 д (4- NCHF_2 , $J=60$ Гц)
IVб	7.62 т (2- NCHF_2 , $J=60$ Гц), 7.63 т (4- NCHF_2 , $J=60$ Гц)	-99.69 д (2- NCHF_2 , $J=60$ Гц), -104.37 д (4- NCHF_2 , $J=60$ Гц)
IVв	7.59 т (2- NCHF_2 , $J=60$ Гц), 7.61 т (4- NCHF_2 , $J=60$ Гц)	-99.63 д (2- NCHF_2 , $J=60$ Гц), -104.22 д (4- NCHF_2 , $J=60$ Гц)
IVг	7.64 т (2- NCHF_2 , $J=60$ Гц), 07.65 т (4- NCHF_2 , $J=60$ Гц)	-99.61 д (2- NCHF_2 , $J=60$ Гц), -104.58 д (4- NCHF_2 , $J=60$ Гц)

тографировали на колонке с силикагелем (элюент — CCl_4).

РЕЗЮМЕ. Досліджено взаємодію 3-меркапто-1, 2, 4-триазолів з фреоном-22 у лужному середовищі. Встановлено, що при цьому утворюються продукти дифторометилування по атомам сірки та азоту. В жорстких умовах проведення реакції у деяких випадках отримано продукти дифторометилування по двом атомам азоту.

SUMMARY. The interaction of 3-mercapto-1,2,4-triazoles with freon-22 in the basic medium was investigated.

It was established that the result of this reaction is the formation of difluoromethylated products of the sulfur and nitrogen atoms. In the hard conditions the difluoromethylated products of the two nitrogen atoms were isolated in some cases.

1. *Petko K.I., Yagupolskii L.M.* // J. Fluor. Chem. -2001. -**108**, № 2. -Р. 121—124.
2. *Петко К.И.* // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 11—12. -С. 115—119.
3. *Петко К.И., Ягупольский Л.М.* // Журн. орган. химии. -2004. -**40**, № 4. -С. 627.
4. *H.Beyer, C.F.Kroger* // Liebigs Ann. Chem.. -1960. -**637**. -S. 135—145.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 29.10.2003

УДК 547.831.1:785.5.07

Л.Н. Вострова, М.В. Гренадерова, Л.Г. Кладько

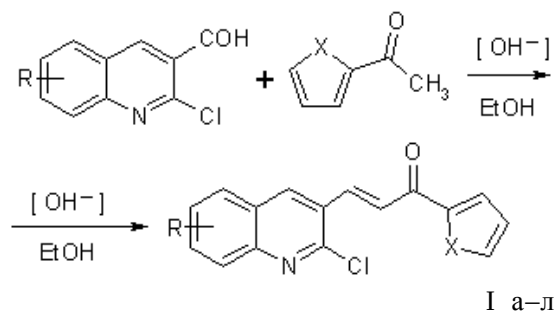
СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ГЕТЕРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ХИНОЛИНОВ

Конденсацией замещенных 2-хлор-3-формилхинолинов с 2-ацетилтиофеном и 2-ацетилфураном получены α,β -ненасыщенные кетоны хинолинов. При кипячении их с гидразингидратом в этаноле выделены пирозолинилхинолины. Изучена реакция ацилирования пиразолинов уксусным, пропионовым, янтарным и глутаровым ангидридами. При действии метансульфохлаорида в пиридине получены метансульфонилпиразолины. Строение веществ установлено данными спектров ПМР.

© Л.Н. Вострова, М.В. Гренадерова, Л.Г. Кладько, 2005

Из литературы известна широкая биологическая активность производных хинолинов [1—3]. В качестве базовых соединений в синтезе производных хинолинов часто используют 2-хлор-3-формилхинолины, которые получают формилированием замещенных ацетанилидов в условиях реакции Вильсмейера–Хаака [4].

Продолжая ранее начатые исследования по синтезу производных хинолина [5], мы получили альдольно-кетоновую конденсацией 2-хлор-3-формилхинолинов [2] с 2-ацетилфураном и 2-ацетилтиофеном α,β -ненасыщенные кетоны I а–л:

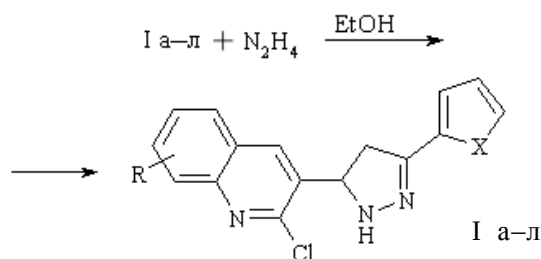


- | | |
|---|---|
| Ia: X=O, R=6-CH ₃ ; | Iж: X=S, R=6-CH ₃ ; |
| Iб: X=O, R=7-CH ₃ ; | Iз: X=S, R=8-CH ₃ ; |
| Iв: X=O, R=6-CH ₃ ; | Iи: X=S, R=7-OCH ₃ ; |
| Iг: X=O, R=7-OCH ₃ ; | Ik: X=S, R=6-OC ₂ H ₅ ; |
| Id: X=O, R=6-OC ₂ H ₅ ; | Il: X=S, R=7-OC ₂ H ₅ ; |
| Ie: X=O, R=7-OC ₂ H ₅ ; | |

Строение соединений I а–л подтверждено данными спектров ПМР, δ , м.д.: 9.05–8.91 с (1H, H-4), 8.07–7.62 м (5H, Ar, –CH=CH–), 7.30–7.28 д (1H, H⁵, фурил), 7.26–7.24 д (1H, H⁴, фурил), 6.70–6.68 д (1H, H³, фурил [6]), 8.09–7.20 м (5H, Ar, –CH=CH–, 3H, тиенил), 3.90 с (3H, OCH₃), 2.46 с (3H, CH₃), 4.17–4.15 м (2H, CH₂, OEt), 1.48–1.44 т (3H, CH₃, OEt). Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа веществ I а–л приведены в экспериментальной части.

Известно, что незамещенные алкил-, арил-, гетерил-, ацилгидразоны α,β -ненасыщенных соединений претерпевают внутримолекулярную циклоконденсацию в результате присоединения α,β -фрагмента по кратным связям с образованием замещенных пиразолинов [7]. При кипячении соединений I а–л с гидразин-гидратом в этаноле [2] получены пиразолинилхинолины II а–л. Следует отметить, что в этих условиях реакции активность атома хлора соединений I а–л значительно понижена. Нам не удалось идентифицировать другие побочные продукты. Из

литературы известно, что 2-хлор-3-формилхинолины вступают в реакцию с замещенными гидразинами в условиях микроволнового облучения, присутствия *n*-толуолсульфокислоты с образованием пиразоло-[3,4-*b*]-хинолинов [8]:



- | | |
|--|--|
| IIa: X=O, R=6-CH ₃ ; | IIж: X=S, R=6-CH ₃ ; |
| IIб: X=O, R=7-OCH ₃ ; | IIз: X=S, R=8-CH ₃ ; |
| IIв: X=O, R=7-CH ₃ ; | IIи: X=S, R=7-OCH ₃ ; |
| IIг: X=O, R=6-OCH ₃ ; | IIк: X=S, R=6-OC ₂ H ₅ ; |
| IIд: X=O, R=6-OC ₂ H ₅ ; | IIл: X=S, R=7-OC ₂ H ₅ ; |
| IIе: X=O, R=7-OC ₂ H ₅ ; | |

Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа соединений II а–л приведены в табл. 1.

Спектры ПМР, δ , м.д.: 8.42–8.38 с (1H, H-4); 7.85–7.70 м (3H, Ar); 7.30–7.28 д (1H, H⁵, фурил); 7.26–7.24 д (1H, H⁴, фурил); 6.70–6.68 д (1H, H³, фурил); 5.70–5.66 дд (1H, CH-пиразолинил); 4.00–3.92 дд (2H, CH₂-пиразолинил) [2], 3.90 с (3H, OCH₃); 2.45 с (3H, CH₃), 4.17–4.15 м (2H, O–CH₂–OEt); 1.48–1.44 т (3H, CH₃, OEt).

Соединения II являются сильными основаниями и легко ацилируются ангидридами уксусной, пропионовой, янтарной и глутаровой кислот с образованием производных III а–д. При действии на соединения II метансульфохлорида в смеси пиридин : диэтиловый эфир = 1:2 с количественным выходом получены метансульфонилпроизводные (IV а–к) (см. схему на с. 112).

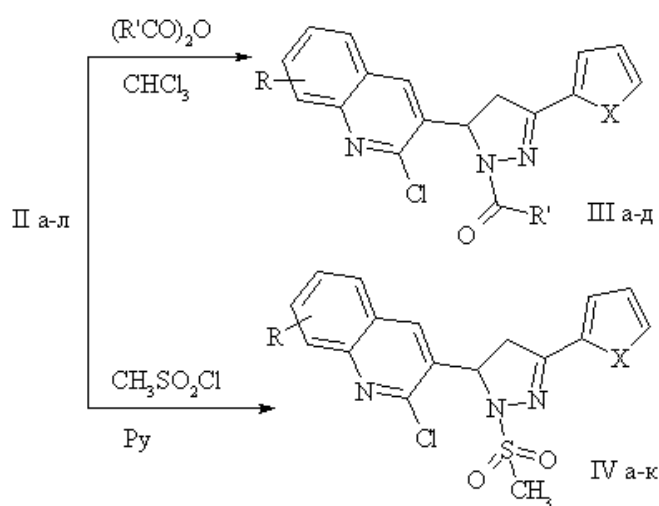
Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и спектров ПМР соединений III–IV приведены в табл. 2.

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254 в системе ацетон : гексан = 1:2 с проявлением их парами йода, раствором KMnO₄ и УФ-облучением. Спектры ПМР записывали на спектрометре Varian с рабочей частотой 400 МГц, внутренний стандарт — ТМС, растворитель — ДМСО.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики замещенных 2-хлор-3-(5-гетерил-3,4-дигидро-2-пиразолинил-3)-хинолинов (II а–л)

Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
II а	76	140–142	65.41	4.19	13.40	$C_{17}H_{14}ClN_3O$	65.48	4.49	13.48
б	78	138–140	62.50	4.19	13.00	$C_{17}H_{14}ClN_3O_2$	62.29	4.27	12.82
в	65	142–144	62.61	4.60	13.62	$C_{17}H_{14}ClN_3O$	62.48	4.49	13.48
г	79	145–147	62.50	4.41	13.00	$C_{17}H_{14}ClN_3O_2$	62.29	4.27	12.87
д	68	152–154	63.51	4.78	12.40	$C_{18}H_{16}ClN_3O_2$	63.25	4.68	12.29
е	70	156–158	63.51	4.80	12.15	$C_{18}H_{16}ClN_3O_2$	63.25	4.68	12.29
ж	81	165–167	62.21	4.50	12.67	$C_{17}H_{14}ClN_3S$	62.29	4.27	12.87
з	73	162–164	62.21	4.39	13.01	$C_{17}H_{14}ClN_3S$	62.29	4.27	12.87
и	66	153–155	59.31	4.21	12.40	$C_{17}H_{14}ClN_3OS$	59.04	4.07	12.22
к	68	160–162	60.41	4.60	11.65	$C_{18}H_{16}ClN_3OS$	60.41	4.47	11.74
л	70	159–161	60.60	4.61	11.59	$C_{18}H_{16}ClN_3OS$	60.41	4.47	11.74



- IIa: X=O, R=6-CH₃; R'=CH₃;
 IIб: X=S, R=7-OCH₃; R'=CH₃;
 IIв: X=O, R=7-OCH₃; R'=C₂H₅;
 IIг: X=O; R=7-CH₃; R'=-(CH₂)₂COOH;
 IIд: X=O, R=7-CH₃; R'=-(CH₂)₃COOH;
 IVa: X=S, R=6-CH₃;
 IVб: X=S, R=8-CH₃;
 IVв: X=S, R=7-OCH₃;
 IVг: X=S, R=6-OC₂H₅;
 IVд: X=S, R=7-OC₂H₅;
 IVе: X=O, R=6-CH₃;
 IVж: X=O, R=7-CH₃;
 IVз: X=O, R=6-OC₂H₅;
 IVи: X=O, R=7-OC₂H₅;
 IVк: X=O, R=6-OC₂H₅.

3-(2-Хлор-6-метил-хинолинил-3)-1-фуран-2-ил-пропанон (Ia). 2.05 г (0.01 моль) 2-хлор-7-метилхинолин-3-карбальдегида, 1.0 г (0.01 моль) фурфурола, 30 мл этанола, 3.0 мл 15 %-го водного раствора едкого натра перемешивали при комнатной температуре 2 ч, добавляли 3 мл уксусной кислоты, 100 мл воды, осадок отфильтровывали, высушивали, кристаллизовали из этанола. Выход 1.78 г (60 %), т.пл. 174–176 °C.

Найдено, %: С 68.80; Н 4.18; N 4.85. $C_{17}H_{12}ClNO_2$. Вычислено, %: С 68.68; Н 4.04; N 4.71.

3-(2-Хлор-7-метил-хинолинил-3)-1-фуранил-2-пропанон (Iб). Выход 1.93 г (65 %), т.пл. 148–150 °C.

Найдено, %: С 68.52; Н 3.94; N 4.71. $C_{17}H_{12}ClNO_2$. Вычислено, %: С 68.68; Н 4.04; N 4.71.

3-(2-Хлор-6-метокси-хинолинил-3)-1-фуранил-2-пропанон (Iв). Выход 2.09 г (67 %), т.пл. 210–212 °C (ацетон : этанол = 1:1).

Найдено, %: С 65.31; Н 4.01; N 4.58. $C_{17}H_{12}ClNO_3$. Вычислено, % С 65.17; Н 3.83; N 4.47.

3-(2-Хлор-7-метокси-хинолинил-3)-1-фуранил-2-пропанон (Iг). Выход 2.1 г (68 %), т.пл. 185–187 °C (ацетон).

Найдено, %: С 65.05; Н 4.00; N 4.60.

Т а б л и ц а 2

Физико-химические характеристики пиразолинилхинолинов (III а–д, IV а–к)

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %	Спектр ПМР, ДМСО, δ , м.д.
IIIa	81	200–203	C 60.19 H 4.84 N 12.16	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClN}_3\text{O}_2$	C 60.06 H 4.96 N 12.26	7.85 с (1H, H-4), 7.82–7.74 м (3H, Ar), 7.59–7.57 д (1H, H ⁵ , фурил), 6.90–6.89 д (1H, H ⁴ , фурил), 6.58–6.54 д (1H, H ³ , фурил); 5.82–5.78 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.97–3.88 дд (2H, CH ₂ -пиразолинил), 2.39 с (3H, COCH ₃)
б	78	225–227	C 57.21 H 4.63 N 11.27	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$	C 57.67 H 4.53 N 11.21	7.88 с (1H, H-4), 7.85–7.18 м (6H, Ar, тиенил), 5.82–5.78 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.95–3.89 дд (2H, CH ₂ -пиразолинил), 3.92 с (3H, OCH ₃); 2.38 с (3H, COCH ₃)
в	76	235–237	C 61.33 H 4.92 N 11.09	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ClN}_3\text{O}_3$	C 61.20 H 5.10 N 11.27	8.00 с (1H, H-4), 7.82–7.61 м (3H, Ar), 7.58–7.56 д (1H, H ⁵ , фурил), 6.82–6.78 д (1H, H ⁴ , фурил), 6.55–6.52 д (1H, H ³ , фурил); 5.85–5.80 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.96–3.87 дд (2H, CH ₂ -пиразолинил), 3.92 с (3H, OCH ₃); 2.87–2.81 м (2H, CH ₂); 1.17–1.15 т (3H, CH ₃)
г	68	170–172	C 60.18 H 4.89 N 10.60	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_3\text{O}_4$	C 59.92 H 4.74 N 10.48	11.98 с (1H, COOH), 7.94 с (1H, H-4), 7.84–7.69 м (3H, Ar), 7.43–7.41 д (1H, H ⁵ , фурил), 6.90–6.89 д (1H, H ⁴ , фурил), 6.59–6.58 д (1H, H ³ , фурил), 5.82–5.78 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.98–3.94 дд (2H, CH ₂ -пиразолинил), 3.11–3.08, 2.84–2.80 м (2H, CH ₂), 2.59–2.53 м (2H, CH ₂), 2.49 с (3H, CH ₃)
д	72	210–212	C 60.50 H 5.00 N 10.31	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClN}_3\text{O}_4$	C 60.79 H 5.06 N 10.13	11.93 с (1H, COOH), 7.88 с (1H, H-4), 7.85–7.70 м (3H, Ar), 7.43–7.41 д (1H, H ⁵ , фурил), 6.89–6.88 д (1H, H ⁴ , фурил), 6.56–6.54 д (1H, H ³ , фурил), 5.83–5.79 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.95–3.88 дд (2H, CH ₂ -пиразолинил), 2.94–2.76 (2H, CH ₂), 2.30–2.26 т (2H, CH ₂), 1.90–1.85 т (2H, CH ₂), 2.50 с (3H, CH ₃)
IVa	82	232–234	C 51.62 H 4.01 N 10.21	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}_2$	C 51.73 H 3.83 N 10.05	8.38 с (1H, H-4), 7.86–7.08 м (6H, Ar, тиенил), 5.80–5.76 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.93–3.87 дд (2H, CH ₂ -пиразолинил), 3.21 с (3H, CH ₃ SO ₂), 2.41 с (3H, CH ₃)
б	86	140–142	C 53.09 H 4.11 N 10.50	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}_2$	C 53.26 H 3.94 N 10.35	8.41 с (1H, H-4), 7.78–7.10 м (6H, Ar, тиенил), 5.84–5.78 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.91–3.85 дд (2H, CH ₂ -пиразолинил), 3.23 с (3H, CH ₃ SO ₂), 2.45 с (3H, CH ₃)
в	77	169–171	C 51.42 H 3.95 N 9.90	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_2$	C 51.24 H 3.79 N 9.96	8.40 с (1H, H-4), 7.88–7.20 м (6H, Ar, тиенил), 5.80–5.74 дд (1H, CH-пиразолинил), 4.01–3.94 дд (2H, CH ₂ -пиразолинил), 3.92 с (3H, OCH ₃), 3.25 с (3H, CH ₃ SO ₂)
г	75	170–173	C 52.62 H 4.30 N 9.87	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_2$	C 52.35 H 4.13 N 9.64	8.38 с (1H, H-4), 7.82–7.08 м (6H, Ar, тиенил), 5.79–5.73 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.92–3.84 дд (2H, CH ₂ -пиразолинил), 3.21 с (3H, CH ₃ SO ₂), 2.83–2.77 м (2H, CH ₂), 1.15–1.11 т (3H, CH ₃)
IVд	72	237–240	C 52.11	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_2$	C 52.24	8.41 с (1H, H-4), 7.85–7.10 м (6H, Ar, тиенил),

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %	Спектр ПМР, ДМСО, δ , м.д.
IVд			H 4.28 N 9.85		H 4.13 N 9.64	5.80–5.72 дд (1H, СН-пиразолинил), 4.01–3.92 дд (2H, СН ₂ -пиразолинил), 3.23 с (3H, СН ₃ SO ₂), 2.84–2.78 м (2H, СН ₂), 1.12–1.08 т (3H, СН ₃)
е	85	215–218	C 55.60 H 4.20 N 11.00	C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₃ S	C 55.44 H 4.10 N 10.78	8.38 с (1H, Н-4), 7.94–7.32 м (3H, Ar), 7.24–7.21 м (1H, Н ⁵ , фурил), 6.98–6.97 д (1H, Н ⁴ , фурил), 6.60–6.59 д (1H, Н ³ , фурил), 5.66–5.62 дд (1H, СН-пиразолинил), 4.13–4.06 дд (1H, СН ₂ -пиразолинил), 3.25 с (3H, СН ₃ SO ₂), 2.40 с (3H, СН ₃)
ж	83	160–162	C 55.34 H 4.18 N 10.98	C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₃ S	C 55.44 H 4.10 N 10.78	8.34 с (1H, Н-4), 7.86–7.22 м (3H, Ar), 7.20–7.17 м (1H, Н ⁵ , фурил), 6.93–6.90 д (1H, Н ⁴ , фурил), 6.58–6.56 д (1H, Н ³ , фурил), 5.70–5.66 дд (1H, СН-пиразолинил), 4.08–4.01 дд (1H, СН ₂ -пиразолинил), 3.23 с (3H, СН ₃ SO ₂), 2.39 с (3H, СН ₃)
з	68	257–259	C 53.07 H 4.06 N 10.21	C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₄ S	C 53.26 H 3.94 N 10.35	8.36 с (1H, Н-4), 7.81–7.19 м (3H, Ar), 7.15–7.12 м (1H, Н ⁵ , фурил), 6.90–6.87 д (1H, Н ⁴ , фурил), 6.55–6.53 д (1H, Н ³ , фурил), 5.64–5.60 дд (1H, СН-пиразолинил), 3.96–3.92 дд (2H, СН ₂ -пиразолинил), 3.91 с (3H, ОСН ₃), 3.24 с (3H, СН ₃ SO ₂)
и	63	125–128	C 54.19 H 4.39 N 10.11	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄ S	C 54.35 H 4.29 N 10.01	8.40 с (1H, Н-4), 7.86–7.26 м (3H, Ar), 7.22–7.18 м (1H, Н ⁵ , фурил), 6.99–6.96 д (1H, Н ⁴ , фурил), 6.54–6.50 д (1H, Н ³ , фурил), 5.80–5.74 дд (1H, СН-пиразолинил), 3.88–3.80 дд (2H, СН ₂ -пиразолинил), 3.26 с (3H, СН ₃ SO ₂), 2.83–2.76 м (2H, СН ₂), 1.10–1.06 т (3H, СН ₃)
к	71	209–211	C 54.51 H 4.13 N 9.90	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄ S	C 54.35 H 4.29 N 10.01	8.42 с (1H, Н-4), 7.83–7.28 м (3H, Ar), 7.21–7.17 м (1H, Н ⁵ , фурил), 6.95–6.93 д (1H, Н ⁴ , фурил), 6.49–6.46 д (1H, Н ³ , фурил), 5.78–5.72 дд (1H, СН-пиразолинил), 3.86–3.79 дд (2H, СН ₂ -пиразолинил), 3.25 с (3H, СН ₃ SO ₂), 2.84–2.77 м (2H, СН ₂), 1.12–1.08 т (3H, СН ₃)

C₁₇H₁₂ClNO₃. Вычислено, % С 65.17; Н 3.83; N 4.47.
3-(2-хлор-6-этокси-хинолинил-3-)-1-фуранил-2-пропанон (Id). Выход 2.3 г (70 %), т.пл. 172—174 °С (ацетон).

Найдено, %: С 66.16; Н 4.38; N 4.40.
C₁₈H₁₄ClNO₃. Вычислено, % С 66.05; Н 4.28; N 4.28.

3-(2-хлор-7-этокси-хинолинил-3-)-1-фуранил-2-пропанон (Ie). Выход 2.45 г (75 %), т.пл. 183—185 °С (этанол).

Найдено, %: С 66.12; Н 4.18; N 4.12.
C₁₈H₁₄ClNO₃. Вычислено, %: С 66.05; Н 4.28; N 4.28.

3-(2-хлор-6-метил-хинолинил-3-)-1-тиенил-2-пропанон (Iж). Выход 2.5 г (81 %), т.пл. 160—162 °С (ацетон).

Найдено, %: С 66.31; Н 4.02; N 4.39.
C₁₇H₁₂ClNOS. Вычислено, %: С 65.17; Н 3.83; N 4.47.

3-(2-хлор-8-метил-хинолинил-3-)-1-тиенил-2-пропанон (Iз). Выход 2.1 г (68 %), т.пл. 183—185 °С (этанол : ацетон = 1:2).

Найдено, %: С 65.01; Н 3.93; N 4.59.
C₁₇H₁₂ClNOS. Вычислено, %: С 65.17; Н 3.83; N 4.47.

3-(2-хлор-7-метокси-хинолинил-3-)-1-тиенил-2-пропанон (Iи). Выход 2.07 г (63 %), т.пл. 210—213 °С (ацетон).

Найдено, %: С 62.13; Н 3.78; N 4.41.
C₁₇H₁₂ClNO₂S. Вычислено, %: С 62.00; Н 3.64; N 4.25.

3-(2-хлор-6-этокси-хинолинил-3-)-1-тиенил-2-пропанон (Iк). Выход 2.43 г (71 %), т.пл. 170—172 °С (ацетон).

Найдено, %: С 63.11; Н 3.91; N 3.97. $C_{18}H_{14}ClNO_2S$. Вычислено, %: С 62.97; Н 4.08; N 4.08.

3-(2-Хлор-7-этокси-хинолинил-3-)-1-тиенил-2-пропанон (Iл). Выход 2.13 г (62 %), т.пл. 168—170 °С (ацетон).

Найдено, %: С 63.15; Н 3.91; N 3.95. $C_{18}H_{14}ClNO_2S$. Вычислено, %: С 62.97; Н 4.08; N 4.08.

2-Хлор-3-(5-фуранил-2-3,4-дигидро-2Н-пиразонил-3-)-6-метил-хинолин (IIa). Смесь 2.97 г (0.01 моль) соединения Ia, 1.5 мл (0.045 моль) 80 %-го гидразингидрата в 40 мл этанола кипятили 3 ч, охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали несколько раз водой (300 мл), высушивали, перекристаллизовывали из этанола : ДМФА = 10:2.

Аналогично получены соединения I б–л. Выход, температуры плавления, данные элементного анализа приведены в табл. 1.

1-[5-(2-Хлор-6-метил-хинолинил-3-)-3-(фурил-2-ил)-4,5-дигидропиразолил-1]-этанон (IIIa). Смесь 3.11 г (0.01 моль) соединения IIa, 1.5 г (0.015 моль) уксусного ангидрида в 10 мл хлороформа перемешивали при комнатной температуре 1 ч, выливали в чашку Петри для удаления растворителя, к осадку прибавляли 20 мл воды, добавляли 10 %-й раствор аммиака до pH 7—8, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, высушивали, продукт кристаллизовали из ацетона.

Аналогично получены соединения III б–в. Выход, температуры плавления, данные элементного анализа соединений III а–в приведены в табл. 2.

4-[5-(2-Хлор-7-метил-хинолинил-3-)-3-(фурил-2-ил)-4,5-дигидропиразолил-1]-4-оксомасляная кислота (IIIг). К суспензии 3.11 г (0.01 моль) соединения IIв в 20 мл хлороформа прибавляли раствор 1.3 г (0.013 моль) янтарного ангидрида, растворенного при кипячении в 30 мл хлороформа. Реакционную массу кипятили при перемешивании 1 ч, хлороформ отгоняли при пониженном давлении, остаток кипятили в 100 мл воды, осадок отфильтровывали, высушивали, кристаллизовали из смеси этанол : ацетон = 1:2.

Аналогично получено соединение IIIд.

2-Хлор-3-(5-тиофен-2-ил-2-метансульфонил-3,4-дигидро-2Н-пиразол-3-ил)-6-метил-хинолин (IVa). К раствору 3.27 г (0.01 моль) соединения Пж в 10 мл пиридина порционно при охлаждении прибавляли раствор 1.37 г (0.012 моль) метансульфохлорида в 20 мл диэтилового эфира. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 2 ч, прибавляли 50 мл воды, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой (100 мл), высушивали, кристаллизовали из ацетона.

Аналогично получены соединения IVб–к. Выход, температуры плавления, данные элементного анализа, спектров ПМР приведены в табл. 2.

РЕЗЮМЕ. Конденсацією заміщених 2-хлор-3-формілхінолінів з 2-ацетилтіофеном та 2-ацетилфураном одержано α,β -ненасичені кетони хінолінів. При кип'ятінні їх з гідразин-гідратом в етиловому спирті отримано піразолінілхіноліни. Вивчено реакцію ацилювання піразолінів оцтовим, пропіоновим, янтарним та глутаровим ангідридами. При дії метансульфохлориду в піридині одержано метансульфанілпіразоліни. Будову сполук підтверджено даними спектрів ПМР.

SUMMARY. Condensation of substituted 2-chloro-3-formylquinolines with 2-acetylthiophene and 2-acetylfuran lead to α,β -unsaturated ketones of quinolines. Their boiling with hydrazine hydrate in ethanol gave quinolinylpyrazolines. The reaction of acylation of pyrazolines by acetic, propionic, succinic, glutaric anhydrides was studied. Pyrazolinylquinolines on treatment with methanesulfochloride in pyridine yielded methanesulfonylpyrazolines. The structure have been supported by NMR spectral data.

1. Dominguez Joge N., Chazzis Jaime E. // Eur. J. Med. Chem. -2001. -36, № 6. -P. 555—560.
2. Fathy N.M., Aly A.S., Abdel-Motti F. // I. Chin. Chem. Soc. -1988. -35. -P. 365—372.
3. Balakrishne Kalluaya, Sreenivasa S. // IL Farmaco.-1998. -53. -P. 399—404.
4. Meth-Cohn O., Tarnowski B. // Tetrahedron Lett. -1980. -21. -P. 3721—3729.
5. Вострова Л.Н., Гернега С.А., Кириченко А.М. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 12. -С. 1325—1328.
6. Лукениц Э.Я., Кастро И., Попелис Ю.Ю. // Изв. АН Латв. ССР. -1983. -№ 6. -С. 739—744.
7. Кутаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
8. Paul Satya, Gupta Mukta. // Tetrahedron Lett. -2001. -42. -P. 3827—3829.

Л.М. Ягупольский, К.И. Петко, М.И. Дронкина

РЕАКЦИИ N,N-ДИЭТИЛАМИДИНОВ И N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛГУАНИДИНА С ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОЙ СЕРОЙ

Найдено, что при взаимодействии диалкиламидинов и тетраалкилгуанидинов с четырехфтористой серой происходит замещение имидной группы на атомы фтора. Показано, что такое замещение проходит в значительно более мягких условиях, чем аналогичная реакция для карбонилсодержащих соединений.

Четырехфтористая сера широко применяется для замены на атомы фтора карбонильного кислорода в альдегидах, кетонах и для превращения карбоксильной группы в трифторметильную [1]. В диэтиламиде бензойной кислоты также можно заменить атом кислорода атомом фтора в жестких условиях в присутствии KF [2, 3].

Нами найдено, что на атомы фтора при действии четырехфтористой серы можно заменить не только атомы кислорода, но и имино-группы или их N-триметилсилильные производные, например в амидах и гуанидах. При этом, в отличие от амидов, замена имидной или триметилсилилимидной группы на атомы фтора проходит в очень мягких условиях (от -60°C до комнатной температуры). Реакцию проводят в стеклянной посуде в растворе эфира. В этих условиях фенил-N,N-диэтил-N'-триметилсилиламидин (I) превращается в диэтил- α,α -дифторбензиламин (II) с выходом 65 %.

N,N,N',N'-Тетраметил-N''-триметилсилилгуанидин (III) реагирует с четырехфтористой серой с образованием тетраметилдифторметиленамина (IV), полученного в виде масла, неустойчивого при хранении в стеклянной посуде. Соединение IV было синтезировано ранее другим методом — взаимодействием тетраметилхлорформамидиний хлорида с тетраметиламмоний фторидом [4]. Спектральные данные полученного нами продукта полностью соответствуют описанным в литературе.

Для введения в эту реакцию перфторалкил-N,N-диэтиламидинов не обязательно получать их триметилсилильные производные. *n*-Перфторгексил-N,N-диэтиламинидин (V) при реакции с четырехфтористой серой в присутствии избытка триэтиламина образует *n*-перфторгептилдиэтиламин (VI) с выходом 53 % (см. схему).

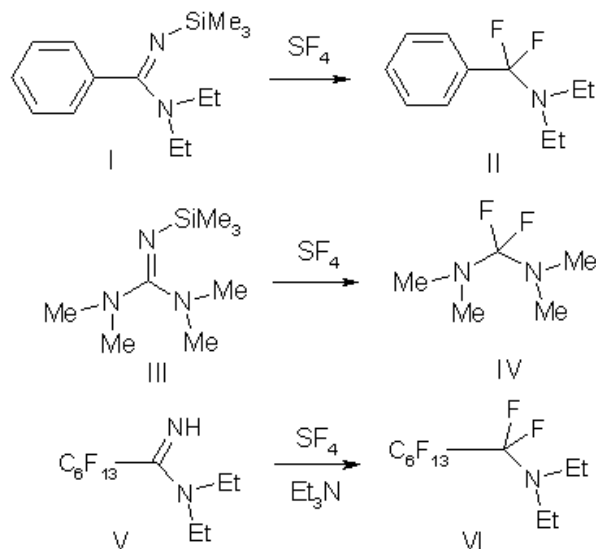
Таким образом, при действии четырехфтористой серы может происходить замена иминной группы в амидах или гуанидах на ато-

мы фтора, причем такая замена происходит в значительно более мягких условиях, чем аналогичная замена карбонильного кислорода.

Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) и ^{19}F (282.2 МГц) снимали на приборе Varian VXR-300 в растворе CDCl_3 , используя TMS и CFCl_3 в качестве внутреннего стандарта. Реакции проводили в прокаленной в токе сухого аргона стеклянной посуде. Использовали диэтиловый эфир, перегнанный над алюмогидридом лития.

Фенил-N,N-диэтил-N'-триметилсилиламидин (I) получали по методу [5].

Диэтил- α,α -дифторбензиламин (II). В раствор 1.46 г (0.006 моль) фенил-N,N-диэтил-N'-триметилсилиламидина (I) в 20 мл эфира добавили 2 капли безводного триэтиламина. Реакционную смесь охлаждали до -80°C и при этой температуре конденсировали 1.3 г (0.012 моль) четырехфтористой серы. Реакционную смесь нагревали до комнатной температуры в течение 2 ч и перемешивали еще 2 ч. Фильтровали в инертной сухой атмосфере. Фильтрат упарили, остаток перегнали в вакууме из кварцевой колбы.



Выход 65 %, т.кип. 87—88 °С (10 мм. рт.ст.).

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.09 т (6H, CH_3), 3.72 кв (4H, CH_2), 7.2–7.8 м (5H, аром). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): –74.1с (2F, CF_2). В литературе [2, 3] приведены: т.кип. 54—55 °С (0.4 мм. рт. ст.), спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): –73.9 с (2F, CF_2).

Найдено, %: N 7.44. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{N}$. Вычислено, %: N 7.16.

N,N,N',N'-Тетраметил-*N''*-триметилсилилгуанидин (III) получали по методу [6].

Тетраэтилдифторметилендиамин (IV). В раствор 1.9 г (0.01 моль) *N,N,N',N'*-тетраметил-*N''*-триметилсилилгуанидина (III) в 50 мл эфира добавили 2 капли безводного триэтиламина. Реакционную смесь охлаждали до –80 °С и при этой температуре конденсировали 2.16 г (0.02 моль) четырехфтористой серы. Реакционную смесь нагревали до –5 °С за 2 ч и перемешивали еще 2 ч при 0 °С. Фильтровали в инертной сухой атмосфере. Фильтрат упарили. Остаток — коричневое масло. Выход 90 %.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.09 с (6H, CH_3). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): –97.3 с (2F, CF_2). В литературе [4] приведен спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): –73.9 с (2F, CF_2).

n-Перфторгептилдиэтиламин (VI). В раствор 2.1 г (0.005 моль) *n*-перфторгексил-*N,N*-диэтиламина (V) в 50 мл безводного эфира добавили 1 г (0.01 моль) безводного триэтиламина. Реакционную смесь охлаждали в инертной сухой атмосфере до –80 °С и при этой температуре конденсировали 1.1 г (0.01 моль) четырехфтористой серы. Реакционную смесь нагревали до 0 °С за 2 ч и перемешивали еще 2 ч при комнатной температуре. Фильтровали в инертной сухой атмосфере. Фильтрат упари-

ли. Остаток — коричневое масло. Сырой продукт перегнали в вакууме. Получено 1.2 г бесцветной жидкости с т.кип. 50—52 °С (0.5 мм. рт.ст.). Выход 53 %.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.28 т (6H, CH_3), 3.81 кв (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): –81.3 с (3F, CF_3), –88.9 с (2F, CF_2), –120.6 с (2F, CF_2), –122.2 с (4F, CF_2), –122.9 с (2F, CF_2), –126.4 с (2F, CF_2).

Найдено, %: N 3.44. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_{15}\text{N}$. Вычислено, %: N 3.17.

РЕЗЮМЕ. Знайдено, що при взаємодії діалкіламінів та тетраалкілгуанідинів з тетрафторидом сірки проходить заміщення імідної групи на атоми фтору. Показано, що таке заміщення проходить за більш м'яких умов, ніж аналогічна реакція для карбонільних сполук.

SUMMARY. It was found, that the interaction of the dialkylamidines and tetraalkylguanidines with sulfur tetrafluoride leads to substitution of the imido group to the fluorine atoms. This reaction takes place in the much more mild condition then such reaction for the carbonyl compounds.

1. Новые фторирующие агенты в органическом синтезе / Ред. Л.С. Герман, Л.С. Земсков. -Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1987. -С. 197—256.
2. Dmowski W., Kaminski M. // Pol. J. Chem. -1982. -56, № 10–12. -Р. 207—219.
3. Dmowski W., Kaminski M. // J. Fluor. Chem. -1983. -23, № 2. -Р. 207—219.
4. Kolomeitsev A.A., Bissky G., Kirsch P., Roschenthaler G.-V. // Ibid. -2000. -103, № 2. -Р. 159—161.
5. Синица А.Д., Кальченко В.И. // Доп. АН УРСР. -1977. -№ 11. -С. 1007—1009.
6. Chaudry S.C., Kummer P. // J. Organomet. Chem. -1988. -339, № 3. -Р. 241—252.

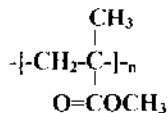
УДК 678.045:678.744.335:538.12

В.А. Виленский, Ж. Буато, Л.А. Гончаренко

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Исследовано влияние постоянного магнитного поля напряженностью $1\text{--}8\cdot 10^5$ А/м на синтез полиметилметакрилата. Показано, что магнитное поле не оказывает заметного воздействия на молекулярную массу полимера, а основное влияние проявляется в формировании тактичности макроцепей. Исследование физического старения показало зависимость устойчивости структуры от величины напряженности магнитного поля, в котором был синтезирован полимер.

Идея использования постоянного магнитного поля для воздействия на структуру растущей макромолекулы в последнее время приобретает все большую актуальность [1—4]. В то же время необходимо отметить существование нескольких принципов, которые могут быть положены в основу управления процессом роста макроцепи в условиях влияния постоянного магнитного поля (ПМП) на реакционную среду. В статье [5] авторы допускают, что в полимерах типа $-\text{CH}_2\text{CR}_2-$ и $-\text{CH}_2\text{CHR}-$ направления собственных дипольных моментов сегментов чередуются поперек или вдоль скелета, и в сильном дипольном поле возможна однонаправленная ориентация всех звеньев. Авторы работ [1, 6] в основу влияния ПМП на протекание реакций радикальной полимеризации и свойства продукта синтеза кладут принцип "химической поляризации ядер и электронов". Следует также упомянуть об идеях влияния ПМП на реакционноспособные интермономеры в реакциях полиприсоединения, изложенных в работах [3, 4] на примере полиуретанов. Для регулирования тактичности растущей цепи полимера в ходе радикальной полимеризации необходимо учитывать все изложенные выше факторы, к которым можно добавить природу инициатора, способ образования радикалов для поддержания реакции полимеризации, а также среду протекания синтеза. Чрезвычайно важен выбор мономера для исследования влияния ПМП на строение растущей макроцепи полимера.



Метилметакрилат выбран нами для исследова-

ний, поскольку является соединением с небольшим дипольным моментом $\mu_0=0.6724$ (0.3676; -0.5214 ; -0.2125), углом наклона оси дипольного момента к оси главных валентностей $\sim 85^\circ$ (расчеты проведены с использованием программы "HyperChem 5.02") и, согласно работе [7], с доминирующим свойством присоединения мономера к макрорадикалу по принципу "голова к хвосту". Последнее свойство, по нашему мнению, под воздействием магнитного поля может способствовать усилению тактичности цепи.

Метилметакрилат очищали вакуумной перегонкой, толуол — перегонкой, инициатор полимеризации — динитрил азо-*бис*-изомасляной кислоты (ДИНИЗ) — перекристаллизацией из спиртового раствора.

Полимеризацию метилметакрилата проводили в растворе толуола по методике [8] при обычных условиях и между полюсами постоянного электромагнита, напряженность (H) магнитного поля изменяли в следующей последовательности: 0; $1\cdot 10^5$; $2\cdot 10^5$; $4\cdot 10^5$; $6\cdot 10^5$ и $8\cdot 10^5$ А/м. Концентрация инициатора ДИНИЗ во всех синтезах оставалась постоянной и равной 0.02 моль/л. Время синтеза полиметилметакрилата (ПММА) также было постоянным и составляло 6 ч. Для исследования кинетики изменения молекулярной массы полимера, получаемого в постоянном магнитном поле, пробы ПММА последовательно отбирали через 3, 4 и 5 ч от начала синтеза. Полимер высаждали из реакционной среды в дистиллированную воду, тщательно промывали ее избытком, сушили при 330 К, затем при 350 К до постоянного веса. Выход полимера по завершении синтеза составлял $\sim 80\%$.

Высокоэффективный жидкостный хроматограф фирмы Waters, оснащенный рефрактометрическим (RI) и ультрафиолетовым (U.V.254 nm) детекторами, был использован для хроматографического анализа молекулярной массы ПММА. Использовали четыре микростирогелевые колонки 10, 50, 100 и 1000 Å. Скорость потока растворителя (тетрагидрофуран) составляла 1.5 мл·мин⁻¹. Все полученные молекулярные массы калиброваны на кривых ПС в качестве стандарта.

Удельную теплоту образцов полимеров исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии в области температур 270—500 К со скоростью нагрева 2 град/мин, масса образца составляла 0.1 г. Молекулярную структуру образцов исследовали на широкоугольном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 в области углов рассеяния 5—40°; надмолекулярную структуру ПММА изучали на малоугольном дифрактометре КРМ-1, область углов рассеяния 10—180'. Исследования проводили в CuK_α-излучении, монохроматизированном Ni-фильтром, с использованием щелевой коллимации первичного пучка по методу Кратки с выполнением требования бесконечной высоты первичного рентгеновского луча [9, 10]. Излучение регистрировали сцинтилляционным детектором при пошаговом (t=10 с) сканировании рассеянного излучения. Экспериментальные значения интенсивности нормировали на величину коэффициента поглощения и рассеивающий объем образца, а также коррекцией профилей рассеяния с приведением от щелевой к точечной коллимации интенсивности по методу Шмидта [11].

В настоящее время нет устоявшегося мнения о влиянии магнитного поля на свойства ПММА, синтезированного в этих условиях [12—16]. И это вполне понятно, если исходить из оценки влияния ПМП на молекулярную массу (ММ) или молекулярно-массовое распределение (ММР) полиметилметакрилата. В этой связи для получения более объективного результата мы исследовали такие характеристики молекулярной массы ПММА, как:

$$M_n = \sum n_i M_i / n_i \text{ — среднечисловая молекулярная масса,}$$

$$M_w = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i \text{ — среднемассовая молекулярная масса,}$$

$$M_z = \sum \omega_i M_i^2 / \sum \omega_i M_i \text{ — средняя молекулярная масса,}$$

где n_i и ω_i — числовая и массовая доли моле-

кул с массой M_i соответственно, i — номер фракции, а также MM_p — молекулярную массу в пике ММР и средневязкостную молекулярную массу

$$M_\eta = [\sum \omega_i M_i^{\alpha+1}]^{1/\alpha},$$

где α — константа уравнения Куна–Марка–Хоувинка $[\eta] = K_\eta M_\eta^\alpha$; η — характеристическая вязкость.

На рис. 1, а приведены зависимости M_n , M_w , M_z и MM_p полиметилметакрилата от напряженности ПМП, из которых следует несколько выводов. Прежде всего, эти типы молекулярных масс подчиняются последовательности: $M_z > M_w > M_n$. Соотношение $M_w : M_n = (K+2) : (K+1)$, то есть распределение Флори [17] выполняется для всех величин напряженности поля, кроме $H=0$ и $H=6 \cdot 10^5$ А/м. Рис. 1, а также показывает, что влияние постоянного магнитного поля на изменение ММ проявляется в области значений $H=1 \cdot 10^5$ и $2 \cdot 10^5$ А/м. Более высокие значения напряженности поля способствуют стабильному протеканию реакции роста цепи.

Оценка влияния напряженности постоянного магнитного поля на распределение молекулярной массы полимера в соответствии с правилом Флори показывает (рис. 1, б), что если для отношения M_w/M_n это правило выполняется, то для M_z/M_w , которое должно быть равно ~ 3 [18], это требование не выполняется во всем диапазоне величин напряженности магнитного поля.

Представляло интерес исследовать изменение средневязкостной (M_η) составляющей молекулярной массы ПММА, синтезированного в постоянном магнитном поле, в том числе и кинетику ее изменения в процессе реакции. Все фракции ПММА были выделены в идентичных условиях. Молекулярную массу полученных продуктов оценивали по уравнению Куна–Марка–Хоувинка через характеристическую вязкость, измеренную при 293 К вискозиметрически. Из рис. 1, в видно, что при возрастании напряженности ПМП молекулярная масса полимера изменяется немонокотонно. Поле напряженностью $2 \cdot 10^5$ А/м вносит возмущение в процесс полимеризации, инициируя обрыв цепей, при этом молекулярная масса полимера резко уменьшается. Дальнейшее повышение напряженности ПМП до $4 \cdot 10^5$ А/м приводит к увеличению ММ, а при $H=6 \cdot 10^5$ и $8 \cdot 10^5$ А/м молекулярная масса полимера возрастает и превышает значения для полимера, полученного в обычных условиях синтеза.

Можно заключить, что сложная форма за-

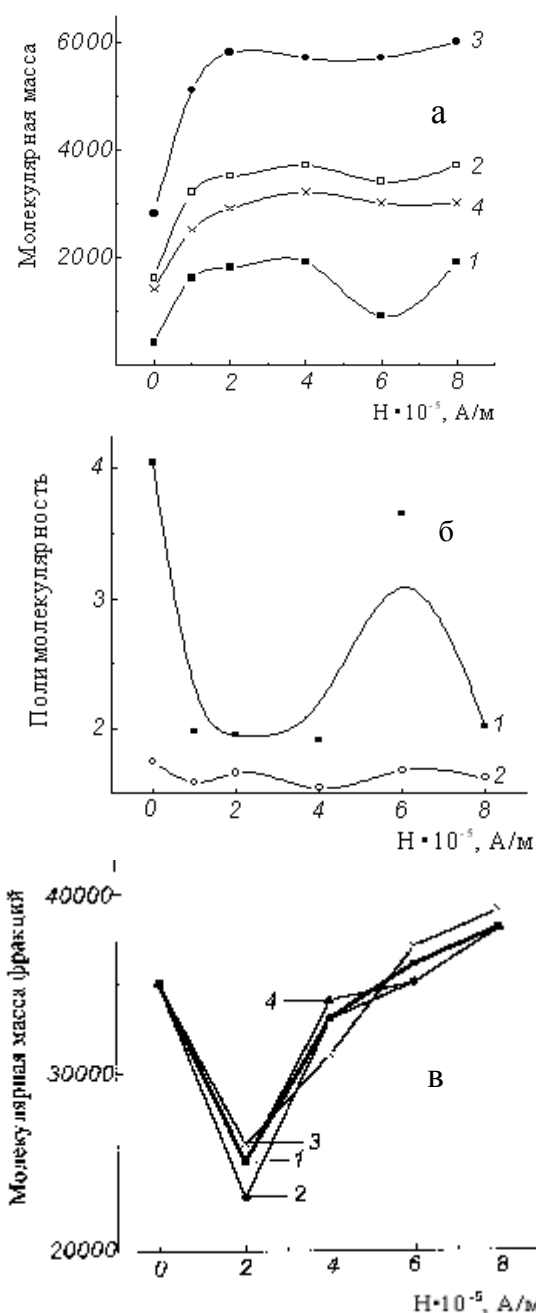


Рис. 1. Влияние величины напряженности магнитного поля на молекулярную массу ПММА (а): 1 — M_n ; 2 — M_w ; 3 — M_z ; 4 — MM_p ; полимолекулярность ПММА (б): 1 — M_w/M_n ; 2 — M_z/M_w ; молекулярную массу фракций ПММА (в): 1 — средневязкостная MM ; 2 — MM фракции 1; 3 — MM фракции 2; 4 — MM фракции 3.

зависимости изменения MM от напряженности магнитного поля объясняется наличием двух механизмов формирования макромолекул ПММА: на первом этапе нарастание MM при-

водит к росту вязкости среды и реакция обрыва цепи становится преобладающей. Нарастание поляризации реакционной среды с ростом напряженности поля приводит к увеличению молекулярной массы полимера. Изменение MM при более высокой напряженности магнитного поля показывает, что ориентационные процессы подвода мономера к реакционным центрам роста цепи имеют место, а, исходя из формы зависимости MM полиметилметакрилата от величины H в интервале $2-8 \cdot 10^5$, следует признать, что между величинами M_n и H существует корреляция.

Рис. 2, где представлены зависимости изменения молекулярной массы в пробах, показывает, что ПМП не изменяет закономерности протекания радикальной полимеризации во времени, то есть в составе реакционной массы в продолжение всего времени синтеза присутствует высокомолекулярная фракция определенной молекулярной массы, мономер и растущая цепь полимера [19].

Известно [20], что дифракционная картина синдио- и изотактического полиметилметакрилата не содержит четко разрешаемых рефлексов, определяющих его орторомбическую кристаллическую структуру. Представленные на рис. 3 дифрактограммы исходного и синтезированного в ПМП полимеров подтверждают это замечание. Как видно из рисунка, кривые отличаются интенсивностью, шириной основных максимумов в области углов 13° и 30° , что свидетельствует о существовании рефлексов как от плоскостей рассеяния, охваченных ван-дер-ваальсовым взаимодействием, так и от плос-

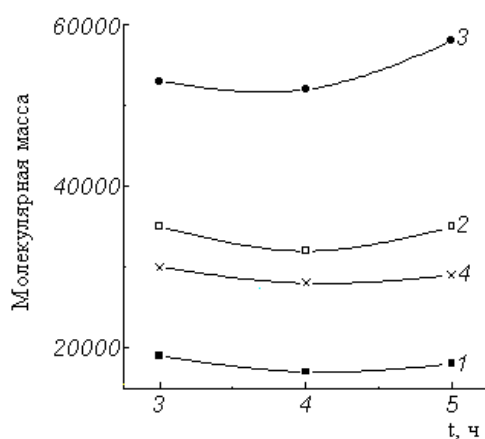


Рис. 2. Кинетика изменения молекулярной массы ПММА, синтезированного в магнитном поле напряженностью $2 \cdot 10^5$ A/m: 1 — M_n ; 2 — M_w ; 3 — M_z ; 4 — MM_p .

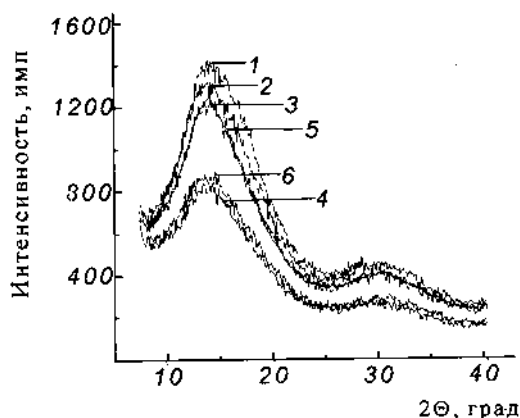


Рис. 3. Дифракция рентгеновских лучей на образцах ПММА, синтезированных в магнитном поле напряженностью: 1 — 0; 2 — $1 \cdot 10^5$; 3 — $2 \cdot 10^5$; 4 — $4 \cdot 10^5$; 5 — $6 \cdot 10^5$; 6 — $8 \cdot 10^5$ А/м.

костей кристаллической природы.

С целью доказательства этого предположения были проиндентифицированы наиболее выразительные рефлексы при $2\theta = 12^\circ 54'$, $15^\circ 32'$ и $30^\circ 24'$ и, как видно из таблицы, их индексы Миллера с точностью 3—5 % отвечают орторомбической сингонии кристаллической ячейки ПММА [21]. Последовательное повышение напряженности ПМП ведет к увеличению доли кристаллической фазы в полимере, однако нечеткое разделение максимумов дает основания полагать, что кристаллическая структура, формирующаяся под действием магнитного поля, характеризуется высокой степенью дефектности.

Исследования дифракции рентгеновских лучей в малых углах на образцах ПММА показа-

ли, что влияние напряженности ПМП на изменение плотности упаковки элементов надмолекулярной структуры полиметилметакрилата имеет немонотонный характер. Смещение дифракционных кривых полимеров, синтезированных в поле различной напряженности, в область больших углов рассеяния по сравнению с исходным образцом свидетельствует о том, что в таких условиях в полимере формируются надмолекулярные структуры меньших размеров. В свою очередь, уменьшение угла спада интенсивности рассеяния указывает на усиление гетерогенности структуры полимера. Однако степень гетерогенности, обусловленная влиянием поля различной напряженности, существенно меньше по сравнению с образцом ПММА, синтезированным при нормальных условиях.

Стабильность кристаллической структуры, сформированной под действием ПМП, проверяли применением термической закалки — мгновенным охлаждением расплава до 75 К с последующей записью термограмм. Эти исследования показали, что способность кристаллизоваться из высокоэластического состояния сохраняют лишь те образцы, которые были получены при нормальных условиях и под действием магнитного поля с $H = 4 \cdot 10^5$ А/м, остальные утрачивают это свойство. Образцы ПММА были также подвергнуты давлению в 7.5 МПа при комнатной температуре для оценки устойчивости надмолекулярной структуры. Дифрактограммы рентгеновских лучей в малых углах (рис. 4) показали, что элементы структуры исходного ПММА в застеклованном состоянии обладают высокой плотностью упаковки, о чем го-

ворит их рассеивающая способность (кривая 1). Под действием давления эти элементы структуры разрушаются, их плотность уменьшается, а размеры, судя по смещению дифракционной кривой в малоугловую область (кривая 2), увеличиваются. Напротив, сформированная в жестких условиях влияния магнитного поля надмолекулярная структура полимера характеризуется меньшей плотностью упаковки, но большими размерами элементов (кривая 3). Как следует из сравнения кривых 3 и 4, гетерогенность структуры ПММА возрастает вследствие того, что структура, сформированная в магнитном поле, приобре-

Влияние старения на изменение величины межплоскостных расстояний и расширение основных рефлексов

Напряженность магнитного поля $\cdot 10^{-5}$, А/м	Межплоскостные расстояния, нм*			Ширина рефлекса $\Delta(2\theta)$, нм**
	d_{300}	d_{020}	d_{004}	
2	0.677/0.654	—/0.558	0.306/0.308	11.0/11.0
4	0.668/0.654	—	—/0.300	11.4/11.7
6	0.686/0.641	0.581/—	0.300/0.299	10.5/10.5

* Изо- и синдиотактические ПММА имеют псевдоорторомбическую ячейку с параметрами: $a = 21.80$, $b = 12.17$, $c = 10.55$; ** в числителе дробей приведены характеристики исходного состояния структуры полимеров, в знаменателе — их величины в состаренных образцах.

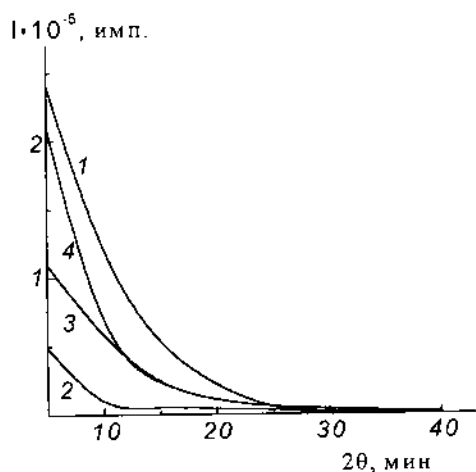


Рис. 4. Малоугловые дифрактограммы рентгеновских лучей на образцах ПММА исходных и синтезированных в магнитном поле и подвергнутых давлению: 1 — $H=0$ А/м, $P=0$ МПа; 2 — $H=0$ А/м, $P=7.5$ МПа; 3 — $H=6 \cdot 10^5$ А/м, $P=0$ МПа; 4 — $H=6 \cdot 10^5$ А/м, $P=7.5$ МПа.

ретает способность к увеличению плотности упаковки макроцепей под действием давления.

Представляло интерес сравнить, как согласуются эти результаты с данными калориметрических исследований ПММА (рис. 5). Для исходного полимера (рис. 5, а, кривая 1) температурная зависимость C_p имеет вид, характерный для полимеров атактического строения цепи. Температура стеклования и удельная теплоемкость на середине интервала стеклования соответствуют табличным данным [22]. Температурные характеристики фазовых переходов в полимере, полученном при $H=2 \cdot 10^5$ А/м (кри-

вая 2), лежат в области табличных данных для синдиотактической и изотактической форм полиметилметакрилата, то есть можно утверждать, что полимер, синтезированный при данных условиях, представляет собой статистическую смесь указанных изомеров. В пользу такого вывода можно отнести увеличение C_p полимера во всем исследованном температурном интервале. Если исходить из вида эндотермического максимума и температурной области его проявления, то следует признать, что поле с $H=2 \cdot 10^5$ А/м является пороговым. Существование порогового значения напряженности, при котором тактичность цепи проявляет зависимость от ориентирующего действия магнитного поля, выражается также в наличии области вторичной кристаллизации (интервал температур 395—432 К). Сравнение максимума $T_{пл}$ полимера, полученного при $H=2 \cdot 10^5$ А/м, с максимумом образца, полученного при $H=4 \cdot 10^5$ А/м (кривая 3), показывает, что кристаллиты ПММА при такой величине напряженности магнитного поля характеризуются более высокой однородностью и доля кристаллической фазы возрастает. Увеличение H до $6 \cdot 10^5$ А/м (кривая 4) еще активнее влияет на формирование макроцепей и кристаллической фазы в полимере. Однако данное значение напряженности поля ограничивает способность цепи к кристаллизации, что следует из сужения интервала кристаллизации, а сформированные кристаллиты характеризуются значительной дисперсией размеров (расширение интервала плавления) и дефектностью (снижение температуры плавления). Этот

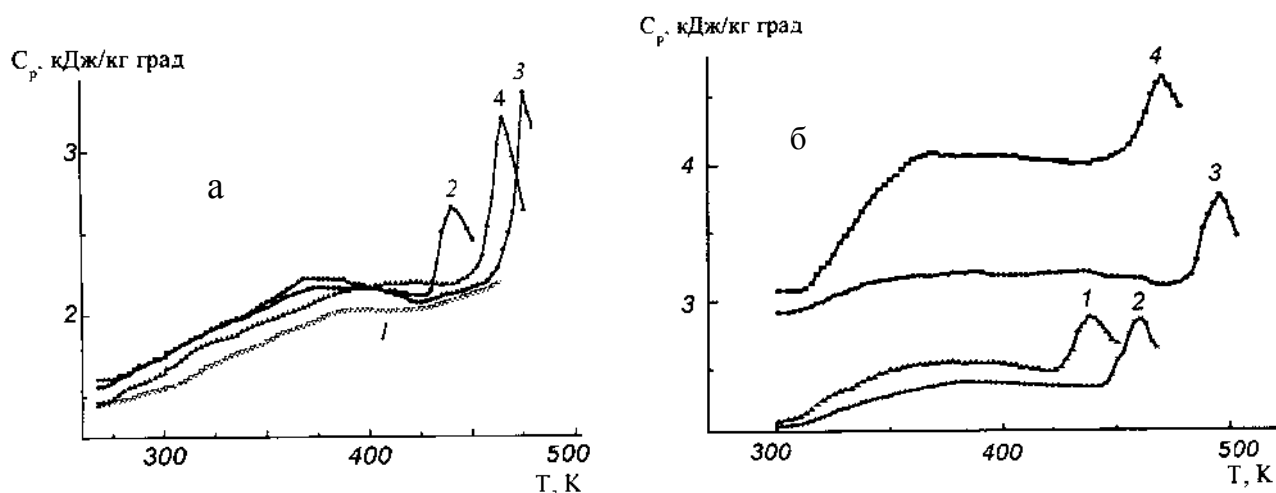


Рис. 5. Температурная зависимость удельной теплоемкости ПММА, синтезированного в магнитном поле напряженностью: 1 — 0; 2 — $2 \cdot 10^5$; 3 — $4 \cdot 10^5$; 4 — $6 \cdot 10^5$ А/м. а — образцы исходные; б — подвергнутые старению.

анализ изменений теплофизических свойств ПММА позволяет заключить, что магнитное поле при значении напряженности $H=4 \cdot 10^5$ А/м можно рассматривать как резонансное к репликации полимерной цепи, формирование которой началось при $H=2 \cdot 10^5$ А/м. Изменение C_p и характеристик кристаллической структуры полимера, синтезированного при $H=6 \cdot 10^5$ А/м, позволяет предположить, что магнитное поле приобретает свойства фактора управления процессом роста цепи, что хорошо согласуется с приведенными выше результатами рентгенографических исследований.

Невысокая термоустойчивость структуры ПММА, сформированной под действием магнитного поля, предопределила интерес к исследованию влияния физического старения на кристаллитную структуру и теплофизические свойства полимера. С этой целью образцы были подвергнуты старению в течение двух лет при 290—300 К. Дифрактограммы состаренных образцов ПММА показывают, что наиболее значительные изменения в интенсивности основных рефлексов произошли в полимерах, синтезированных при $H=2 \cdot 10^5$ и $4 \cdot 10^5$ А/м, то есть при значениях напряженности ПМП, сравнимых с усилием, с каким растущая цепь полимера и молекулы мономера оказывают сопротивление ориентирующему действию поля. Напряженность поля $H=6 \cdot 10^5$ А/м имеет доминирующее влияние на структуру растущей цепи, что объясняет определенную устойчивость кристаллической фазы во времени. Такой вывод следует как из сравнения интенсивности основных максимумов исходных и состаренных образцов, так и из постоянства ширины рефлексов $\Delta(2\theta)$ — характеристики, свидетельствующей об изменениях продольных размеров кристаллитов (см. таблицу). Эти результаты хорошо согласуются с данными калориметрических исследований. На рис. 5, б приведены температурные зависимости удельной теплоемкости образцов ПММА, состаренных в течение 2 лет. Из сравнения рис. 5, а и 5, б видно, что старение влияет как на значения теплоемкости образцов, так и на температуру плавления кристаллической фазы. Следует также отметить, что величина этих изменений жестко зависит от значения напряженности ПМП, при которой проводился синтез. Интерес представляет также тот факт, что старение образцов не сопровождается депрессией $T_{пл}$, то есть в процессе старения не происходит деполимеризация или деструкция полимеров.

Таким образом, в результате исследований показано, что ориентационные процессы магнитного поля не изменяют закономерностей протекания радикальной полимеризации во времени и не оказывают выраженного влияния на характеристики молекулярной массы ПММА.

Последовательное повышение напряженности поля приводит к неадекватному изменению кристаллической фазы полимера, при этом характерная для изо- и синдиотактического ПММА дефектность структуры сохраняется, что усложняет точное определение межплоскостных расстояний.

Изменения теплофизических свойств образцов позволяют предположить, что магнитное поле при $H=4 \cdot 10^5$ А/м можно рассматривать как резонансное к репликации полимерной цепи, формирование которой началось при $H=2 \cdot 10^5$ А/м, а при $H=6 \cdot 10^5$ А/м магнитное поле приобретает свойства фактора управления процессом роста цепи. Характеристики фазовых переходов в образцах ПММА, синтезированных в магнитном поле, подтверждают данные рентгенографии о том, что растущая в этих условиях полимерная цепь представляет собой смесь синдиотактической и изотактической форм.

Физическое старение образцов ПММА, синтезированных при $H=2 \cdot 10^5$ и $4 \cdot 10^5$ А/м, сопровождается значительными изменениями их структуры и теплоемкости. Авторы объясняют этот результат соизмеримостью ориентационных усилий ПМП с сопротивлением, которое оказывают растущие цепи полимера и его мономеры действию поля. Напряженность поля $H=6 \cdot 10^5$ А/м оказывает доминирующее влияние на структуру растущей цепи, что объясняет определенную устойчивость кристаллической фазы, сформированной в этих условиях.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив постійного магнітного поля напруженістю $1\text{—}8 \cdot 10^5$ А/м на синтез поліметилметакрилату. Показано, що магнітне поле не чинить помітної дії на молекулярну масу полімеру, а основний вплив виявляється у формуванні тактичності макроланцюгів. Дослідження фізичного старіння показало залежність стійкості структури від величини напруженості магнітного поля, в якому було синтезовано полімер.

SUMMARY. Influence of the constant magnetic field with an intensity $1\text{—}8 \cdot 10^5$ А/м upon a synthesis of polymethyl methacrylate was studied. The magnetic field doesn't exert of visible influence upon molecular masses of polymer, but main on it clears up in forming of tacticity of

macrochains. The study of physical aging has show the dependence of structure stability on a magnitude of the intensity of a magnetic field, in which the polymer was synthesized.

1. Бучаченко А.Л. // Усп. химии. -1976. -**45**, № 5. -С. 761—792.
2. Buchachenko A.L. // Chem. Rev. -1995. -**95**, № 7. -Р. 2507—2528.
3. Віленський В.О. // Доп. НАН України. -1996. -№ 12. -С. 141—147.
4. Віленський В.О. // Тези доп. Укр. конф. з високомолекуляр. сполук (Київ, 22—24 вересня 1996 р.). -Ін-т високомолекуляр. сполук. -1996. -С. 150.
5. Люлин С.Б., Готлиб Ю.Б. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1996. -**38**, № 2. -С. 252—257.
6. Grissom C.B. // Chem. Rev. -1995. -**95**, № 1. -Р. 3—24.
7. Оудиан Дж. // Основы химии полимеров. -М.: Мир, 1974.
8. Лосев И.П., Федотова О.Я. // Практикум по химии высокомолекулярных соединений. -М.: Госхимиздат, 1962.
9. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. -1966. -**21**, № 1. -Р. 24—34.
10. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. // Рентгенографические методы исследования

полимеров. -Киев : Наук. думка, 1982.

11. Schmidt P.W., Hight R.J. // Appl. Cryst. -1960. -**13**. -Р. 480—483.
12. Huang I., Hu I., Song Q. // Polymer. -1994. -**35**, № 5. -Р. 1105—1108.
13. Chirac A.P., Simionescu C.I. // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -1996. -**34**, № 4. -Р. 567—573.
14. Chirac A.P., Simionescu C.I. // Polym. Test. -1996. -**15**, № 6. -Р. 537—548.
15. Bag D.S., Maiti S. // Polymer. -1998. -**39**, № 3. -Р. 525—531.
16. Bag D.S., Maiti S. // J. Polym Mater. -1997. -**14**, № 3. -Р. 273—275.
17. Флори П. // Статистическая механика цепных молекул. -М.: Мир, 1971.
18. Нестеров А.Е. // Справочник по физической химии полимеров. -Киев: Наук. думка, 1984. -Т. 1.
19. Багдасарьян Х.С. // Теория радикальной полимеризации. -М.: Наука, 1966.
20. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. // Рентгенография полимеров. -Л.: Химия, 1972.
21. Physical Properties of Polymers, Handbook / Ed. James E. Mark. -American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1996.
22. Brandrup J., Immergut E.H. Polymer handbook. -New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: Interscience Publ. John Wiley&Sons, 1989.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев
Университет Клод Бернар, Лион, Франция

Поступила 08.07.2003

УДК 541.64

О.Р. Білогубка, Р.В. Складанюк, О.В. Шийчук

ОТВЕРДНЕННЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ У МІКРОХВИЛЬОВОМУ ПОЛІ

Вивчено вплив мікрохвильового нагрівання на утворення полімерних сіток з епоксиданового олігомеру ЕД-20 і поліетиленполіаміну. Якість отверднення оцінено за термомеханічними властивостями, тепло- і термостійкістю одержаних полімерів. Виявлено відмінності між термомеханічними властивостями полімерів, одержаних у різних режимах мікрохвильового отверднення. Оптимальну температуру склування і величину високоеластичної деформації композитів забезпечує прогрівання протягом 60 хв при потужності генератора 300 Вт.

Епоксидні смоли займають провідне місце серед сучасних конструкційних матеріалів завдяки своєму комплексу цінних механічних, електрофізичних та оптичних властивостей [1, 2]. Утворення просторово зшитих епоксидних полімерів відбувається при підвищеній температурі і є, як правило, тривалим процесом. У зв'язку з цим проблемою великого практичного значення є скорочення тривалості і зниження енер-

гомісткості процесу отверднення епоксидних композицій без погіршення їх експлуатаційних характеристик. Одним із варіантів її вирішення може бути застосування електромагнітного випромінювання мікрохвильового діапазону [3—5]. Під час дії мікрохвильового випромінювання на речовину відбувається її рівномірне прогрівання, зумовлене взаємодією мікрохвильового (МХ) випромінювання з молекулами у всьо-

© О.Р. Білогубка, Р.В. Складанюк, О.В. Шийчук, 2005

му об'ємі опромінюваного матеріалу. В цьому полягає основна відмінність між мікрохвильовим і традиційним нагріванням, під час якого передача теплоти відбувається поступово від зовнішніх шарів до внутрішніх і завжди пов'язана із виникненням температурного градієнту. Відомо також, що мікрохвильове випромінювання має здатність в десятки і сотні разів прискорювати перебіг різноманітних хімічних процесів [6].

У даній статті вивчено вплив мікрохвильового випромінювання на зшивання епоксидної смоли залежно від потужності генератора і тривалості процесу. Результати впливу МХ-випромінювання на процес затвердіння оцінювали за термомеханічними властивостями, тепло- і термостійкістю одержаних полімерів. Термомеханічні властивості відображають особливості структурно-молекулярної організації полімеру і є важливим показником, який характеризує матеріал в умовах одночасної дії теплового і механічного полів [7]. Одержані результати показали, що застосування мікрохвильового поля значно прискорює процес отверднення епоксидної смоли із збереженням властивостей полімерів на задовільному рівні.

Об'єктами дослідження були композиції на основі епоксидіанового олігомеру ЕД-20 (вміст епоксидних груп 22.5 %) і аліфатичного поліаміну ПЕПА марки А (вміст аміних груп 25.6 %) при стехіометричному співвідношенні активних груп. Отверднення проводили у мікрохвильовій печі з частотою електромагнітних коливань 2.45 ГГц і регульованою потужністю генератора від 100 до 1000 Вт. Термічне отверднення виконували у ступеновому режимі — 3 год при 353 К і 2 год при 393 К. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що даний режим дозволяє досягнути гранично можливого ступеня конверсії епоксидних груп ~ 0.95 , який відповідає повністю сформованій полімерній матриці [8]. Термомеханічні властивості отриманих епоксидних композитів досліджували на модифікованому приладі "Нескерт", призначеному для визначення теплостійкості полімерних матеріалів в режимі одноосного стиснення при $P=10^6 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-2}$ і швидкості нагрівання $1\text{--}1.5 \text{ град}\cdot\text{хв}^{-1}$. Зразки для випробувань мали форму циліндра діаметром 8 і висотою 9 мм. Дефор-

мацію зразка вимірювали за допомогою мікрометричного нуль-індикатора з точністю 0.01 мм. Температуру зразка фіксували стандартною термомпарою типу ТХК. Одержані дані представлені у вигляді залежності відносної деформації ϵ ($\epsilon = \Delta h/h$, де h — початкова висота зразка, Δh — зміна розмірів зразка в процесі деформації) від температури. На основі одержаних термомеханічних кривих розраховано структурно-молекулярні параметри просторової сітки — рівноважний модуль високоеластичності E_∞ і молекулярну масу міжвузлового фрагмента M_c . Молекулярну масу міжвузлового фрагмента ви-

раховували за формулою $M_c = \frac{3\rho RT_v}{E_\infty}$, де ρ — густина, $\text{кг}/\text{м}^3$; T_v — температура, К ; R — універсальна газова стала. Рівноважний модуль високоеластичності E_∞ розраховували за формулою $E_\infty = P\epsilon_\infty/S$, де P — навантаження, що діє на зразок; S — площа поперечного перерізу зразка; ϵ_∞ — величина високоеластичної деформації [9]. Знайдені значення E_∞ і M_c для досліджених систем приведені в таблиці. Температуру склування T_c визначали екстраполяцією на вісь температур прямолінійного відрізка ділянки ТМ-кривої, яка відповідає переходу полімеру із склоподібного стану в високоеластичний. Для вивчення термічної стабільності епоксидних композицій використовували метод термогравіметричного аналізу. Дослідження проводили за допомогою дериватографа Q-1500D у температурному інтервалі 300 — 973 К при швидкості нагрівання 1 К/хв. Зразки готували шляхом механічного подрібнення отверднених композицій. ІЧ-спектри отвердненої епоксидної смоли ЕД-20 записували на спектрометрі Вес-

Термомеханічні параметри епоксидних композицій, отверднених у мікрохвильовому полі

№ п/п	Режим отверднення		T_c , К	ϵ_∞ , %	$E_\infty \cdot 10^{-7}$, Па	M_c , г/моль
	Потужність, Вт	Час, хв				
1	300	10	333	—	—	—
2	300	25	368	8.5	1.26	971
3	300	60	372	5.5	1.95	555
4	600	25	353	8.5	1.26	876
5	600	60	359	6.5	1.65	667
6	Термічне отверднення		378	3.3	3.42	337

tor-22 в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Глибину перетворення оцінювали за зміною інтенсивності смуги 916 см^{-1} , віднесеної до внутрішнього стандарту (смуги $\nu(\text{C}=\text{C})\ 1608\text{ см}^{-1}$ бензольного ядра).

Як видно із рис. 1, майже всі одержані термомеханічні криві мають вигляд, характерний для просторово зшитих полімерів. Це проявляється у наявності на термомеханічних кривих чітко вираженої горизонтальної ділянки, яка відповідає області високоеластичної деформації. Області високоеластичності передуює висхідна ділянка ТМ-кривої, яка відповідає переходу полімеру із склоподібного стану у високоеластичний. При температурі вище 473 К для більшості систем спостерігається різке наростання деформаційних процесів, що набувають незворотнього характеру.

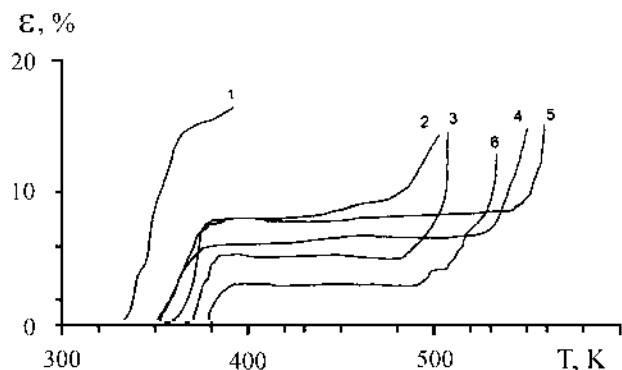


Рис. 1. Термомеханічні криві епоксидних композицій, отверднених у мікрохвильовому полі відповідно до режимів, описаних у таблиці (1—5), і полімеру, отвердненого у тепловому полі (6).

На рис. 1 для порівняння представлено температурну залежність відносної деформації полімерів, отверднених термічно (крива 6) і в мікрохвильовому полі при потужності генератора 300 Вт (криві 1—3) протягом 10, 25, 60 хв. Відповідні структурно-молекулярні параметри просторової сітки наведено в таблиці (рядки 1—3, 6). З рис. 1 видно, що тривалість процесу отверднення суттєво впливає на термомеханічні властивості епоксидних композицій. Збільшення тривалості мікрохвильового опромінення приводить до підвищення температури склування і значного зменшення рівня високоеластичної деформації полімеру (див. таблицю). Помітне зростання E_{∞} свідчить про наближення топології епоксидної сітки до топології сітки, утвореної термічним шляхом (порівн. рядки 6 та 2, 3

у таблиці). Відповідно зменшується молекулярна маса міжвузлового сегмента, тобто відбувається збільшення густини зшивання полімерної матриці. При малій тривалості отверднення (10 хв) просторово зшитий полімер взагалі не утворюється, про що свідчить відсутність області високоеластичної деформації на термомеханічній кривій (рис. 1, крива 1). Очевидно, у цьому випадку процес поліконденсації завершується на стадії утворення розгалужених макромолекул і мікросітчастого полімеру (мікротелу).

Термомеханічні властивості полімерів, одержаних в режимах $600\text{ Вт}\times 25\text{ хв}$ і $600\text{ Вт}\times 60\text{ хв}$ відображено відповідно кривими 4, 5 на рис. 1 і в рядках 4, 5 таблиці. У даному випадку також спостерігається чітка кореляція між тривалістю процесу і температурою склування та модулем високоеластичності. З продовженням тривалості отверднення температура склування зростає, а величина високоеластичної деформації зменшується. Незважаючи на це, кращі результати відносно температури склування і величини модуля високоеластичності досягаються при застосуванні меншої потужності генератора, зокрема, режиму $300\text{ Вт}\times 60\text{ хв}$. Очевидно, більша напруженість поля спричиняє надто швидке формування просторової сітки, що приводить до значного зменшення рухливості макромолекул і наступного зменшення загального ступеня зшивання.

Було здійснено також отверднення епоксидної композиції у полі з потужністю генератора 1000 Вт , однак одержані зразки полімерів виявились непридатними для термомеханічного аналізу, оскільки містили бульбашки. Очевидно, такий жорсткий режим отверднення спричиняє надмірне нагрівання зразка, що приводить до термічної деструкції полімеру, наслідком чого є потемніння, виділення летких продуктів розкладу і навіть спінення полімеру.

Крім того, слід відмітити відмінність у характері ТМА-кривих, що характеризують отверднення епоксидного олігомеру у тепловому і мікрохвильовому полях, а саме відсутність другої сходинки на ТМА-кривій полімеру, одержаного у мікрохвильовому полі. Очевидно, наявність додаткової сходинки пов'язана з процесами доотверднення полімеру за рахунок залишкових функціональних груп олігомерної композиції. На нашу думку, факт відсутності процесу доотверднення під час зшивання епоксидної смоли у мікрохвильовому полі пояснюється рівномір-

ним прогріванням зразка полімеру, а відповідно, і відсутністю температурного градієнта, який також вносить свій вклад у загальний вигляд ТМА-кривої.

Таким чином, результати термомеханічного аналізу показали, що найбільш оптимальним режимом щодо температури склування і величини високоеластичної деформації є режим 300 Вт:60 хв. Термомеханічні параметри епоксидних композицій, отверднених у мікрохвильовому полі з використанням даного режиму, є найбільш наближеними до відповідних параметрів полімерної сітки, одержаної в результаті термічного отверднення. Як видно з таблиці, величина модуля високоеластичності залежить від вибраного режиму отверднення, але в кожному випадку залишається значно нижчою від величини відповідного параметра полімеру, зшитого термічно. Для пояснення такої суттєвої відмінності слід урахувати, що модуль високоеластичності визначається топологічною будовою полімерної сітки. Як відомо, в основі процесу формування сітчастого полімеру на основі аліфатичних амінів лежать дві реакції — епоксид-амін та епоксид-гідроксил [10]. У результаті перебігу першої з них утворюється гетерополімер (співполімер з аміном), в результаті другої — гомополімер епоксиду. При термічному отвердненні композицій ЕД-20 — аліфатичний амін вкладає реакції епоксид-гідроксил складає не більше 10 % від загальної конверсії епоксидних груп, а тому термомеханічні параметри епоксидної сітки наближені до ідеальної [11]. Аналіз ІЧ-спектрів зразків, отверднених у МХ-полі (рис. 2, спектри 1—5), вказує на практично повне вичерпання епоксидних груп в ході отверднення. При цьому термомеханічні параметри залишаються близькими до відповідних параметрів гомополімеру. (Для порівняння використано параметри полімеру, одержаного в присутності третинного аміну — ДМБА). Це дає підстави говорити, що МХ-поле сприяє переважному утворенню гомополімеру, як за рахунок можливого прискорення реакції епоксид-гідроксил, так і через блокування непрореагованих амінних груп у результаті швидкого структурування системи [12].

За термомеханічними кривими оцінено також теплостійкість одержаних полімерів. Порівняння термомеханічних кривих на рис. 1 показує, що теплостійкість полімерів, отверднених в мікрохвильовому полі 300 Вт, зростає з продовженням тривалості процесу, однак зали-

шається нижчою від теплостійкості термічно зшитого полімеру. Натомість, теплостійкість полімерів, одержаних при потужності генератора 600 Вт, є дещо вищою, ніж теплостійкість полімерів, зшитих при 300 Вт, і навіть вищою від теплостійкості полімеру, отвердненого традиційним шляхом.

Про термічну стійкість одержаних епоксидних полімерів судили з термогравіметричних кривих (рис. 3). Криві на рис. 3 практично накладаються, що свідчить про однакову термічну стійкість полімерів, отверднених в МХ-полі і за допомогою термічної активації. З цього можна зробити висновок, що закономірності перебігу термооксидативної деградації визначаються перш за все хімічною структурою макромолекул і практично не залежать від топології епоксидних полімерів.

Показано, що епоксидна система (ЕД-20+

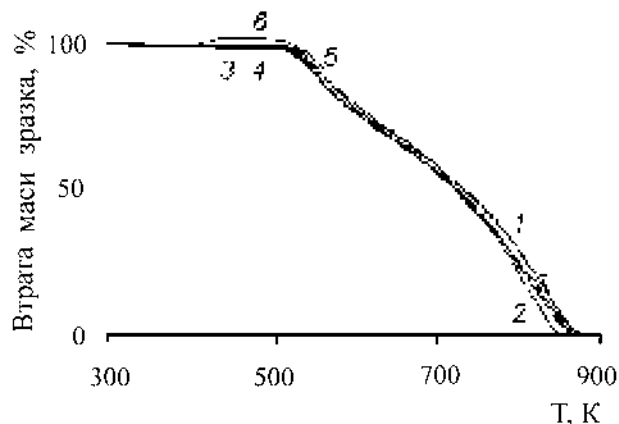


Рис. 2. Термогравіметричні криві втрати маси з температурою в процесі деструкції епоксидних композицій, отверднених у мікрохвильовому (1—5) і тепловому полях (6).

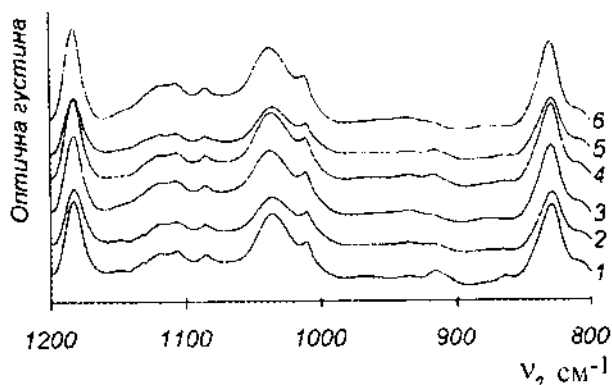


Рис. 3. ІЧ-спектри епоксидних композицій, отверднених у мікрохвильовому (1—5) і тепловому полях (6).

+ ПЕПА у стехіометричному співвідношенні) здатна швидко отверджуватись у полі мікрохвильового випромінювання. Фізико-механічні параметри полімерів, отверджених за допомогою мікрохвильової енергії, є дещо нижчими від характеристик термічно зшитого полімеру. Оптимальні параметри забезпечує отвердження при потужності генератора 300 Вт і тривалості процесу 60 хв. Найбільшу теплостійкість має полімер, одержаний в режимі 600 Вт×60 хв. Термічна стійкість одержаних у мікрохвильовому полі полімерів майже не залежить від режиму отвердження.

РЕЗЮМЕ. Изучено влияние микроволнового нагрева на формирование полимерных сеток на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и полиэтиленполиамины. Качество отверждения оценено по термомеханическим свойствам, тепло- и термостойкости полученных полимеров. Установлены отличия между термомеханическими свойствами полимеров, полученных в разных режимах микроволнового отверждения. Оптимальную температуру стеклования и величину высокоэластической деформации композитов обеспечивает нагревание в течение 60 мин при мощности генератора 300 Вт.

SUMMARY. Effect of microwave heating on epoxy polymer network formation has been studied. The curing extent has been evaluated using thermomechanical properties and thermostability of the polymers obtained. Some differences in thermomechanical properties have

been registered for polymers obtained under different conditions of the microwave curing. Optimal values of glass-transition temperature and high-elastic deformation may be reached with heating under 300 W microwave power during 60 min.

1. Czub P., Boncza-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J. *Chemia i technologia żywic epoksydowych*. -Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. -2002. -P. 531.
2. Строганов В.Ф., Михальчук В.М., Зайцев Ю.С. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1988. -№ 1. -С. 53—56.
3. Hedreul C., Galy J., Dupuy J. et al. // *J. Appl. Polymer Science*. -1998. -**68**. - P. 543—552.
4. Mijovic J., Fishbain A., Wijaya J. // *Macromolecules*. -1992. -**25**. -P. 986.
5. Mijovic J., Wijaya J. // *Ibid.* -1990. -**23** (15). -P. 3671—3674.
6. Бердонос С.С., Бердонос Д.Г., Знаменская И.В. // *Хим. технология*. -2000. -№ 3. -С. 2—8.
7. Тейтельбаум Б.Я. *Термомеханический анализ полимеров*. -М.: Наука, 1979. -С. 233.
8. Саламатина О.Б., Винник Р.М., Артеменко С.А. и др. // *Высокомолекуляр. соединения*. -Сер. А. -1981. -**23**, № 10. -С. 2360—2371.
9. Складанюк Р.В. Дис. ... канд. хім. наук. -Львів, 2000.
10. Morgan R.J., Mones E.T. // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* -1980. -**21**, № 2. -P. 231—232.
11. Тростянская Е.Б., Бабаевский П.Г. // *Успехи химии*. -1971. -**XL**, вып. 1. -С. 117—141.
12. Marand E., Baker K.R., Graybeal J.D. // *Macromolecules*. -1992. -**25**, № 8. - P. 2243—2252.

Прикарпатський університет ім. В. Стефаника,
Івано-Франківськ

Надійшла 26.05.2003