

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№6

Том 71
июнь
2005

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

БІЛЬЧЕНКО М.М., ДМИТРУК Б.Ф., ЗАРУБИЦЬКИЙ О.Г. Розчинність оксиду феруму (III) в лужно-сольових розплавах	65
ЛІСНЯК В.В., СТУСЬ Н.В., СЛОБОДЯНИК М.С. Інтеркаляція талію в монофосфатну вольфрамову бронзу з пентагональними каналами $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$	67
ФРЕЙК Д.М., БОЙЧУК В.М., МЕЖИЛОВСЬКА Л.Й. Зарядовий стан галію і механізми утворення атомних дефектів у кристалах $\text{PbTe}:\text{Ga}$	70
СОЛОВІЙОВ В.В., ЧЕРНЕНКО Л.О. Вплив катіонного оточення на реакційну здатність ЕАЧ у розплавах, що містять вольфрамати	74
ЗИНОВИК М.А., ЗИНОВИК Є.В. Фізико-хімічний аналіз системи $\text{Cu}-\text{Co}-\text{Fe}-\text{O}$	76
КИСЛЕНКО В.М., ТИПЛО І.В. Утворення частинок оксидів заліза у водному розчині крохмалю	81

Органічна хімія

ДЯЧЕНКО В. Д., КРАСНИКОВ Д.О. Багатокомпонентні синтези функціонально заміщених 2-алкілтіопіридинів та тієно[2,3- <i>b</i>]піридинів	86
ОПЕЙДА Й.О., ТУРОВСЬКИЙ М.А., КУЩ О.В., ТУРОВСЬКА М.К. Кінетичні закономірності реакцій органічних пероксидів з 4-[4-(диметиламіностирил)піридином у хлорбензолі	92
ЛІПСОН В.В., БОРОДИНА В.В., ШИРОБОВА М.Г. Циклоконденсація 3,5-діаміно-1,2,4-триазолу з бензальдегідами та кислотою Мельдрума	95
ПАШИННИК В.Ю., ГУЗИР О.І., БОРОВИКОВ О.В., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Взаємодія 2,2'- <i>bis</i> (1,3-бензоксазоліл)дисульфиду з хлором у присутності фториду калію	100
САВЬОЛОВА В.А., БЕЛОУСОВА І.О., СІМАНЕНКО Ю.С., ВАХІТОВА Л.М., ПАНЧЕНКО Б.В. Каталіз 1,4-діазабіцикло[2,2,2]октаном і його сумішшю з піридин-N-оксидом реакції карбонової кислоти з 4-толуолсульфохлоридом	103
БОДНАР В.М., БРИЦУН В.М., ЄСИПЕНКО А.М., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Синтез 2-арилгідрозоно-1-етил-2-(2-R-[1,3]тіазоло[3,2- <i>b</i>][1,2,4]тріазол-5-іл)ацетатів	110

Хімія високомолекулярних сполук

ШАНДРУК М.І., ЗІНЧЕНКО О.В., КОСТЮК Л.І., КОЗАК Н.В., НІЗЕЛЬСЬКИЙ Ю.М., ЛЕБЕДЄВ Є.В. Вплив гідроксилвмісного фосфату алюмінію та дисперсного кварцу на властивості епоксидних композицій, затверднених поліетиленполіаміном	115
БОРОВСЬКА Т.В., АНІСІМОВ Ю.М. Активація амінами процесів ініціювання кополімеризації щеплення олігомерів	120
БРАТИЧАК М.М., КУТЕНЬ О.І., ГАГІН М.Б. Формування зшитих структур на основі епокси-полімерних композицій	124

Содержание

Неорганическая и физическая химия

БИЛЬЧЕНКО М.Н., ДМИТРУК Б.Ф., ЗАРУБИЦКИЙ О.Г. Растворимость оксида железа (III) в щелочно-солевых расплавах	65
ЛЕСНЯК В.В., СТУСЬ Н.В., СЛОБОДЯНИК Н.С. Интеркалляция таллия в пентагональную монофосфатную вольфрамую бронзу с пентагональными каналами $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$	67
ФРЕИК Д.М., БОЙЧУК В.М., МЕЖИЛОВСКАЯ Л.И. Зарядовое состояние галлия и механизмы образования атомных дефектов в кристаллах $\text{PbTe}:\text{Ga}$	70
СОЛОВЬЕВ В.В., ЧЕРНЕНКО Л.А. Влияние катионного окружения на реакционную способность ЭАЧ в вольфраматсодержащих расплавах	74
ЗИНОВИК М.А., ЗИНОВИК Е.В. Физико-химический анализ системы $\text{Cu}-\text{Co}-\text{Fe}-\text{O}$	76
КИСЛЕНКО В.Н., ТЫПИЛО И.В. Образование частиц оксидов железа в водном растворе крахмала	81

Органическая химия

ДЯЧЕНКО В.Д., КРАСНИКОВ Д.А. Многокомпонентные синтезы функционально замещенных 2-алкилтиопиридинов и тиено[2,3- <i>b</i>]пиридинов	86
ОПЕЙДА И.А., ТУРОВСКИЙ Н.А., КУЩ О.В., ТУРОВСКАЯ М.К. Кинетические закономерности реакций органических пероксидов с 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридином в хлорбензоле	92
ЛИПСОН В.В., БОРОДИНА В.В., ШИРОБОКОВА М.Г. Циклоконденсация 3,5-диамино-1,2,4-триазола с бензальдегидами и кислотой Мельдрума	95
ПАШИННИК В.Е., ГУЗЫРЬ А.И., БОРОВИКОВ А.В., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Взаимодействие 2,2'-бис(1,3-бензоксазолил)дисульфида с хлором в присутствии фторида калия	100
САВЕЛОВА В.А., БЕЛОУСОВА И.А., СИМАНЕНКО Ю.С., ВАХИТОВА Л.Н., ПАНЧЕНКО Б.В. Катализ 1,4-диазабицикло[2,2,2]октаном и его смесью с пиридин-N-оксидом реакции карбоновой кислоты с 4-толуолсульфохлоридом	103
БОДНАР В.Н., БРИЦУН В.Н., ЕСИПЕНКО А.Н., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Синтез 2-арилгидразоно-1-этил-2-(2-R-[1,3]тиазоло[3,2- <i>b</i>][1,2,4]триазол-5ил)ацетатов	110

Химия высокомолекулярных соединений

ШАНДРУК М.И., ЗИНЧЕНКО О.В., КОСТЮК Л.И., КОЗАК Н.В., НИЗЕЛЬСКИЙ Ю.Н., ЛЕБЕДЕВ Е.В. Влияние гидроксилсодержащего фосфата алюминия и дисперсного кварца на свойства эпоксидных композиций, отвержденных полиэтиленполиамином	115
БОРОВСКАЯ Т.В., АНИСИМОВ Ю.Н. Активирование аминами процессов иницирования привитой сополимеризации олигомеров	120
БРАТЫЧАК М.Н., КУТЕНЬ О.И., ГАГИН М.Б. Формирование сшитых структур на основе эпоксиполимерных композиций	124

Contents № 6

Inorganic and Physical Chemistry

BILCHENKO M.N., DMITRUK B.F., ZARUBITSKII O.G. Solubility of ferrum (III) oxide in alkali-salt melts	65
LISNYAK V.V., STUS N.V., SLOBODYANIK M.S. Intercalation of thallium into monophosphate tungsten bronze with pentagonal channels $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$	67
FREIK D.M., BOYCHUK V.M., MEZHYLOVSKA L.Y. Charge state of gallium and atomic defects formation mechanisms in PbTe:Ga crystals	70
SOLOVJOV V.V., CHERNENKO L.A. Influence of the cations environment on the reactionary ability EAP in the volframat-containing melts	74
ZINOVIK M.A., ZINOVIK Ye.V. Physicochemical analysis of Cu—Co—Fe—O system	76
KISLENKO V.N., TYPILO I.V. Formation of the particles of ferrous oxides in water solution of starch	81

Organical Chemistry

DJACHENKO V.D., KRASNIKOV D.A. Multicomponent synthesis of functional substituted of 2-alkylthio-pyridines and thieno[2,3- <i>b</i>]pyridines	86
OPEIDA I.A., TUROVSKYJ M.A., KUSCH O.V., TUROVSKA M.K. Kinetics of reactions of organic peroxides with 4-[4-(dimethylamino)styryl]pyridine in chlorobenzene	92
LIPSON V.V., BORODINA V.V., SHIROBOKOVA M.G. Cyclocondensation of 3-diamino-1,2,4-tiazole with benzaldehydes and Meldrum's acid	95
PASHINNIK V. Ye., GUZYR A.I., BOROVNIKOV A.V., SHERMOLOVICH Yu.G. Interaction of 2,2'-bis(1,3-benzoxazolyl)disulfide with chlorine in the presence of potassium fluoride	100
SAVELOVA V.A., BELOUSOVA I.A., SIMANENKO Yu.S., VAKHITOVA L.N., PANCHENKO B.V. Reaction of a carboxylic acid with 4-toluene sulphonylchloride catalyzed by 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane and its mixture with pyridine-N-oxide	103
BODNAR V.N., BRITSUN V.N., YESIPENKO A.M., LOZINSKII M.O. Synthesis of 2-arylhydrazono-1-ethyl-2(2-R-[1,3]thiazolo[3,2- <i>b</i>][1,2,4]triazole-5-yl)acetates	110

Chemistry of High-Molecular Compounds

SHANDRUK M.I., ZINCHENKO O.V., KOSTYUK L.I., KOZAK N.V., NIZELSKII Yu.M., LEBEDEV Ye.V. Influence of the hydroxylmaintained aluminium phosphate and dispersed quartz on properties of epoxy compositions hardened by polyethylenepolyamine	115
BOROVSKAYA T.V., ANISIMOV Y.N. Amines activation of the initiation process graft copolymerization oligomers	120
BRATYCHAK M.M., KUTEN O.I., GAGIN M.B. Forming of cross-linked structures based on epoxy-polymer compositions	124

УДК 546.04

М.Н. Бильченко, Б.Ф. Дмитрук, О.Г. Зарубицкий

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) В ЩЕЛОЧНО-СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Методом изотермического насыщения изучена растворимость оксида железа (III) в щелочно-солевых расплавах. Температурная зависимость растворимости представлена уравнениями $\ln C = A - B/T$. Установлено влияние на величину растворимости солевых добавок NaCl, KCl, NaNO₃. Приведены значения растворимости феррата (VI) натрия в щелочно-солевых расплавах.

Расплавы щелочей и щелочно-солевых смесей применяются в технологиях термохимической и электрохимической обработки поверхности металлов [1, 2], в связи с чем результаты исследований взаимодействия металлов и их оксидов со щелочными расплавами имеют не только теоретическое, но и прикладное значение [3, 4].

Нами изучена растворимость оксида железа (III) в расплавах NaOH, KOH, эвтектической смеси NaOH—KOH и щелочно-солевых смесях NaOH—10 % мол. MeAn (MeAn: NaCl, KCl, NaNO₃).

Растворимость определяли методом изотермического насыщения по методике [5] в температурном интервале 673—873 К. Расплавленные смеси готовили из обезвоженных реактивов квалификации ч.д.а. Оксид железа (III) (ч.д.а., порошокобразный, тонкодисперсный) был высушен при температуре до 800 К.

Концентрацию Fe₂O₃, растворенного в щелочном расплаве, определяли по содержанию железа методами фотоколориметрии водного раствора [6] и атомно-абсорбционной спектрофотометрии отдельных проб. Величина растворимости рассчитывалась как среднее значение из трех опытов при $T = \text{const}$ в условиях гетерогенного равновесия.

Экспериментальные значения растворимости Fe₂O₃ в щелочных и щелочно-солевых расплавах представлены в табл. 1.

Температурная зависимость растворимости представлена уравнением $\ln C = A - B/T$, где C — концентрация оксида железа (III) в насыщенном расплаве-растворе, мол. дол.; A , B — постоянные в температурном интервале 673—873 К. Методом наименьших квадратов ($P = 0.95$) экспериментальные данные растворимости Fe₂O₃ в распла-

вах щелочей аппроксимированы в уравнения:

$$\ln C = 2.66 - 6805/T, \text{ в расплаве NaOH};$$

$$\ln C = 0.83 - 4787/T, \text{ в расплаве KOH};$$

$$\ln C = 7.08 - 9530/T, \text{ в расплаве NaOH-KOH}.$$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что растворимость оксида железа (III) в щелочных расплавах зависит от температуры и природы растворителя. С повышением температуры растворимость нелинейно увеличивается. Установлено увеличение растворимости Fe₂O₃ в ряду расплавов NaOH, KOH, NaOH·KOH. Более высокая растворимость оксидов металлов в щелочной эвтектике показана и в других работах [4, 7].

Содержание солей NaCl, KCl (10 % мол.) в щелочном расплаве снижает растворимость Fe₂O₃. Эта закономерность отмечена в ряде других работ и объясняется снижением реакцион-

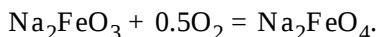
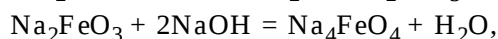
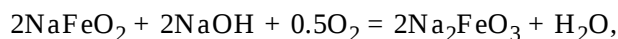
Т а б л и ц а 1

Растворимость оксида железа (III) в щелочных и щелочно-солевых расплавах

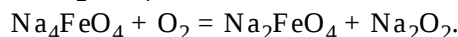
Расплав	Растворимость Fe ₂ O ₃ , ·10 ³ мол. дол. при T , К				
	673	723	773	823	873
NaOH	0.3	1.1	2.2	2.9	3.6
KOH	—	2.5	4.6	7.2	9.0
NaOH—KOH	0.3	2.7	5.5	8.3	11.5
NaOH—NaCl	0.2	0.6	1.0	1.2	1.5
NaOH—KCl	0.2	0.7	1.2	1.5	1.7
NaOH—NaNO ₃	0.5	1.5	2.6	2.9	3.4

ной активности щелочи за счет разбавления химически индифферентным компонентом [5, 7]. Добавка NaNO_3 (10 % мол.) действует иначе, заметно увеличивая растворимость Fe_2O_3 в интервале 673—773 К, что позволяет предположить активное участие NaNO_3 в химическом механизме растворения оксида.

Химическое взаимодействие оксидов железа с гидроксидом натрия идет с образованием феррита натрия, который превращается в ферраты Na_2FeO_4 и Na_4FeO_4 [8, 9], о чем также свидетельствует термодинамический анализ, выполненный в работе [10]. Термодинамически устойчивыми продуктами взаимодействия FeO и Fe_2O_3 с гидроксидом натрия при участии кислорода должны быть Na_2FeO_4 и Na_4FeO_4 . При образовании в расплаве NaFeO_2 и Na_2FeO_3 взаимодействие в присутствии кислорода продолжается до получения Na_2FeO_4 и Na_4FeO_4 :



При температурах до 650 К Na_4FeO_4 окисляется до Na_2FeO_4 :



В интервале температур 620—720 К происходит переход Na_2FeO_4 в Na_4FeO_4 , который устойчив в присутствии NaOH до 1370 К [9].

Таким образом, учитывая химическое взаимодействие, можно утверждать, что равновесными продуктами в гетерогенной системе гидроксид натрия—оксиды железа будут ферраты, а при относительно низких температурах — феррат (VI) натрия. Поэтому оценку растворимости Fe_2O_3 в щелочных расплавах необходимо давать с учетом растворимости конечных продуктов взаимодействия в системе $\text{NaOH—Fe}_2\text{O}_3$.

В связи с этим нами проведено исследование растворимости Na_2FeO_4 в расплавах NaOH и щелочно-солевых смесей NaOH—NaCl , NaOH—KCl , NaOH—NaNO_3 при содержании солевого компонента 10 % мол. Методика эксперимента и условия его проведения те же, что и при изучении растворимости Fe_2O_3 . Феррат (VI) натрия получен по методике [9].

Результаты эксперимента приведены в табл. 2. Установлено, что в исследуемом интервале температур растворимость Na_2FeO_4 выше, чем Fe_2O_3 , что можно объяснить различием химического состава систем, образующихся в том и другом случаях. Неравномерная зависимость рас-

Т а б л и ц а 2

Растворимость феррата (VI) натрия в щелочно-солевых расплавах

Расплав	Растворимость Na_2FeO_4 , $\cdot 10^3$ мол.дол. при T , К				
	673	723	773	823	873
NaOH	3.6	4.5	76.9	7.4	7.2
NaOH—NaCl	0.8	1.0	1.6	1.9	2.2
NaOH—KCl	0.9	1.2	1.7	2.2	2.3
NaOH—NaNO_3	1.4	2.2	2.8	3.4	—

творимости Na_2FeO_4 от температуры связана с равновесием $\text{FeO}_4^{4-} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{FeO}_4^{2-} + \text{O}^{2-}$ и влиянием на него температуры. В работе [8] показано, что коррозия Fe_2O_3 в расплаве NaOH под атмосферой кислорода намного выше, чем под атмосферой азота. Отличие обусловлено тем, что под кислородсодержащей атмосферой, кроме феррита натрия, образуются ферраты со степенью окисления железа (+4), (+6). Следовательно, можно утверждать, что феррат (VI) натрия обладает более высокой растворимостью, чем NaFeO_3 , который рассматривается как первичный продукт взаимодействия в системе $\text{NaOH—Fe}_2\text{O}_3$.

Добавки солевых компонентов NaCl , KCl , NaNO_3 заметно снижают растворимость феррата (VI) натрия, однако степень влияния NaNO_3 на равновесное содержание в расплаве ферратов иная по сравнению с хлоридами натрия и калия (табл. 2). Таким образом, равновесная концентрация продуктов взаимодействия Fe_2O_3 со щелочами в расплаве зависит от природы щелочей и солевых добавок.

РЕЗЮМЕ. Методом ізотермічного насичення вивчено розчинність оксиду феруму (III) в лужно-солевих розплавах. Температурну залежність розчинності показано рівнянням $\ln C = A - B/T$. Виявлено вплив на розчинність сольових добавок NaCl , KCl , NaNO_3 . Наведені значення розчинності Na_2FeO_4 в лужно-солевих розплавах.

SUMMARY. The solubility of ferrum (III) oxide in alkali-salt melts has been investigated by the method of isothermal saturation. The dependence of solubility on temperature is illustrated by the equation $\ln C = A - B/T$. We found the influence of salt abolitions NaCl , KCl , NaNO_3 on the solubility. Presented data of solubility Na_2FeO_4 in alkali-salt melts.

1. Зарубицкий О.Г. Очистка металлов в расплавленных щелочах. -М.: Металлургия, 1981.
2. Зарубицкий О.Г., Захарченко Н.Ф., Дмитрук Б.Ф. // Ионные расплавы и твердые электролиты. -1990. -Вып. 5. -С. 16—29.
3. Дмитрук Б.Ф., Зарубицкий О.Г., Бабич Н.Н. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 7. -С. 690—693.
4. Зарубицкий О.Г., Скрипун И.Н. // Там же. -2001. -**67**, № 7. -С. 19—24.
5. Бильченко М.Н., Дмитрук Б.Ф., Зарубицкий О.Г. // Там же. -1997. -**63**, № 8. -С. 85—88.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.
7. Скрипун И.Н., Бильченко М.Н., Зарубицкий О.Г. // Расплавы. -2001. -№ 3. -С. 68—74.
8. Rhamel A., Kruger H. // Werkstoffe und Korrosion. -1967. -**18**, № 3. -S. 193—205.
9. Паюсов С.А., Вильнянский Н.Е. // Журн. неорган. химии. -1966. -**11**, № 6. -С. 1245—1250.
10. Делимарский Ю.К., Дмитрук Б.Ф., Зарубицкий О.Г. // Ионные расплавы. -Киев: Наук. думка, 1976. -Вып. 4. -С. 56—65.

Сумской государственной педагогический университет
им. А.С.Макаренка
Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 30.03.2004

УДК 546.185

В.В. Лісняк, Н.В. Стусь, М.С. Слободяник

ІНТЕРКАЛЯЦІЯ ТАЛІЮ В МОНОФОСФАТНУ ВОЛЬФРАМОВУ БРОНЗУ З ПЕНТАГОНАЛЬНИМИ КАНАЛАМИ $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ *

Досліджено процеси інтеркаляції талію в монофосфатну вольфраміву бронзу $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ при взаємодії з розплавленими солями. Синтезовано монофосфатну вольфраміву бронзу $\text{Tl}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ ($0.6 \leq x \leq 1.53$). Склад кристалів встановлено методом рентгено-спектрального мікроаналізу. За даними рентгенівського фазового аналізу розраховано параметри кристалічної ґратки. Визначено, що температури аномалій опору при 82—174 та 200—278 К залежать від концентрації талію. Валентний стан атомів талію в кристалах монофосфатних вольфрамівих бронз досліджено методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Фосфатні вольфраміві бронзи (ФВБ) містять перовскітоподібні шари з октаєдрів WO_6 , з'єднані прошарками з тетраєдрів PO_4 або дифосфатних груп P_2O_7 [1, 2]. Дві родини монофосфатних вольфрамівих бронз (МФВБ) відрізняються взаємною орієнтацією шарів (паралельна та антипаралельна), а також формою "вікон", що з'єднують великі порожнини, утворені вісімнадцятьма атомами оксигену (гексагональні та пентагональні). Відомі МФВБг (гексагональні) складу $\text{A}_x(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ (А — Na, Pb, K) [1] та МФВБп (пентагональні), більшість з яких мають склад $(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ [2].

Для фосфатних вольфрамівих бронз характерні низьковимірні електричні властивості, електронна нестабільність, хвилі зарядової густини [1—4], тому ці об'єкти інтенсивно досліджуються впродовж останніх двадцяти років за

підтримки європейських та українських науково-дослідних програм, наприклад, Human Capital & Mobility, DMR-03-04003, JNICT-CNRS (STRDAC/CEN/431/92), теми "Оксидні матеріали з особливими електрофізичними властивостями" (0101U002160).

Тривалий час вважалося, що інтеркаляція катіонів у матрицю МФВБп взагалі неможлива, а в присутності додаткових катіонів завжди кристалізуються МФВБг.

Електрофізичні властивості МФВБ залежать від товщини перовскітоподібного шару з октаєдрів [1—3], для МФВБг $\text{A}_x(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ (А — Na, Pb та K) та МФВБп $\text{Na}_{0.1}(\text{WO}_3)_6(\text{PO}_2)_4$ також встановлено залежність властивостей від типу та концентрації позакаркаєсних катіонів [4—6].

Хоча відомості про талійвімісні МФВБ на сьогоднішній день у літературі відсутні, близь-

* Роботу підтримано Фондом фундаментальних досліджень (грант № 0101U002160).

кість радіусів йонів К та Тl свідчить про можливість одержання таких сполук. Мета даної роботи — створення нових талійвмісних представників родини МФВБп та визначення впливу вмісту талію на електропровідність.

Талійвмісні монофосфатні вольфрамові бронзи складу $Tl_x(PO_2)_4(WO_3)_{14}$ одержано шляхом взаємодії монофосфатної вольфрамової бронзи $(PO_2)_4(WO_3)_{14}$ з талійвмісними сольовими розплавами.

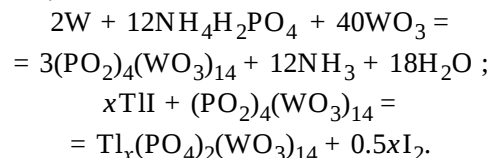
Порожню матрицю $(PO_2)_4(WO_3)_{14}$ синтезували шляхом спікання стехіометричних сумішей компонентів: W(A2, ч.), WO_3 (Реахім, ч.д.а.), $NH_4H_2PO_4$ (Реахім, х.ч.). Порошки вихідних речовин гомогенізували в шаровому млині (контролюючи розмір гранул на лазерному спектрофотометрі SEISHI LMS-30), пресували (прес Dalmeg-7500, навантаження 1 т). Отримані таблетки, загорнуті у вольфрамову фольгу для запобігання взаємодії зразків з матеріалом контейнера високотемпературної вакуумної установки, вакуумували (10^{-3} Па) та 10 днів прожарювали при 1253 ± 3 К. Синтезовані кристали відмивали гарячою (353 К) дистильованою водою. Отримані кристали $P_4W_{14}O_{50}$ перетирали в ступці, тестували методом порошкової рентгенівської дифракції на вміст домішкових фаз та використовували для проведення взаємодії з розплавами солей талію.

Талійвмісні сполуки отримували за наступних умов: час взаємодії з розплавами Тl становив 8—10 г, температура $765—1113 \pm 3$ К. Враховуючи високу реакційну здатність талію, синтези проводили у вакуумованих кварцевих ампулах (вигнуті S-подібні ампули). Використання градієнту температур дозволяло вирощувати невеликі пластинчаті кристали на границі між гарячою та холодною зонами ампули за методом хімічних транспортних реакцій, запропонованим раніше в роботі [7].

Склад отриманих кристалів визначали, використовуючи електронний мікроскоп фірми Jeol, на базі якого змонтовано рентгеноспектральний мікроаналізатор, що працює на основі методу енергетичних дисперсій (EDX) та мікроелектрон-дифракційна камера (SAED); фазовий склад кристалів встановлено методом рентгенівської порошкової дифрактометрії (Дрон-2,

CuK_{α}); валентний стан талію в сполуках визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на приладі марки ESCA-LAB5.

Одержання МФВБп та процес інтеркаляції можна схематично представити наступними реакціями:



Згідно з розробленим нами методом отримано ряд сполук, склад та кристалографічні параметри яких наведено в табл. 1. Порожня матриця $(P_4W_{14}O_{50})$ кристалізується в моноклінній сингонії, за даними роботи [8] просторова група $P2_1/n$, площина двійникування [001]. Сполуки, що одержані в результаті взаємодії з талійвмісними розплавами, являють собою обмежений ряд твердих розчинів на базі МФВБп складу $Tl_x(PO_4)_2(WO_3)_{14}$ ($x=0.6—1.53$).

Внаслідок інтеркаляції талію спостерігається збільшення об'єму кристалічної ґратки (табл. 1). В каркасі $(PO_2)_4(WO_3)_{14}$ (рисунок) присутні два типи порожнин — утворені вісімнадцятьма атомами кисню, з'єднані пентагональними вікнами (O_{18}) та перовскітні порожнини (O_{12}), з'єднані тетрагональними вікнами. Всі проведені на сьогодні рентгеноструктурні дослідження МФВБ свідчать про те, що одно- чи двовалентні йони займають позиції в значно більших порожнинах (O_{18}), в той час як позиції в порожнинах (O_{12}) залишаються вільними. Враховуючи схожість кар-

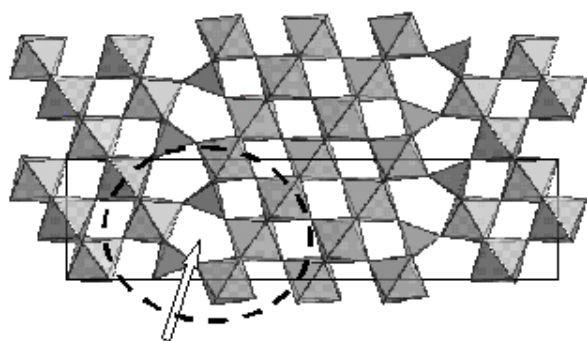
Т а б л и ц я 1

Склад, рентгенографічні параметри та температури максимумів аномалій опору для ряду твердих розчинів $Tl_x(PO_2)_4(WO_3)_{14}$

Вміст талію, x	Кристалοграфічні параметри					T _{II} , К	
	a	b	c	β, град.	V, Å ³		
	Å					T _{II1}	T _{II2}
0.0	5.292(3)	6.561(1)	26.652(3)	90.19(1)	925.29	60(±1)*	188(±1)*
0.63(2)	5.31(4)	6.668(1)	26.92(7)	97.68(8)	944.78	82(±1)	200(±1)
0.85(1)	5.32(2)	6.668(4)	26.89(2)	97.75(7)	945.17	102(±1)	217(±1)
1.02(5)	10.65(4)	6.668(5)	26.95(7)	97.80(5)	948.06	120(±1)	236(±3)
1.53(7)	5.32(2)	6.668(2)	27.09(5)	97.82(8)	952.05	174(±1)	278(±2)

* Дані роботи [8].

* Дані роботи [8].



Кристаллографічна проекція $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ на площину $[100]$, тетраедри — PO_4 , октаедри — WO_6 -групи; пунктиром відмічено порожнину O_{18} , стрілкою — пентагональний канал.

касів МФВБ та розміри йонів талію, слід очікувати заповнення ним порожнин O_{18} у МФВБп.

Інтеркаляція талію в матрицю $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ супроводжується зниженням середнього ступеня окиснення вольфраму в перовскітоподібних шарах та виділенням йоду, який може взаємодіяти з розплавом, окиснюючи йони Tl^+ до Tl^{+3} . За даними РФЕ-спектроскопії в сполуках ряду $\text{Tl}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ атоми талію знаходяться у валентних станах Tl^+ та Tl^{+3} (табл. 2). Тестування зразків цим методом не виявило смуг, притаманних Tl^+ : $\Delta E(\text{Tl}4f_{7/2}) = 118.7 \text{ eV}$ та $\Delta E(\text{Tl}4d_{5/2}) = 385.6 \text{ eV}$ [9, 10].

Як відомо [9], інтенсивність характеристичних смуг у РФЕ-спектрі пропорційна концентрації, тому, використовуючи класичне рівняння, яке зв'язує інтенсивність характеристичної смуги в РФЕ-спектрі з концентрацією елементу в приповерхневому ($20 \text{ \AA}$) шарі кристалу: $I_1/I_2 = (c_1/c_2)^{1/2}$, нами проаналізовано співвідношен-

Т а б л и ц я 2

Енергія РФЕ-переходів $\text{Tl } 4f_{7/2}$ та $\text{Tl } 4d_{5/2}$ (eV) для стандартів та представників ряду $\text{Tl}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$

Склад сполуки	$\text{Tl } 4f_{7/2}$	$\text{Tl } 4d_{5/2}$
Tl_2O	118.2	385.3
Tl_2O_3 [11]	117.7	384.9
$\text{Tl}_{1.53}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	117.6; 118.2	384.8; 385.0
$\text{Tl}_{1.02}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	117.6; 118.0	384.6; 385.1
$\text{Tl}_{0.85}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	117.6; 118.0	384.7; 385.2
$\text{Tl}_{0.63}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	117.6; 118.0	384.7; 385.2

Т а б л и ц я 3

Відносний вміст талію (III) в твердих розчинах $\text{Tl}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$

x	Вміст Tl (III) , % *
1.53	7
1.02	12
0.85	16
0.63	20

* Від загального вмісту талію (x).

ня Tl^+ та Tl^{+3} в отриманих сполуках. Встановлено, що вміст талію (+3) в досліджених твердих розчинах є незначним (табл. 3).

Для всіх досліджених зразків зареєстровано по дві аномалії на кривих температурної залежності питомого опору. Зростання вмісту талію в МФВБ супроводжується монотонним зростанням температур аномалій опору (табл. 1), на відміну від одержаної для $\text{K}_x(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ залежності з максимумом при $x=1.3$ [4].

Таким чином, нами вперше одержані талій-вмісні представники ряду МФВБп. Методом РФЕ-спектроскопії досліджено фотоелектронні переходи $\text{Tl } 4f_{7/2}$ та $\text{Tl } 4d_{5/2}$, встановлено, що синтезовані МФВБп містять переважно Tl (I) , вміст Tl (III) досягає 20 % від загального вмісту талію. Подальше вивчення впливу модифікування талієм на електрофізичні властивості фосфатних вольфрамових бронз є перспективним напрямком керованого створення матеріалів з особливими електрофізичними властивостями.

Автори вдячні співробітникам ІНМ НАНУ (Київ) та університету Тюбінген (Германія) за можливість використання устаткування зазначених інституцій для виконання даної роботи.

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы интеркаляции таллия в монофосфатную вольфрамовую бронзу $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ при взаимодействии с расплавленными солями. Получены монофосфатные вольфрамовые бронзы состава $\text{Tl}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ ($0.6 \leq x \leq 1.53$). Состав кристаллов определен методом рентгено-спектрального микроанализа. По данным рентгеновского фазового анализа рассчитаны параметры кристаллической решетки. Определено, что температуры аномалий проводимости при 82—174 и 200—278 К зависят от концентрации таллия. Валентное состояние атомов таллия в кристаллах монофосфатных вольфрамовых бронз исследовано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

SUMMARY. An intercalation of thallium into monophosphate tungsten bronze $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ at interaction with molten salts has been studied. The monophosphate tungsten bronze of composition $\text{Tl}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ ($0.6 \leq x \leq 1.53$) has been synthesised. Composition of the crystals was determined by roentgen-spectral microanalysis. Unit cell lattice parameters were determined basing on powder X-ray diffraction data. It has been determined that temperatures of resistivity anomalies at 82—174 and 200—278 K depend on thallium concentration. The valent states of the thallium atoms in monophosphate tungsten bronzes crystals have been defined using roentgen-photoelectron spectroscopy.

1. Roussel P., Perez O., Labbe Ph. // Acta Crystallographica B. -2001. -57. - P. 603—632.
2. Roussel P., Labbe Ph., Groult D. // Ibid. -2000. -56. -P. 377—390.

3. Ottolenghi A., Pouget J.-P. // J. Phys. (I) France. -1996. -6. -P. 1059—1083.
4. Roussel P., Groult D., Hess C. et al. // J. Phys. Condensed Matter. -1997. -9. -P. 7081—7089.
5. Roussel P., Groult D., Maignan A., Labbe Ph. // Chem. Mater. -1999. -11. -P. 2049—2056.
6. Wang E., Greenblatt M. // J. Solid State Chem. -1989. -81. -P. 173—178.
7. Roussel P., Masset A. C., Domenges B. et al. // Ibid. -1998. -139. -P. 362—372.
8. Gruhn R., Glaum R. // Angew. Chem. Int. Ed. -2000. -112. -P. 706—745.
9. Domenges B., Roussel P., Labbe Ph., Groult D. // J. Solid State Chem. -1996. -127. -P. 302—307.
10. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
11. McGuire G. E., Schweitzer G. K., Carlson T. A. // Inorg. Chem. -1973. -12, № 10. -P. 2450—2453.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 27.02.2004

УДК 546.541.12.017+54.04:681

Д.М. Фрейк, В.М. Бойчук, Л.Й. Межиловська

ЗАРЯДОВИЙ СТАН ГАЛІЮ І МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ PbTe : Ga

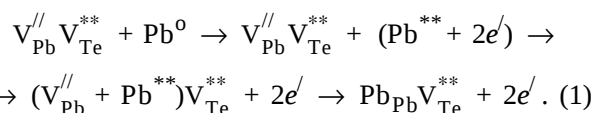
З позиції спонтанної дисоціації домішки галію $2\text{Ga}^{2+} \rightarrow \text{Ga}^{1+} + \text{Ga}^{3+}$ у телуриді свинцю запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння, які описують утворення атомних дефектів. Показано, що на початкових етапах легування реалізується механізм заміщення галієм вакансій свинцю $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{3+}$. Глибоке легування обумовлює утворення міжвузлового галію Ga_i^{3+} у тетрапорожнинах підгратки телуру з наступним утворенням нової фази Ga_2Te_3 . Стабілізація рівня Фермі і, відповідно, концентрації електронів пов'язана з утворенням $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{1+}$ на обидвох етапах легування.

Телурид свинцю є базовим матеріалом для створення термоелектричних перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектру [1, 2]. PbTe кристалізується у ґратці типу NaCl ($a=6.452 \text{ \AA}$) і характеризується наявністю двосторонньої області гомогенності [2]. Аналіз його властивостей, а також розрахунок хвильових функцій валентних електронів дає можливість зробити висновок про переважання йонного хімічного зв'язку в сполуці $(\text{Pb}^{2+}\text{Te}^{2-})$ [3].

Антиструктурою телуриду свинцю є галеніт $V_{\text{Pb}}^{//} V_{\text{Te}}^{**}$, де $V_{\text{Pb}}^{//}$ і V_{Te}^{**} — двократнозаряджені негативна і позитивна вакансії свинцю і телуру, а $^{//}$ і ** — негативний і позитивний заряди

відповідно. Вакансія свинцю $V_{\text{Pb}}^{//}$ є акцепторним центром з надлишком негативного заряду, рівному двом зарядам електрона, а вакансія телуру V_{Te}^{**} — ефективним донорним центром.

В основу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури цих сполук [4]. Кристалоквазі-хімічний запис $n\text{-PbTe}$ (надстехіометрія свинцю) буде наступним:

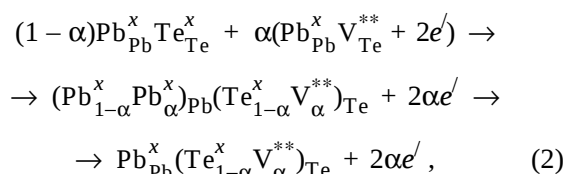


Тут 0 — нульовий заряд, Pb_{Pb} — свинець у вузлі

© Д.М. Фрейк, В.М. Бойчук, Л.Й. Межиловська, 2005

кристалічної ґратки, Pb^0 — нейтральний атом свинцю.

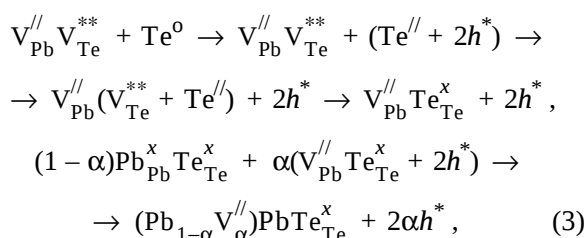
Суперпозиція кластера (1) із квазіхімічною формулою основної матриці $Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x$ описується згідно з рівнянням:



де α — мольні долі легуючої компоненти, x — нейтральний стан атома.

Згідно з (2) стає очевидним, що надлишок свинцю призводить до утворення додаткових вакансій телуру ($(V_{\alpha}^{**})_{Te}$) і збільшується концентрація вільних електронів ($2\alpha e'$), які й спричиняють n -тип провідності матеріалу [2].

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного p -PbTe (надлишок телуру в границях області гомогенності) описується такими представленнями:



тут Te_{Te}^x — телур у вузлах кристалічної ґратки; h^* — концентрація дірок.

Діркова провідність телуриду свинцю пов'язана із вакансіями у катіонній підґратці $(V_{\alpha}^{//})_{Pb}$ та зростанням вільних дірок.

Легування PbTe відкриває нові можливості не тільки для модифікування концентрації носіїв заряду, але і для спостереження ефектів, що пов'язані із утворенням глибоких рівнів як на фоні дозволених енергій, так і всередині забороненої зони [4, 5]. Не дивлячись на достатньо детальні дослідження процесів легування телуриду свинцю галієм [6—14], результати яких послідовно відображаються в ряді оглядів [3, 5], кристалохімічні аспекти цієї проблеми залишаються поза увагою. Так, зокрема, нерозв'язаною є задача про природу дефектів та можливе розташування їх у кристалічній ґратці основної матриці.

Мета даної роботи — аналіз дефектної підсистеми з позицій кристалоквазіхімії та розгляд фізико-хімічних властивостей кристалів PbTe : Ga.

При легуванні елементами III групи періодичної таблиці (In, Ga, Tl) у телуриді свинцю має місце утворення глибоких рівнів і стабілізація рівня Фермі [5]. Для всіх перерахованих елементів спостерігається насичення на залежностях $n, p (N_i)$, тобто ефект хімічної стабілізації положення рівня Фермі. На залежностях $n, p (N_{Ga})$ для PbTe : Ga виявлено як мінімум дві ділянки насичення. Перша ділянка спостерігається відразу після інверсії типу провідності з p на n . Вона відповідає концентрації електронів, близької до власних значень ($n < 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при температурі $T = 77 \text{ K}$), і високим опорам зразків. Концентрації N_{Ga} у зразках, що відповідають цій ділянці насичення, залежать від методу синтезу і за різними даними змінюються в межах від 10^{19} до 10^{20} см^{-3} (від 0.66 до 6.6 % ат.). Друга ділянка насичення спостерігається при більш високих концентраціях галію: $N_{Ga} > 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (більше 6.6 % ат.). Їй відповідає концентрація електронів $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. У металокерамічних зразках була виявлена стабілізація концентрації електронів на рівні $n = 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при концентрації $n = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ga} = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (33 % ат.) [5]. Однак у літературі відзначено [3, 5], що в умовах стабілізації концентрації електронів у n -PbTe(Ga) дотримується умова $n < N_{Ga}$.

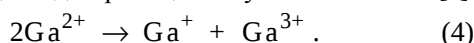
Вперше ідея про перемінну валентність домішок третьої групи Періодичної системи елементів описана в огляді [3]. Коротко суть ідеї полягає в наступному. Зовнішня оболонка атомів елементів III групи має конфігурацію $s^2 p^1$ (табл. 1). Однак у сполуках ці елементи можуть виявляти валентність від 1 до 3, тобто у зв'язок може вступити або один електрон з p -стану (конфігурація $s^2 p^1$, валентність +1), або два (конфігурація $s^1 p^2$, валентність +2), або всі три (конфі-

Т а б л и ц я 1

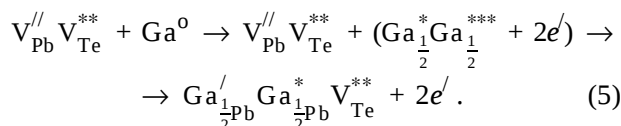
Електронна структура та радіуси Pb, Te і Ga [8]

Структура	$r, \text{Å}$		
	Pb $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	Ga $3d^{10}4s^24p^1$	Te $4d^{10}5s^25p^4$
Атомна	1.81	1.30	1.42
Ковалентна	1.47	1.26	1.36
Йонна	1.26 (2+)	0.62 (3+)	2.11 (2-)
Октаедрична	1.62	1.16	1.64
Тетраедрична	1.46	—	1.34

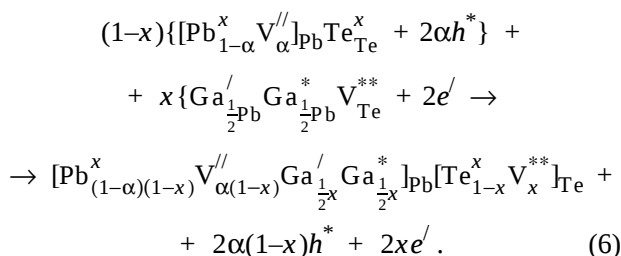
гурація $s^0 p^3$, валентність +3), причому найбільш нестійкими є сполуки з атомом III групи, що знаходиться в двовалентному стані. Це зрозуміло, оскільки в s -оболонці залишається один неспарений (парамагнітний) електрон. Тобто галій у PbTe може знаходитися у трьох зарядових станах Ga^{1+} , Ga^{2+} і Ga^{3+} . При цьому якщо Ga^{2+} буде нейтральним дефектом ($Ga^{+2} \rightarrow D^0$) у відношенні до катіонної підгратки Pb^{2+} у PbTe, то два інші — зарядженими ($Ga^{+1} \rightarrow D^-$ — акцептор; $Ga^{+3} \rightarrow D^+$ — донор). Спонтанна дисоціація відповідає реакції типу $D^0 \rightarrow D^- + D^+$ [3]:



З урахуванням спонтанної дисоціації галію, згідно з (4), процеси легування PbTe можна описати кристалоквазіхімічними рівняннями. Так, для механізму заповнення галієм вакансій свинцю легуючий кластер буде мати вигляд:

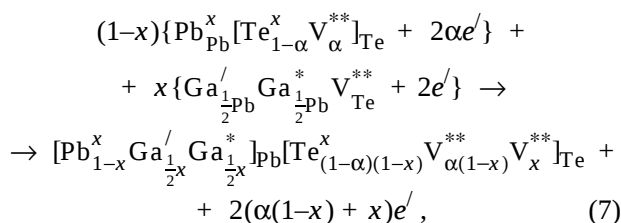


Тоді кристалоквазіхімічне рівняння для легування галієм кристалів p -PbTe згідно з (3) і (5) запишеться як:



Тут має місце заміщення вакансій свинцю галієм, збільшення кількості вакансій телуру і, як наслідок, зменшення концентрації дірок і зростання концентрації електронів.

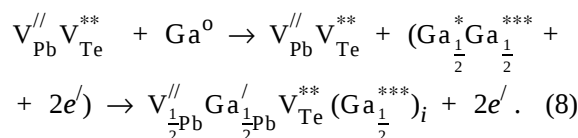
Для n -PbTe згідно з (2) і (5) отримаємо:



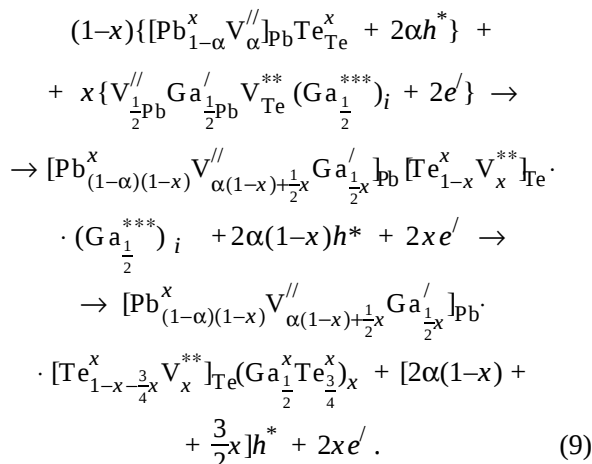
при цьому галій добудовує підгратку свинцю із донорним ефектом.

Крім описаних механізмів, розглянемо також вкорінення галію Ga^{3+} у тетрапорожнини

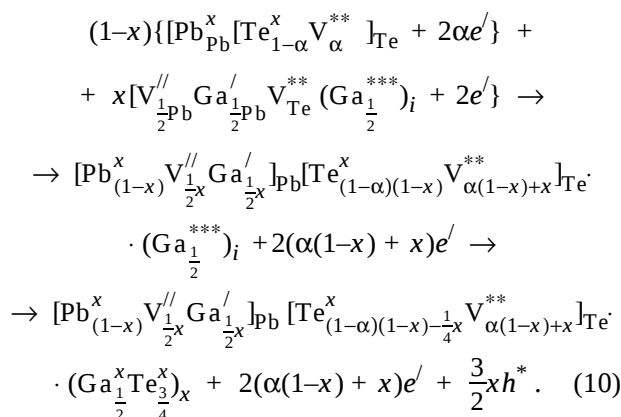
оточення телуру кристалічної ґратки PbTe. Легуючий кластер буде мати вигляд:



Для p -типу PbTe цей механізм опишеться наступним рівнянням:



Для n -типу телуриду свинцю будемо мати:



З рівнянь (9) і (10) видно, що як для діркового, так і для електронного PbTe при вкоріненні галію у тетраедричні порожнини оточення телуру проявляється його донорна дія, тобто відбувається зростання вільних електронів ($2xe'$), а при утворенні окремої фази Ga_2Te_3 — стабілізація концентрації електронів за рахунок утворення додаткових вільних дірок ($\frac{3}{2}xh^*$). Експериментально встановлене зменшення параметра ґратки із збільшенням вмісту Ga [12], співставлення йонних радіусів свинцю і галію (табл. 1) і радіусів октаедричних і тетраедричних порожнин в оточенні телуру (табл. 2), а та-

Т а б л и ц я 2

Радіуси тетраедричних ($r_{\text{ТП}}$) і октаедричних ($r_{\text{ОП}}$) порожнин для щільних упаковок елементів Pb і Te в різному стані для структури PbTe

Елементи (стан)	$r_{\text{ТП}}, \text{\AA}$	$r_{\text{ОП}}, \text{\AA}$
Te (ат.)	1.37	1.81
Te (ков.)	1.43	1.87
Te (2-) (йон.)	0.68	1.12
Pb (ат.)	0.98	1.42
Pb (ков.)	1.32	1.76
Pb (+2) (йон.)	1.53	1.97

кож зростання концентрації електронів на початкових етапах легування [5] вказують на переважання механізму заповнення галієм вакансій свинцю для p -PbTe (6) або побудови катіонної підгратки — n -PbTe (7). При цьому переважають роль відіграють йони $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{3+}$, які при "низьких" значеннях рівня Фермі (слабке легування) дають у p -зону три електрони (стан s^0p^3), тоді як свинець — два. Іншими словами, у цьому випадку галій поводить як однозарядний донор $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{3+}$.

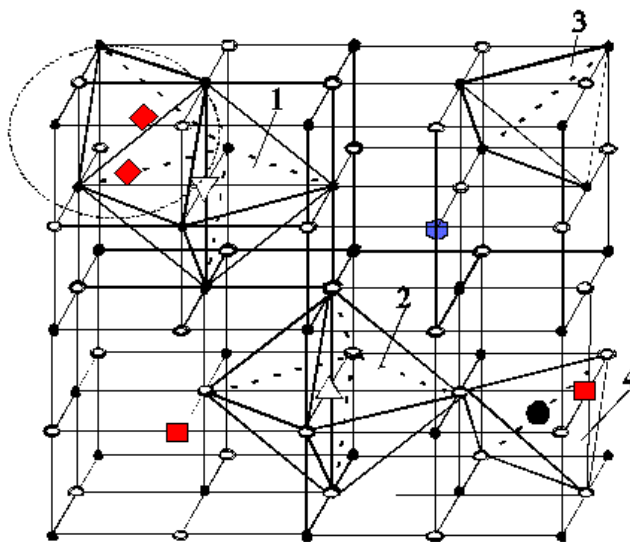
При зміні концентрації легуючої домішки буде змінюватися і механізм входження галію у твердому розчині Pb—Ga—Te. Так, із збільшенням числа донорів $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{3+}$ буде рости і рівень Фермі, що зробить перехід домішки в тривалентний стан не вигідним [7]. Частина електронів повинна залишитися на s -оболонці домішки, а в такій конфігурації в зонах буде присутній лише один p -електрон (стан s^2p^1). Таким чином, при досягненні деякого критичного значення рівня Фермі донорна дія буде компенсуватися однозарядними акцепторами Ga_{Pb}^+ . Це явище приводить до стабілізації (піннінгу) рівня Фермі при збільшенні концентрації домішки галію.

Важливо відмітити, що реально процес переходу донора в акцептор повинен обов'язково йти через проміжний стан, оскільки в природі немає полів, що дозволяють робити відразу двоелектронні переходи. Таким проміжним станом є двовалентний стан домішки галію (s^1p^2), що може реалізуватися тільки як збуджений. З цієї причини в системі виникає потенціальний бар'єр, що при досить низьких температурах приводить до явища довгочасових релаксацій нерівноважних носіїв [7].

Наступне зростання концентрації елект-

ронів при подальшому легуванні галієм [5] можна пояснити механізмами, описаними рівняннями (8), (9), (10). Тут має місце часткове заміщення галієм свинцю Ga_{Pb}^+ , а також вкорінення галію Ga_i^{3+} у тетраедричні порожнини оточення телуру, які незайняті. Донорним центром буде вкорінений галій ($\text{Ga}_{1/2x}^{***}$), оскільки його валентні електрони вільні, так як не утворюють хімічних зв'язків з Te. З метою усунення механічних напружень кристалічної ґратки міжвузловий галій буде намагатися утворити окремий комплекс з виділенням нової фази, найімовірніше Ga_2Te_3 [13], згідно з рівняннями (9), (10). Це буде причиною спостережуваного на експерименті другого плато на залежності концентрації носіїв заряду від вмісту галію [5]. Тут необхідно зауважити, що нова фаза скупчується на міжзернових границях, тобто буде створювати певний енергетичний бар'єр для носіїв заряду, що і обумовлює спостережувані на експерименті [3] активаційний механізм провідності і суттєве зменшення рухливості носіїв заряду.

Зауважимо, що при виділенні фази Ga_2Te_3 утворюється надлишок свинцю, який буде та-



Кристалічна модель атомної дефектної підсистеми PbTe—Ga: ● — катіони $\text{Pb}_{\text{Pb}}^{2+}$; ○ — аніони $\text{Te}_{\text{Te}}^{2-}$; октаедричні порожнини в оточенні Pb (1), Te (2); тетраедричні порожнини в оточенні Pb (3), Te (4); Δ — вакансія свинцю V_{Pb}'' , центр октаедричної порожнини в оточенні телуру; ▽ — вакансія телуру V_{Te}'' , центр октаедричної порожнини в оточенні свинцю; ■ — Ga_{Pb}^+ ; ● — $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{2+}$; ◆ — Ga_i^{3+} ; ● — вкорінений свинець Pb_i^{4+} ; ○ — фаза Ga_2Te_3 .

кож стимулювати перехід Ga_i^{3+} у $\text{Ga}_{\text{pb}}^{1+}$ [13], що сприятиме стабілізації концентрації електронів.

У кінцевому результаті атомна дефектна підсистема кристалів PbTe:Ga може бути представлена схемою, зображеною на рисунку.

РЕЗЮМЕ. С позиции спонтанной диссоциации примеси галлия $2\text{Ga}^{2+} \rightarrow \text{Ga}^{1+} + \text{Ga}^{3+}$ в теллуриде свинца предложены кристаллоквазихимические уравнения, описывающие образование атомных дефектов. Показано, что на начальных этапах легирования реализуется механизм замещения галлием вакансий свинца $\text{Ga}_{\text{pb}}^{3+}$. Глубокое легирование обуславливает образование межузлового галлия Ga_i^{3+} в тетрапостях подрешетки теллура с последующим образованием новой фазы Ga_2Te_3 . Стабилизация уровня Ферми и, соответственно, концентрации электронов связана с образованием $\text{Ga}_{\text{pb}}^{1+}$ на двух этапах легирования.

SUMMARY. The crystal-quasichemical equation, that describe the formation of atomic defects from position of spontaneous dissociation of admixture of gallium $2\text{Ga}^{2+} \rightarrow \text{Ga}^{1+} + \text{Ga}^{3+}$ at the lead tellurides are offered. It is shown, that on the initial stages of alloying the substitution mechanism by gallium of vacancies of the lead $\text{Ga}_{\text{pb}}^{3+}$ will be realized. The deep alloying stipulates formation of interlattice of gallium Ga_i^{3+} in tetraspaces sublattice of tellurium with a next formation of a new phase Ga_2Te_3 . The stabilization of Fermi level and, accordingly, the concentration of electrons was related with $\text{Ga}_{\text{pb}}^{1+}$ formation on the both stages of alloying.

Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника,
Івано-Франківськ

Надійшла 03.03.2004

УДК 544.18.143

В.В. Соловійов, Л.О. Черненко

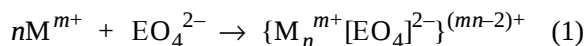
ВПЛИВ КАТІОННОГО ОТОЧЕННЯ НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ ЕАЧ У РОЗПЛАВАХ, ЩО МІСТЯТЬ ВОЛЬФРАМАТИ

На основі результатів порівняльного аналізу неемпіричних розрахунків енергій НВМО і активаційних бар'єрів відновлення "ізолюваного" аніона WO_4^{2-} і його катіонізованих форм встановлено, що вплив катіонного оточення на елементарний акт переносу заряду приводить до активації вольфрамат-іона у приелектродному шарі в реакціях електровідновлення.

В роботі [1] на основі результатів електрохімічних досліджень оксіаніонів вольфраму та молибдену на фоні хлоридних розплавів з катіонами різного питомого заряду був запропонований феноменологічний механізм утворення

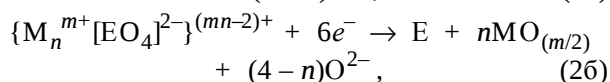
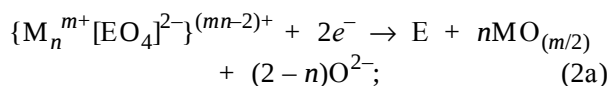
1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. -М.: Наука, 1969.
2. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О. та ін. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. -Івано-Франківськ: Плай, 1999.
3. Дабкин И.А., Мойжес Б.Я. // Физика и техника полупроводников. -1981. -15, № 4. -С. 625—648.
4. Лісняк С.С., Фрейк Д.М., Галушак М.О. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2000. -1, № 1. -С. 131—133.
5. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. // Успехи физ. наук. -2002. -172, № 8. -С. 875—906.
6. Белоконов С.А., Вережагина Л.Н., Иванчик И.И. и др. // Физика и техника полупроводников. -1973. -7, № 5. -С. 928—932.
7. Волков Б.А. // Успехи физ. наук. -2003. -173, № 9. -С. 1013—1015.
8. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Дабкин И.А. и др. // Физика и техника полупроводников. -1977. -11, № 10. -С. 1874—1881.
9. Ерофеев Р.С., Овечкина В.Н. // Неорган. материалы. -1978. -14, № 2. -С. 243—246.
10. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Дедегкаев Т.Т. и др. // Там же. -1980. -16, № 12. -С. 2136—2138.
11. Рогачева Е.И., Ефимова Б.А., Лантев С.А. // Там же. -1983. -19, № 2. -С. 204—206.
12. Лакеев В.М., Тетеркин В.В., Сизов Ф.Ф. и др. // Там же. -1984. -20, № 5. -С. 757—759.
13. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Дабкин И.А. и др. // Там же. -1987. -23, № 2. -С. 222—227.
14. Скипетров Е.П. // Физика и техника полупроводников. -1995. -29, № 8. -С. 1416—1423.
15. Семилетов С.А. // Кристаллография. -1976. -21, № 4. -С. 752—758.

електрохімічно активних часток (ЕАЧ) за схемою:



з наступним їх двох- і шестиелектронним відновленням:

© В.В. Соловійов, Л.О. Черненко, 2005



де $E=W, Mo$; $M=Li^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$; n — порядок реакції по катіону; m — заряд катіона.

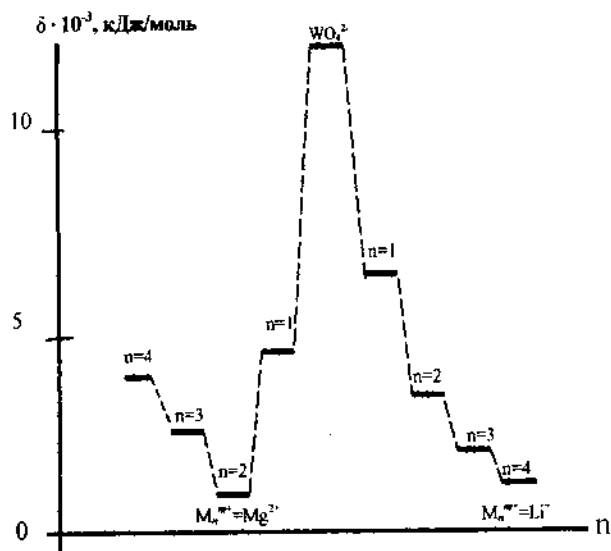
Можливість утворення в об'ємі розплаву ЕАЧ — $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ з широким спектром координаційних чисел ($n=1-6$, $n=1-4$ відповідно для одно- і двозарядних катіонів) була показана в роботах [2, 3] на основі аналізу результатів квантово-хімічних розрахунків взаємодій катіонів Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} з аніоном WO_4^{2-} . Оскільки вплив катіонів може проявлятися, з нашої точки зору, не тільки в утворенні ЕАЧ вказаного виду, а й впливати на їх реакційну здатність, доцільно дати квантово-хімічну оцінку впливу катіонного оточення на зміну реакційної здатності ЕАЧ.

Неемпіричні розрахунки проводилися за програмою GAMESS методом Хартрі-Фока у валентно-розщепленому базисі з частковим урахуванням енергії кореляції (MP-2). Методика розрахунків та вибір катіонів найбільш ефектвної дії обґрунтовані в роботах [2, 3].

Як показав аналіз розрахованих характеристик "ізолюваного" WO_4^{2-} і його катіонізованих форм (таблиця), катіон-аніонна взаємодія приводить до значного зниження величин енергій (E') нижніх вакантних молекулярних ор-

біталей (НВМО) катіонізованих аніонів порівняно з "ізолюваним" аніоном WO_4^{2-} , більшого, як і передбачалось, у випадку взаємодії вольфрамат-йона з катіонами магнію, у порівнянні з катіонами літію, симбатно збільшенню координаційного числа n . Це свідчить про вплив катіонного складу електроліту на зростання відно-влювальної здатності продуктів реакції катіон-аніонної взаємодії.

Порівняльний аналіз величин активаційних бар'єрів відновлення (δ) (рисунок), розрахова-



Діаграма пониження висоти активаційних бар'єрів WO_4^{2-} і катіонізованих аніонів $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ при шестиелектронному відновленні.

Енергетичні характеристики досліджуваних об'єктів (10^{-3} , кДж/моль)

Система	Характеристика	n				
		0	1	2	3	4
$\{Li_n^+[WO_4]^{2-}\}^{(n-2)+}$	E'	1.031	0.258	0.015	-0.254	-0.505
	$-E_o$	340.853	341.877	342.499	342.824	342.885
	$-E_{6e}$	328.186	336.027	339.824	341.759	341.905
	δ	12.665	5.850	2.675	1.065	0.980
$\{Mg_n^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	E'	1.031	-1.248	-0.914	-1.408	-1.910
	$-E_o$	340.853	343.047	343.723	343.452	342.103
	$-E_{6e}$	328.186	338.267	343.186	341.452	338.667
	δ	12.665	4.780	0.537	2.000	3.436

Примітка. E_o і E_{6e} — повні енергії систем відповідно у початковому стані і у сідловій точці потенціальної поверхні енергії при шестиелектронному відновленні.

них як різниця повної енергії відновленої форми "ізолюваного" аніона (чи його катіонізованих форм) у сідловій точці потенціальної поверхні (E_{6e}), наприклад, при шестиелектронному переносі заряду, і повної енергії системи у початковому стані (E_o) (див. таблицю), вказує на те, що в присутності катіонів у розплаві ймовірність безпосереднього відновлення вольфрамат-йона сумнівна. При цьому ефект зниження величини δ закономірно посилюється як зі збільшенням координаційного числа для катіонів одного сорту, так і з ростом питомого заряду катіона,

набуваючи максимального значення для взаємодії $4\text{Li}^+ \dots [\text{WO}_4]^{2-}$ і $2\text{Mg}^{2+} \dots [\text{WO}_4]^{2-}$ (див. таблицю).

Оскільки у даній роботі не враховувався вплив властивостей міжфазної межі електрод—розплав на процеси електровідновлення ЕАЧ, отримані результати дають можливість лише попередньо припустити, що найбільш оптимальними формами ЕАЧ — катіонізованих аніонів, що утворились у процесі катіон-аніонної взаємодії в об'ємі розплаву і здатні акцептувати електрони в приелектродному шарі, є: $\{\text{Li}_4^+ [\text{WO}_4]^{2-}\}^{(4n-2)+}$ і $\{\text{Mg}_2^{2+} [\text{WO}_4]^{2-}\}^{(2n-2)+}$.

Таким чином, проведений порівняльний аналіз квантово-хімічних розрахунків енергій НВМО і активаційних бар'єрів шестиелектронного відновлення "ізолюваного" вольфрамат-йона і його катіонізованих форм, дозволяють зробити висновок, що вплив катіонного оточення на елементарний акт переносу заряду приводить до активації WO_4^{2-} у приелектродному шарі в реакціях електровідновлення.

РЕЗЮМЕ. По результатам сравнительного анализа неэмпирических расчетов энергий НВМО и активационных барьеров восстановления "изолированного" аниона WO_4^{2-} и его катионизированных форм установлено, что влияние катионного окружения на элементарный акт переноса заряда приводит к активации вольфрамат-иона в приэлектродном слое в реакциях электро-восстановления.

SUMMARY. On the basis of the results of the comparative analysis of the ab initio calculation the energy LUMO and the activation barriers of the restoring of the "isolated" anion WO_4^{2-} and of the it cations form's, is established, that the influence of the cation environment on of the infinitesimal act carry the charge reduces in the activation of the wolfram-at-ion in the at-electrode stratum in the responses of the electrorestoring.

1. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Мальшев В.В. // Успехи химии. -2001. -70, № 2. -С. 182—199.
2. Соловьев В.В., Черненко Л.О. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 12. -С. 84—87.
3. Соловьев В.В., Черненко Л.О. // Там же. -2005. -71, № 4. -С. 91—95.

Полтавський національний технічний університет
ім. Юрія Кондратюка

Надійшла 27.02.2004

УДК 154.121/123

М.А. Зиновик, Е.В. Зиновик

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ Cu—Co—Fe—O

Построена диаграмма фазовых равновесий в системе CuFe_2O_4 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — CoFe_2O_4 на воздухе, а также исследованы зависимость свойств от состава на температурных границах гомогенности шпинельных твердых растворов и кристаллохимические превращения при их восстановлении. Получено аналитическое выражение связи равновесного давления кислорода P_{O_2} над растворами с составом и температурой.

Твердые растворы $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_x$, $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_x$, $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x-x_2}$ используют при изготовлении термостабильных материалов для радиоэлектроники [1], поэтому необходимо знание их условий получения и основных свойств. С другой стороны, при комплексной переработке полиминерального сырья для более полного извлечения металлов требуются сведения об условиях разложения твердых растворов. Получение такой информации — цель настоящей работы.

Образцы готовили по керамической технологии [2]. Исходными материалами служили ок-

сиды: Fe_2O_3 , CuO и CoO квалификации ч.д.а. Методы определения магнитного момента n при ОК и точки Кюри T_K не отличались от использованных в работах [3, 4]. Фазовый анализ проводили на аппарате ДРОН-3 в CrK_α -излучении. Термогравиметрический анализ описан нами в работе [5]. Восстановление порошкообразных образцов осуществляли влажным водородом в циркуляционной вакуумной установке; P_{O_2} измеряли методом э.д.с. [6].

На рис. 1. приведена диаграмма фазового равновесия в системе CuFe_2O_4 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ —

© М.А. Зиновик, Е.В. Зиновик, 2005

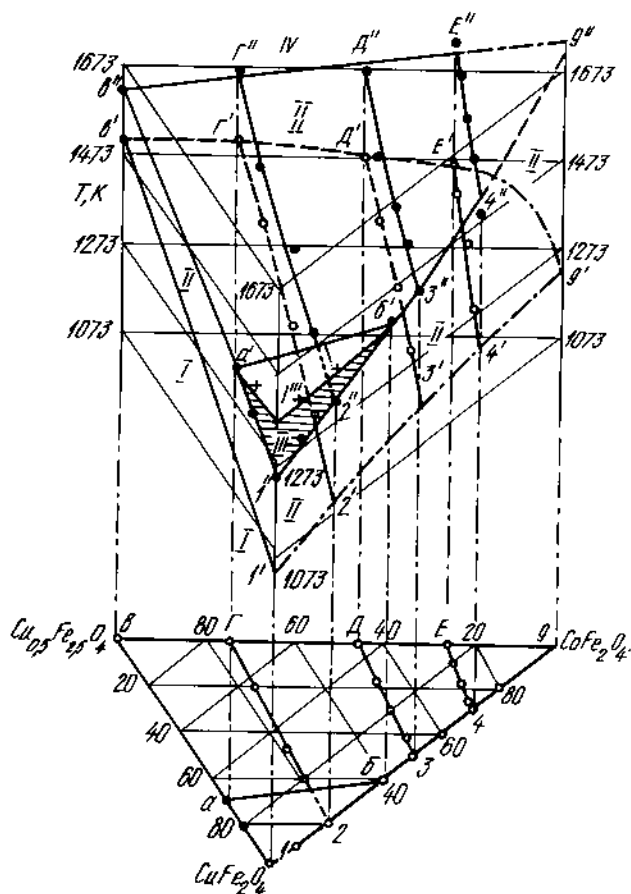


Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия в атмосфере воздуха в системе CuFe_2O_4 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — CoFe_2O_4 : I — шпинель + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; II — шпинель (светлые кружки — низкотемпературная, темные — высокотемпературная границы области гомогенности); III — шпинель + CuFeO_2 ; IV — шпинель + Cu_2O .

CoFe_2O_4 . В основании ее расположен концентрационный треугольник шпинельных твердых растворов; исследованные составы отмечены точками. Фазовые поля указаны под диаграммой. Данные по системе CuFe_2O_4 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ взяты из работы [2].

Высокотемпературную границу области гомогенности находили по методу, описанному в работах [5—7]. Кривые изменения массы при диссоциации исходных растворов (рис. 1, точки 2—4) представлены на рис. 2. Дефектное состояние растворов 2—4 на высокотемпературной границе гомогенности (рис. 2, точки II, K, M), найденное из потери массы образцов, хорошо согласуется с рассчитанным по правилу аддитивности, исходя из составов: $\text{CuFe}_2\text{O}_{3.963}$ [5], CoFe_2O_4 [8] и $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ [9]. Учитывая это и

фазовый состав (до 1373 К — шпинель + CuFeO_2 , а выше — шпинель + Cu_2O), кристаллохимические превращения при нагревании растворов 2—4 можно выразить следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} &[(\text{CuFe}_2\text{O}_{3.963})_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}] \rightleftharpoons \\ &= (0.926 - m)/0.926[(\text{CuFe}_2\text{O}_{3.963})_{x_1} \cdot \\ &\cdot (\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x_1-x_2}] + \\ &+ 1.5m/0.926\text{CuFeO}_2 + 0.5m\text{O}_2, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\text{где } x_1 = \frac{0.926x - 2m}{0.926 - m}; \quad x_2 = \frac{m}{0.926 - m};$$

$$\begin{aligned} &(\text{CuFe}_2\text{O}_{3.963})_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x} \rightleftharpoons \\ &= (1.1575 - 0.5m)/1.1575[(\text{CuFe}_2\text{O}_{3.963})_{x_1} \cdot \\ &\cdot (\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x_1-x_2}] + \\ &+ 0.75m/1.1575\text{Cu}_2\text{O} + 0.5m\text{O}_2, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{где } x_1 = \frac{1.1575x - 2.5m}{1.1575 - 0.5m}; \quad x_2 = \frac{2m}{1.1575 - 0.5m}.$$

Уравнение (1) справедливо в области составов 1—а—б (рис. 1), которые начинают диссоциировать ниже 1373 К.

Подставляя в уравнения (1), (2) из данных рис. 2 потерю массы образцов в молях (m) при

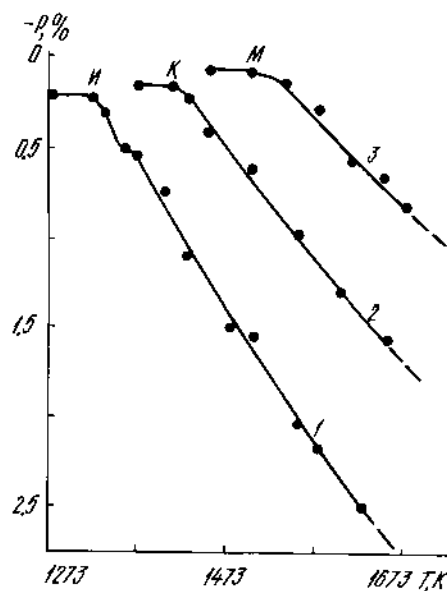


Рис. 2. Изменение массы образцов составов: $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1); $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (2); $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (3) при диссоциации в атмосфере воздуха. Точками отмечены температуры, при которых достигалось равновесие.

различных температурах, получаем зависимость состава шпинельной фазы от температуры (рис. 1, линии 2''-Г'', 3''-Д'', 4''-Е''), то есть высокотемпературную границу гомогенности растворов в сечениях 2-Г, 3-Д, 4-Е. Экстраполируя ее (эксперимент обработан по методу наименьших квадратов) на всю область растворов (рис. 1), получаем зависимость этой границы от состава:

$$\frac{10^4}{T, \text{K}} (\pm 0.1) = 7.97x_1 + 6.25x_2 + 5.8(1 - x_1 - x_2). \quad (3)$$

Точками отмечены границы гомогенности, полученные фазовым анализом закаленных в воде образцов.

Низкотемпературная граница полностью найдена таким способом, так как ввиду неопределенности в содержании кислорода за счет возможности частичного перехода Co^{2+} в Co^{3+} на этой границе термогравиметрический анализ использовался только для ориентировочного определения ее, чтобы сократить объем исследований.

Зависимости параметра кристаллической решетки a , точки Кюри T_K и магнитного момента n при 0 К от состава, построенные по методу наименьших квадратов, описываются уравнениями:

$$(a \pm 0.003), \text{\AA} = 8.389x_1 + 8.414x_2 + 8.397(1 - x_1 - x_2); \quad (4)$$

$$(T_K \pm 5), \text{K} = 688x_1 + 613x_2 + 766(1 - x_1 - x_2); \quad (5)$$

$$(n \pm 0.05), \mu_B = 2.55x_1 + 4.90x_2 + 3.90(1 - x_1 - x_2) \quad (6)$$

для высокотемпературной границы области гомогенности растворов, а для низкотемпературной — уравнениями:

$$a \pm 0.005 = 8.386x_1 + 8.412x_2 + 8.390(1 - x_1 - x_2); \quad (7)$$

$$T_K \pm 10 = 723x_1 + 623x_2 + 788(1 - x_1 - x_2); \quad (8)$$

$$n \pm 0.1 = 1.95x_1 + 4.80x_2 + 3.80(1 - x_1 - x_2). \quad (9)$$

На рис. 3 представлены зависимости равновесного давления кислорода P_{O_2} и параметров кристаллических решеток твердых фаз a от степени восстановления $\eta, \%$ шпинельного твердого раствора $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при 1273 К. За 100 % восстановления принято полное удаление кислорода из раствора.

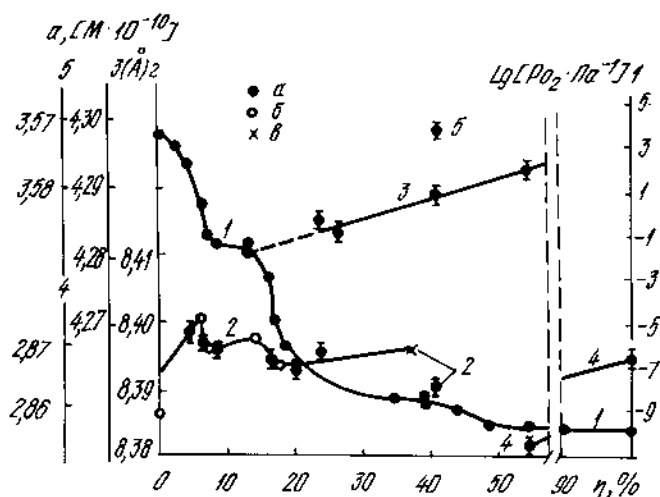
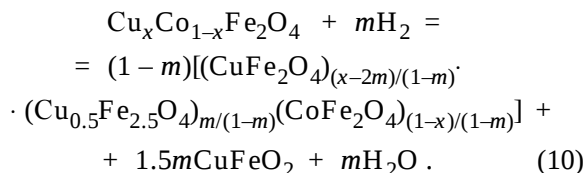


Рис. 3. Изменение равновесного давления кислорода (1), параметров кристаллической решетки шпинельной (2), закисной (3) и металлических — Me_α (4), Me_γ (5) фаз в зависимости от степени восстановления $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при 1273 К; а, б — наши данные (б — синтез на воздухе), в — данные работы [15].

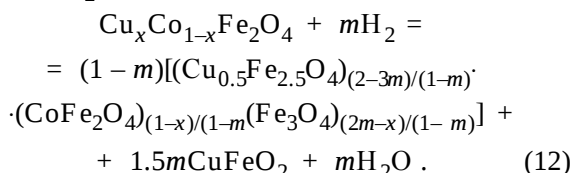
Начало восстановления характеризуется снижением P_{O_2} и ростом a , что вызвано обогащением раствора компонентом $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ за счет восстановления CuFe_2O_4 по уравнению:



Конец этой стадии соответствует полному восстановлению CuFe_2O_4 , то есть завершению перехода Cu^{2+} в Cu^+ . Согласно (10), для состава $x = 0.5$ это произойдет при $m = 0.25$; $\eta = 6.25\%$ ($m = \eta/25$) и составе шпинельной фазы $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{1/3}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{2/3}$ с $a = 8.400 \text{\AA}$, отмеченном на кривой 2 рис. 3. Уравнение (10) описывает также процесс восстановления состава с $x = 1$. Состав шпинельной фазы при восстановлении, а также зависимость $\lg P_{\text{O}_2}$ от состава изменяются по прямым AB и $A'B'$ соответственно для $x = 0.5$ и A_1B_1 , $A'_1B'_1$ для $x = 1$ (рис. 4). Зависимости $\lg P_{\text{O}_2}$ от x в системах $\text{Cu}_{x_1} \cdot \text{Co}_{1-x_1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2} \cdot (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x_2}$ в интервалах $0.2 \leq x_1 \leq 1$ и $0.3 \leq x_2 \leq 1$ также линейны. Тогда изменение $\lg P_{\text{O}_2}$ от состава в этих интервалах значений x_1 и x_2 для растворов $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{x_1} \cdot (\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2} \cdot (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x_1-x_2}$ можно выразить уравнением:

$$\lg[P_{O_2}(\text{Па}^{-1})] \pm 0.2 = 4.6x_1 + 1.8x_2 + 1.8(1 - x_1 - x_2). \quad (11)$$

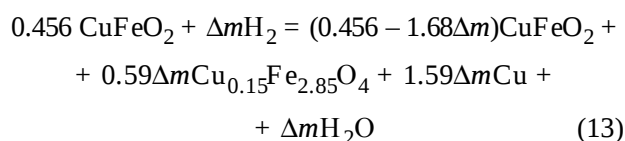
На второй стадии снижение P_{O_2} и a (рис. 3) на основании [10] можно объяснить частичным переходом Fe^{3+} в Fe^{2+} за счет восстановления $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. В результате содержание $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ в растворе уменьшается, а Fe_3O_4 и фазы CuFeO_2 увеличивается согласно уравнению:



Концу второй стадии восстановления состава с $x = 0.5$ ($\eta = 7.6\%$ — остановка в снижении P_{O_2} ; см. рис. 3) отвечает состав шпинельной фазы $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.126}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.719}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.155}$ (рис. 4, точка B), а состава с $x = 1$ — $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ [11] (рис. 4, точка B_1).

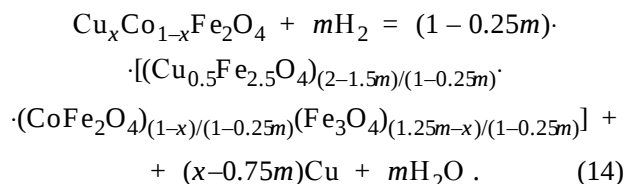
Третья стадия характеризуется восстановлением фазы постоянного состава CuFeO_2 с выделением меди. Поскольку значение P_{O_2} в пределах погрешности измерений постоянно и дис-

социация CuFeO_2 на медь и шпинель состава, отвечающего точке B , невозможна, то изменение шпинельной фазы при восстановлении может происходить только по линии составов с одинаковыми P_{O_2} , равными P_{O_2} над CuFeO_2 (рис. 4 — линия MB_1B_1), которая оказалась близка к прямой MB_1 . Поэтому CuFeO_2 , как указано и в работе [11], восстанавливается до Cu и шпинели $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$. Последняя, растворяясь в шпинельной фазе, изменяет ее состав от B до Γ ($\lg P_{O_2}$ от B' до Γ'). Так, для состава с $x = 0.5$ из уравнения (12) в конце второй стадии количество CuFeO_2 равно 0.456 моль, что при восстановлении согласно уравнению:



даст 0.16 $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$. Растворение последней в шпинели состава B образует в конце стадии ($\Delta m = 0.271$; $m = 0.575$; $\eta = 14.3\%$) шпинельную фазу состава Γ — $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.159}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.584}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.257}$ с $a = 8.397 \text{ \AA}$.

На четвертой стадии наблюдается уменьшение значений P_{O_2} и a , связанное с восстановлением оставшегося в растворе $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$:



Для $x = 0.5$ и 1.0 стадия заканчивается при $\eta = 16.7$ и 33.3 %. Составы шпинельной фазы и $\lg P_{O_2}$ изменяются по прямой ΓD , $\Gamma' D'$ и линиям $B_1 E_1$, $B'_1 E'_1$ соответственно (рис. 4).

На пятой стадии ($16.7 \leq \eta \leq 37.5\%$), кроме шпинельной фазы и меди, оставшихся от предыдущей стадии, появляется закисная фаза $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$, состав которой определяется из концентрационной зависимости $a(y)$, имеющей согласно [12] линейный характер. Для CoO $a = 4.260 \text{ \AA}$ и не изменяется с дефектностью [13]. Процесс восстановления на этой стадии протекает по уравнению:

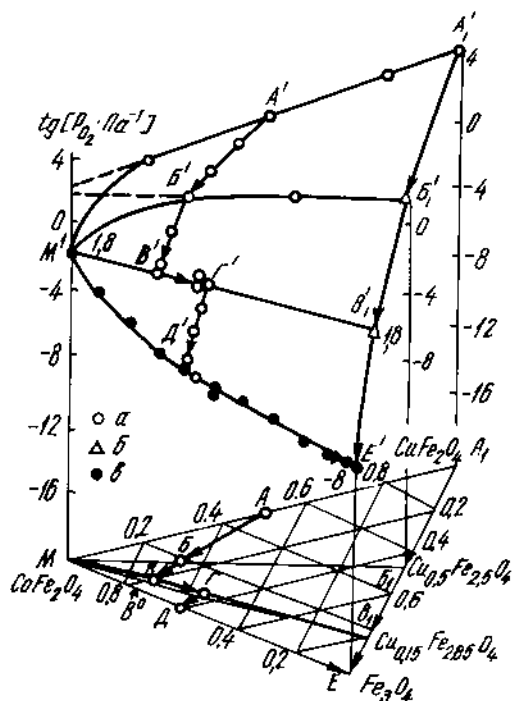
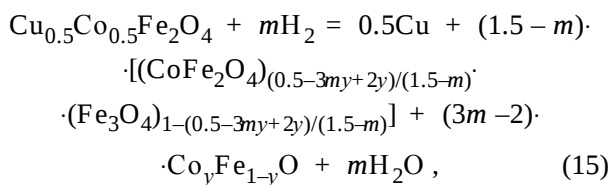


Рис. 4. Зависимость равновесного давления кислорода от состава шпинельной фазы при восстановлении твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1273 K): a — наши данные, b — данные [11], c — [15].

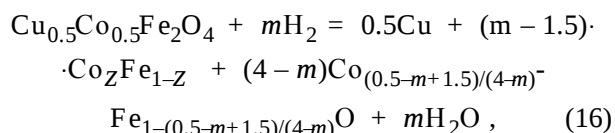
находящемуся в согласии с балансовым уравнением в начальной стадии восстановления CoFe_2O_4 [14]. Состав шпинельной фазы и величина $\lg P_{\text{O}_2}$ изменяются по линиям DE и $D'E'$; в конце стадии он отвечает Fe_3O_4 с $a = 8.396 \text{ \AA}$ [15].

Согласно уравнению (15) стадия заканчивается исчезновением шпинельной фазы и образованием раствора $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}$ с $a = 4.287 \text{ \AA}$, найденным из прямой 3 рис. 3 при $\eta = 37.5 \%$. Из этих данных был вычислен параметр решетки $\text{FeO}_{1-\delta}$, который оказался равным $4.293 \text{ \AA}$, что согласуется с данными работы [16].

Вычисленная по правилу аддитивности зависимости a шпинельной фазы от η (с учетом изменения ее состава от η , см. рис. 4) с использованием значений a на низкоокислородной границе гомогенности для CuFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ [11], CoFe_2O_4 и Fe_3O_4 [15] представлена на рис. 3 ломаной линией 2.

Удовлетворительное согласие этой зависимости с экспериментальными значениями a подтверждает справедливость предложенной схемы восстановления твердых растворов в системе $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

На шестой стадии ($37.5 \leq \eta \leq 100 \%$) в равновесии находятся медь, сплав $\text{Co}_Z\text{Fe}_{1-Z}$ (вначале в виде γ -, а затем α -модификации) и закисная фаза, содержание которой с увеличением η уменьшается до нуля. Исходя из этих данных, процесс восстановления состава $x = 0.5$ на этой стадии можно выразить уравнением:



где Z определяется по зависимости $a(Z)$ [17]. Присутствие шпинельной фазы в продуктах закалки при $\eta = 41 \%$ наряду с закисной и металлическими фазами, наблюдавшееся и в работе [18] при восстановлении кобальтосодержащих феррошпинелей, является следствием эвтектидного распада закисной фазы [19], частично происходящего во время закалки образцов. Появление шпинельной фазы при $\eta = 41 \%$ объясняется тем, что при таких значениях η образуются составы $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ с $y = 0.1-0.2$ (уравнение (16)), которые, согласно [19], отличаются наименьшей стабильностью.

Таким образом, предложенная схема позволяет описать кристаллохимические превращения, происходящие при восстановлении как медного и кобальтового ферритов, так и их

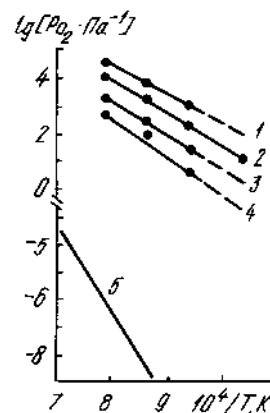


Рис. 5. Температурная зависимость равновесного давления кислорода над твердыми растворами, находящимися в равновесии с CuFe_2O_4 : 1 — CuFe_2O_4 ; 2 — $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 3 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 4 — $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, а также CoFe_2O_4 (5) в равновесии с закисной фазой [15].

твердых растворов.

На рис. 5 представлены результаты исследования зависимостей $\lg P_{\text{O}_2}(1/T)$ над растворами $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Вычисленная по этим зависимостям относительная парциальная энтальпия растворения кислорода ΔH_0 изменяется сравнительно мало — от -90 для CuFe_2O_4 до 105 кДж/моль для $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и в среднем равна $-98 \pm 8 \text{ кДж/моль}$. Исходя из этого значения ΔH_0 , а также с учетом уравнения (11) была найдена следующая зависимость $\lg P_{\text{O}_2}(x, T)$ для $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $1 \geq x \geq 0.2$:

$$\lg[P_{\text{O}_2}(\text{Па}^{-1})] \pm 0.2 = 2.8x_1 + 9.9 - 10290/T. \quad (17)$$

Установленная закономерность позволяет проводить синтез однофазных меднокобальтовых твердых растворов со структурой шпинели по заданной программе.

РЕЗЮМЕ. Побудовано діаграму фазових рівноваг у системі CuFe_2O_4 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — CoFe_2O_4 на повітрі, а також досліджені залежності параметру кристалічної сітки, магнітного моменту і точки Кюрі від складу на температурних межах гомогенності шпинельних твердих розчинів і кристалохімічні перетворення при їх відновленні. Одержано аналітичний вираз зв'язку рівноважного тиску кисню над розчинами зі складом і температурою, що дозволяють проводити їх синтез по заданій програмі.

SUMMARY. Diagram of phase equilibrium in CuFe_2O_4 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — CoFe_2O_4 system on the air has built and dependences of crystal gauze, magnetic moment and curie temperature limits of solid solution homogeneity and

crystal-chemical transformation are investigated. The analytical expression of connection of balanced oxygen pressure over solution with compound and temperature with allow to make synthesis on given program is defined.

1. *А.с. СССР № 756494 / М.А. Зиновик // Открытия. Изобрет.* -1980. -№ 30.
2. *Рабкин Л.И., Саскин С.А., Эпштейн Б.М. Ферриты.* -Л.: Энергия, 1968.
3. *Зиновик М.А., Щепеткин А.А., Чуфаров Г.И. // Журн. неорганич. материалов.* -1971 -7, № 1. -С. 132.
4. *Пухов И.К., Давидович А.Г., Зиновик М.А. // Завод. лаборатория.* -1974. -4. -С. 49.
5. *Зиновик М.А., Давидович А.Г. // Журн. неорганич. химии.* -1981. -26. -№ 6. -С. 1586.
6. *Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Бобов А.П. // Журн. физ. химии.* -1980. -54, № 2. -С. 526.
7. *Зиновик М.А., Липатов П.В., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. // Докл. АН СССР.* -1984. -275, № 2. -С. 397.
8. *Smiltens J. // J. Amer. Chem. Soc.* -1957. -79. -Р. 4881.
9. *Bergstein A. // Mater. Res. Bull.* -1968. -3, № 10. -Р. 787.
10. *Сапожникова Э.Я., Давидович А.Г., Зиновик М.А. и др. // Журн. неорганич. химии.* -1981. -26, № 7. -С. 1751.
11. *Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чеботаев Н.М. и др. // Деп. ВИНТИ,* № 619-69, 1969.
12. *Левин Б.Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ.* -1954. -18. -С. 519.
13. *Carter R.E., Ruchardson F.D. // Trans. Metallurg. Soc. AJME.* -1954. -200. -Р. 1244.
14. *Третьяков Ю.Д., Хомяков А.Г. // Журн. неорганич. химии.* -1963. -8. -С. 2569.
15. *Третьяков Ю.Д. // Термодинамика ферритов.* -Л.: Химия, 1967.
16. *Forster R.K., Welch A.J.E. // Trans. Farad. Soc.* -1956. -52. -Р. 1636.
17. *Ellis W.C., Greiner E.S. // Trans. A.S.M.* -1941. -29. -Р. 415.
18. *Браховецкий Б.Г., Балакирев В.Ф., Попов Г.П. и др. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол.* -1972. -15, № 4. -С. 5666.
19. *Маскутов И.А., Лыкасов А.А. // Изв. вузов. Черн. мет.* -1974. -№ 2. -С. 1820.

Кировоградский национальный технический университет

Поступила 03.04.2003

УДК 541.18.043

В.Н. Кисленко, И.В. Тыпило

ОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КРАХМАЛА

Исследован процесс формирования гидроксидов и оксидов железа в растворе крахмала и сахаров при различных рН среды. Показано, что в растворе крахмала размер дисперсных частиц практически не меняется до рН среды, близкого к 11, а затем снижается, тогда как в растворе сахарозы размер частиц гидроксидов железа увеличивается с возрастанием рН до 8, а затем снижается в результате образования оксидов железа. При взаимодействии крахмала с ионами железа (III) протекает окисление концевых альдегидных групп крахмала и образование комплексов железа с крахмалом. Предложен механизм формирования частиц оксидов железа при изменении рН среды.

Использование магнитных частиц в носителях информации привело к интенсификации исследований в области их получения и изучения процесса образования оксидов металлов [1]. Магнитные свойства частиц зависят от их размеров и условий получения [2, 3]. Для частиц малых размеров магнитный момент доменов пропорционален их размеру [2], а для частиц с количеством атомов металла менее 5 магнитные свойства практически исчезают. Коллоидные частицы магнитных материалов, стабилизированные в жидкой фазе, используют как магнитные жидкости [4]. Для стабилизации частиц оксидов металлов используют стабилизаторы [5] и дифи-

льные полимеры, содержащие как гидрофильные, так и гидрофобные блоки в полимерной цепи [1, 6]. Наиболее распространенным методом получения магнитных коллоидов является химический синтез [1, 7] (подщелачивание растворов солей металлов в присутствии стабилизаторов, растворов полимеров и латексов). Исследование формирования частиц Fe_3O_4 из растворов, содержащих $\text{Fe (III)}-\text{Fe (II)}$ в мольном соотношении, равном 2, показало, что увеличение рН среды приводит к уменьшению размеров магнитных частиц [8]. Следует учитывать, что очень часто протекает окисление ионов железа (II) до ионов железа (III) в процессе

© В.Н. Кисленко, И.В. Тыпило, 2005

синтеза, что снижает качество получаемых магнитных материалов [9]. Однако механизму получения таких материалов уделяется мало внимания и он описан в основном схематически.

Данная работа посвящена исследованию образования частиц Fe_3O_4 в растворе крахмала при различных pH среды.

Для исследований использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, глюкозу, сахарозу марки х.ч. и промышленный картофельный крахмал. Изучение процесса формирования частиц Fe_3O_4 проводили в 10 %-м водном растворе крахмала и сахарозы, предварительно подкисленным ледяной уксусной кислотой до pH 2. Растворы подогревали на водяной бане до температуры 95—97 °С, при этом раствор крахмала разжижался, и затем к ним прибавляли 10 %-й раствор солей железа (III) и железа (II) в мольном соотношении, равном 2, при постоянном перемешивании. Полученную смесь подщелачивали 10 %-м раствором гидроксида натрия. После охлаждения смеси измеряли ее pH на pH-милливольтметре pH-673, разбавляли ее дистиллированной водой и методом светорассеивания [10] измеряли размер дисперсных частиц.

Исследование комплексообразования между ионами железа и гидроксилсодержащим соединением проводили при pH 12. Измеряли оптическую плотность растворов после полного осаждения коллоидных частиц и массу образовавшегося осадка после его фильтрации и многократной промывки дистиллированной водой.

Незначительное увеличение pH раствора

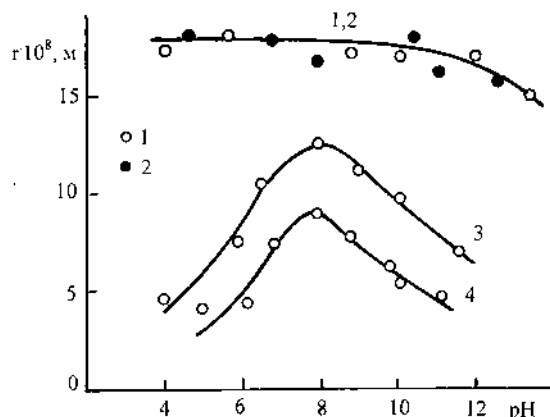


Рис. 1. Зависимость размера частиц гидроксида—оксида железа в растворе крахмала (1, 2) и сахарозы (3, 4) от pH среды при концентрации крахмала и сахарозы 100 г/л и начальных концентрациях солей железа (III) и железа (II), равных 0.184 и 0.094 моль/л (1, 3) и 0.276 и 0.141 моль/л (2, 4) соответственно.

солей железа в присутствии крахмала или сахаров приводило к образованию дисперсии светло-коричневого цвета, обусловленного, очевидно, выпадением основных солей железа (III). Лишь при pH смеси выше 10 наблюдалось образование дисперсии черного цвета, что свидетельствовало о начале образования частиц Fe_3O_4 . Как видно из рис. 1, размер частиц дисперсии в растворе крахмала практически не изменялся до pH, близкого к 11, а затем несколько снижался. В растворе глюкозы и сахарозы размер частиц дисперсии увеличивался с возрастанием pH до 8, что, очевидно, обусловлено агрегацией обводненных частиц гидроксидов железа. Дальнейшее увеличение pH смеси приводило к снижению размеров частиц. Стабильность полученных дисперсий уменьшалась с увеличением содержания дисперсной фазы в них. При выдерживании дисперсий в течение нескольких дней они разделялись на две фазы — обводненный осадок и раствор от темно-красного до черного цвета. При взаимодействии полученного раствора с гексацианоферратом калия выпадает осадок темно-синего цвета, что свидетельствует о наличии в растворе ионов железа (II), в то время как с раствором гексацианоферрита калия образования осадка не наблюдалось. Последнее свидетельствует об образовании комплекса ионов железа (II) с крахмалом.

Исследование взаимодействия ионов железа с глюкозой при различных концентрациях ионов железа и постоянной концентрации сахаров в смеси показало, что масса осадка оксида железа в смеси снижается до соотношения глюкоза—ионы железа, близкого к 3, а при больших соотношениях она практически равна нулю (рис. 2). Это позволило предположить, что в результате реакции образуется комплекс, в котором один атом железа связан с тремя молекулами глюкозы. При взаимодействии ионов железа с сахарозой оптическая плотность раствора над осадком увеличивалась до мольного соотношения сахароза—ион железа, близкого к 3. Проведенные эксперименты позволяют предположить, что ионы железа (III) окисляют концевые альдегидные группы сахаров до карбоксильных групп, которые и стабилизируют образующийся комплекс. Ионы железа, очевидно, также являются катализаторами окисления альдегидных групп сахаров кислородом воздуха. Следует отметить, что в реакции практически не участвует и не разрушается глюкозидная связь цепи, о чем свидетельствует одина-

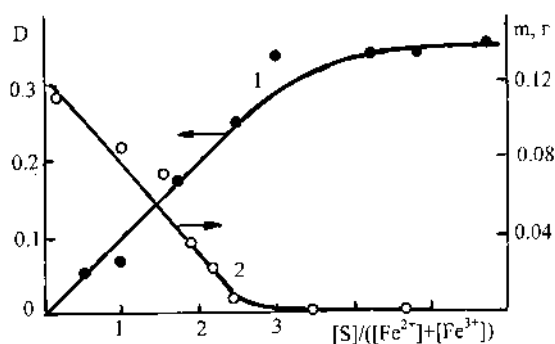
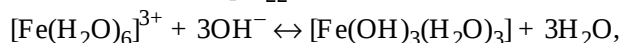
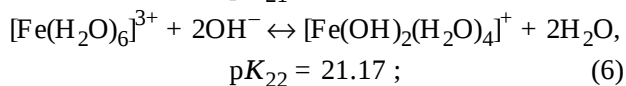
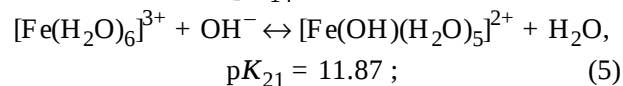
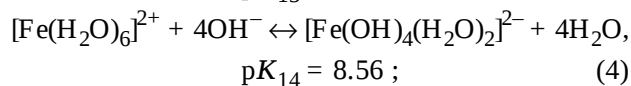
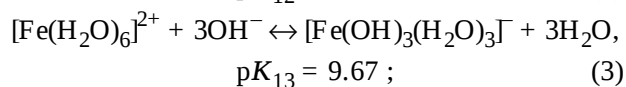
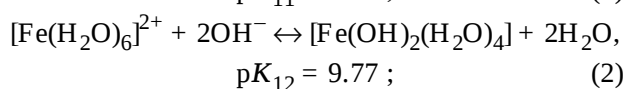
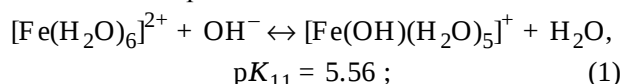


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора над осадком (1) и массы осадка оксидов железа (2) от мольного отношения глюкозы (1) и сахарозы (2) к начальной концентрации ионов железа.

ковое мольное соотношение сахаров к ионам железа в комплексе с глюкозой и сахарозой. Таким образом, при взаимодействии ионов железа с крахмалом подвергаются окислению в основном концевые альдегидные группы крахмала, которые и участвуют в образовании комплексов с ионами железа. Стабилизация дисперсных частиц оксидов железа крахмалом частично осуществляется за счет адсорбции этих комплексов на поверхности частиц и частично за счет взаимодействия гидроксильных групп крахмала в положении 2 и 3 с частично ионизированными гидроксильными группами на поверхности частиц оксида железа [11].

Первой стадией образования частиц гидроксидов/оксидов железа является формирование гидроксильных комплексов ионов железа из их аквакомплексов, которое протекает в соответствии с реакциями [12]:



$$\text{p}K_{23} = 30.67, \quad (7)$$

где K_{1i} и K_{2i} — константы нестойкости гидроксильных комплексов железа.

В состоянии равновесия из уравнений (1)—(4) можно записать выражение для равновесных концентраций аквакомплексов и гидроксильных комплексов железа (II):

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_0 = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \left(1 + \sum_{i=1}^4 10^{\text{p}K_{1i} + i \lg [\text{OH}^-]} \right) \quad (8)$$

и аквакомплексов и гидроксокомплексов железа (III):

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}_0 = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \left(1 + \sum_{i=1}^3 10^{\text{p}K_{2i} + i \lg [\text{OH}^-]} \right), \quad (9)$$

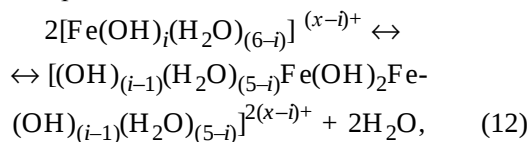
где $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_0$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}_0$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ — начальные и текущие концентрации аквакомплексов железа (II) и железа (III) в смеси.

Выражения (8) и (9) позволяют рассчитывать концентрацию аквакомплексов железа (II) и железа (III) в растворе. Концентрация гидроксокомплексов может быть рассчитана по формулам:

$$[\text{Fe}(\text{OH})_i(\text{H}_2\text{O})_{(6-i)}^{(2-i)+}] = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot 10^{\text{p}K_{1i} + i \lg [\text{OH}^-]}, \quad (10)$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})_i(\text{H}_2\text{O})_{(6-i)}^{(3-i)+}] = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 10^{\text{p}K_{2i} + i \lg [\text{OH}^-]}. \quad (11)$$

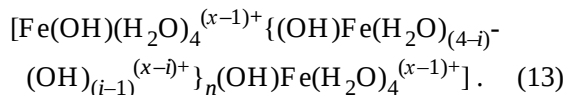
В работе [13] показано, что гидроксокомплексы железа могут связываться кислородными мостиками в соответствии с реакцией (12), причем равновесие смещено в сторону образования димеров:



где $x=2$ для ионов железа (II) и $x=3$ для ионов железа (III).

Поскольку гидроксокомплексы железа, содержащие один гидроксильный ион, образуют кислородные мостики только с одним гидроксокомплексом железа, а содержащие два и больше гидроксильных иона — связи с двумя соседними гидроксокомплексами железа, продуктом ре-

акций, аналогичных (12), могут быть полиионы:



Количество ионов железа в цепи $(n+2)$ можно рассчитать по формуле (14), с учетом того, что основная часть гидроксокомплексов железа связана в цепочки:

$$n = \left(\sum_{i=2}^4 [\text{Fe}(\text{OH})_i(\text{H}_2\text{O})_{(6-i)}^{(2-i)+}] + \sum_{i=2}^3 [\text{Fe}(\text{OH})_i(\text{H}_2\text{O})_{(6-i)}^{(3-i)+}] / ([\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+ + [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}] \right) \quad (14)$$

Расчет количества ионов железа в полиионе показал (рис. 3), что лишь при pH выше 4 наблюдается значительный рост величины n . Следует отметить, что максимальное количество ионов железа в цепочке может достигать 8—11, о чем свидетельствуют экспериментальные данные [13]. Заряд полииона увеличивается с ростом pH среды (рис. 3, кривая 2), однако отношение заряда полииона к количеству ионов железа в нем значительно снижается в диапазоне pH от 3 до 6 (кривая 3), снижая его растворимость в воде и способствуя агрегации полиионов в растворах сахаров с образованием первичных частиц. В присутствии агрегатов макромолекул крахмала полиионы, очевидно, адсорбируются на этих агрегатах и размер измеряе-

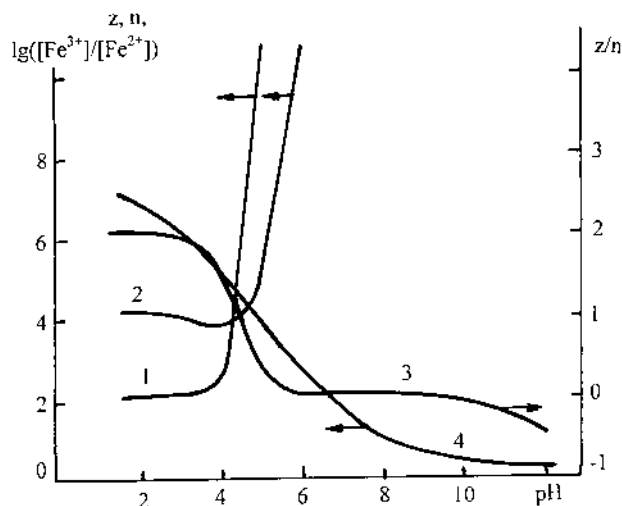
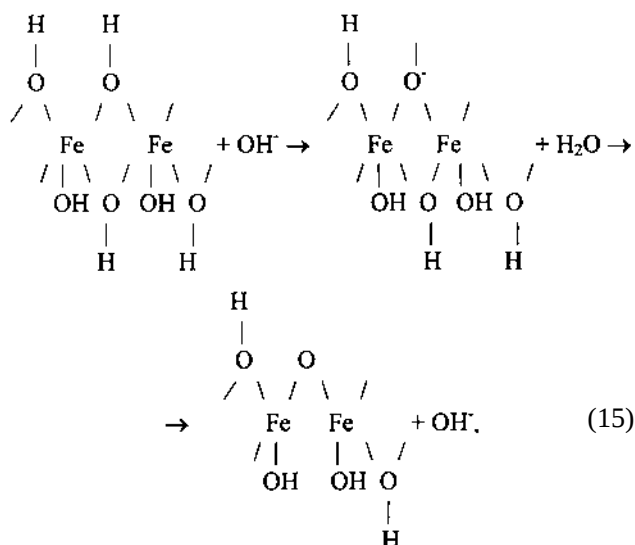


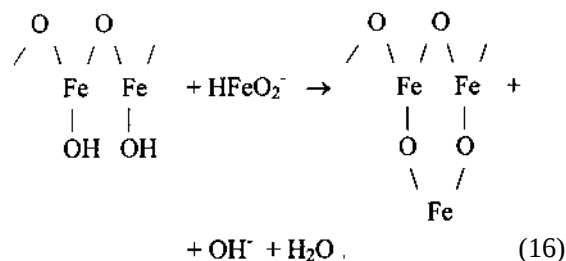
Рис. 3. Зависимость количества ионов железа (1) в полиионе, заряда полииона (2), логарифма отношения концентраций ионов железа (III) к ионам железа (II) в полиионе (4) и отношение заряда полииона к количеству ионов железа в нем (3) от pH среды.

мых частиц гидроксида металла близок к размеру агрегата. Это обуславливает постоянство размеров частиц в присутствии крахмала при изменении pH среды. Следует отметить, что образующиеся частицы состоят из полиионов, лабильно связанных между собой, и насыщены молекулами воды. Соотношение ионов железа (III) и железа (II) (рис.3, кривая 4) снижается с увеличением pH среды и достигает значения отношения начальных концентраций этих ионов в растворе лишь при pH выше 11. Такой вывод подтверждается экспериментальными данными, приведенными в работе [14]. Увеличение pH среды выше 6 приводит к дегидратации частиц гидроксидов железа по реакции (15), катализируемой ионами OH^- , и упорядо-



чению полиионов, сопровождающемуся уменьшением размеров частиц (рис. 4).

Как видно из рис. 4, наибольшая концентрация продукта реакции (15) наблюдается при pH 10, что подтверждается экспериментальными данными работы [14]. Дальнейшее увеличение концентрации гидроксильных ионов в растворе, очевидно, приводит к ионизации гидроксильных групп $\text{FeO}(\text{OH})$, удалению молекул воды и формированию частиц Fe_3O_4 по реакции:



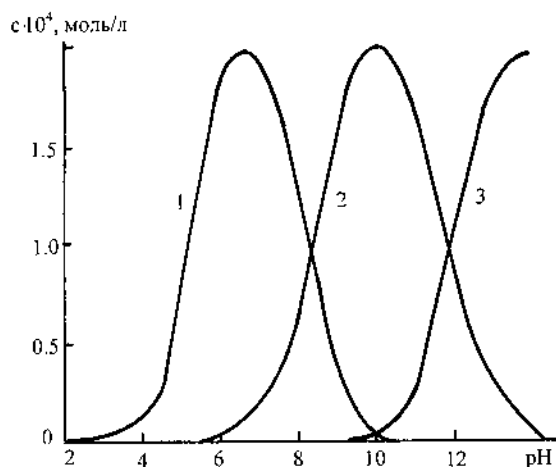


Рис. 4. Влияние pH среды на концентрацию $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (1), $\text{FeO}(\text{OH})$ (2) и FeO_2^- (3) в системе, рассчитанное по формулам при исходной концентрации ионов железа $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Следует отметить, что на поверхности частиц Fe_3O_4 часть атомов кислорода остается ионизированной, придавая частице отрицательный заряд.

РЕЗЮМЕ. Досліджено процес формування гідроксидів та оксидів заліза в розчині крохмалю та цукрів при різних pH середовища. Показано, що в розчині крохмалю розміри дисперсних частинок практично не змінюються до pH середовища, близького до 11, а потім зменшуються, тоді як в розчині сахарози розмір частинок гідроксидів заліза збільшується зі зростанням pH до 8, а потім зменшується як результат утворення оксидів заліза. При взаємодії крохмалю з йонами заліза (III) відбувається окиснення кінцевих альдегідних груп крохмалю та утворення комплексів заліза з крохмалом. Запропоновано механізм утворення частинок оксидів заліза при зміні pH середовища.

SUMMARY. The process of formation of ferrous hydroxides and oxides in the solution of starch and saccharides at different pH of medium were investigated. The size of dispersed particles in starch solution does not change practically till pH close to 11, then decreases. At the same time, the size of particles of ferrous hydroxides in saccharose solution increases when pH increases till 8, then it decreases as the result of ferrous oxides formation. At the treatment of starch with ferric ions, the oxidation of the end aldehyde groups of starch takes place and ferrous complex with starch forms. The mechanism of formation of ferrous oxide particles at the change of pH is proposed.

1. Cahoil V. // Encyclopedia of Surface and Colloid Science / Ed. A. Hubbard. -New-York: Marcel Dacker, 2002. -P. 4306.
2. Kinel C. Introduction in solid state physics. -New-York: J. Willey and sons, 1976.
3. Scholton P.C. // Chem. Ing. Commun. -1988. -**67**. -P. 231—233.
4. Rosensweig R.E. Ferrohydrodynamics. -Cambridg Univ. Press, 1985.
5. Lefebure S., Dubois E., Cabuil V. et al. // J. Magn. Matter. -1990. -**85**. -P. 27—30.
6. Zinyi M. // Colloid Polym. Sci. -2000. -**278**, № 2. -P. 98—1005.
7. Charles S., Massart R. // Magnetic fluids and applications handbook / Ed. B. Berkovski. -New-York: Begell House Inc., 1996. -P. 4.
8. Massart R., Cabuil V. // J. Chim, Biol. -1987. -**84**. -P. 967—972.
9. Lefebure S., Dubois E., Cabuil V. et al. // J. Mater. Res. -1998. -**13**, № 10. -P. 2975—2987.
10. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Под ред. Р.Э. Неймана. -М.: Высш. шк., 1972.
11. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала. -М.: Мир, 1974.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971.
13. Kislenko V.N., Oliynyk L.P. // J. Colloid. Interface Sci. -2004. -**269**. -P. 388—393.
14. Zhon H., Wang J., Leon X., Chan H.S.O. // J. Matter. Chem. -2001. -**11**. -P. 1704—1709.

УДК 547.825

В.Д. Дяченко, Д.А. Красников

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИНТЕЗЫ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АЛКИЛТИОПИРИДИНОВ И ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНОВ

Исследованы многокомпонентные реакции арил(гетерил)метиленцианотиоацетамидов, цианоацетанилидов или цианотиоацетамида с алкилгалогенидами в присутствии *N*-этилморфолина, приводящие к образованию 2-алкилтио-6-амино-4-арил(гетерил)-3,5-дицианопиридинов и 3,6-диамино-4-арил(гетерил)-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридинов.

Одной из перспективных современных стратегий органического синтеза является проведение реакций в одном реакционном сосуде [1—4]. Развивая исследования многокомпонентных синтезов функционально замещенных пиридинхалькогенонов и их гидрированных аналогов [5—7], мы исследовали взаимодействие арил(гетерил)метиленцианотиоацетамидов I с цианоацетанилидами II и алкилгалогенидами в этаноле в присутствии *N*-этилморфолина (метод А). Обнаружено, что данная реакция протекает по типу присоединения по Михаэлю с образованием соответствующих аддуктов III. Последние в условиях реакции распадаются на новые алкены — замещенные акрилонитрилы IV и новую СН-кислоту — цианотиоацетамид V. Такой вариант реакции Михаэля известен как обмен метиленовыми компонентами [8].

Отметим, что обычная реакция Михаэля имеет общий характер и находит значительное синтетическое применение [9—11]. Особенно она развита применительно к синтезу функционально замещенных пиридинхалькогенонов [12—14]. В то же время вариант ее — обмен метиленовыми компонентами — представлен в литературе незначительным числом примеров [15—17].

Возникший таким путем в реакционной среде цианотиоацетамид V далее присоединяется по Михаэлю к арил(гетерил)метиленцианотиоацетамидам I, давая новые аддукты VI. Последние хемоселективно циклоконденсируются в замещенные пиридинтиолаты *N*-этилморфолина VII. Добавление в реакционную среду 2-бромциклогексана привело к образованию соответствующего органического сульфида IX, а при введении алкилгалогенидов X получены 2-ал-

килтиопиридины XI и тиено[2,3-*b*]пиридины XII.

Подтверждением приведенной выше схемы реакции служат выделенные в ходе синтеза промежуточные продукты IV а,б и VII а, а также получение замещенных пиридинов XI многокомпонентной конденсацией арил(гетерил)метиленцианотиоацетамидов I, цианотиоацетамида V, *N*-этилморфолина и алкилгалогенидов X (метод Б).

Повышение основности среды приводит к образованию замещенных тиено[2,3-*b*]пиридинов XII (метод А), синтезированных также путем обработки соответствующих соединений XI в ДМФА водным раствором КОН (метод Б).

Данные физико-химических исследований (табл. 1), ИК- и ЯМР ^1H спектров (табл. 2) подтверждают строение соединений XI, XII. Так, помимо характерных сигналов протонов аминогруппы и ароматических заместителей в соответствующих областях δ , спектры ЯМР ^1H 2-алкилтиопиридинов XI содержат сигналы протонов группы $-\text{SCH}_2-$ в виде синглета при δ 3.82—4.95 м.д. В то же время в спектрах ЯМР ^1H соединений XII такие сигналы отсутствуют, что указывает на образование конденсированных систем с участием метиленовой и цианогрупп.

В ИК-спектрах соединений (XI, XII) наблюдаются характеристические полосы поглощения валентных колебаний сопряженной цианогруппы при 2218—2225 см^{-1} , а также полосы поглощения валентных и деформационных колебаний аминогруппы при 3180—3410 и 1635—1660 см^{-1} соответственно.

Таким образом, разработаны новые многокомпонентные методы синтеза функционализированных потенциально биологически актив-

Т а б л и ц а 1

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа соединений IV а,б, VII а, IX, XI г–у, XII а–д

Соединение	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$ (растворитель для кристаллизации)		Выход, %, метод А/В	Найдено/вычислено, %			Брутто-формула
				С	Н	N	
IV а	172–174	(EtOH)	70	73.45/73.37	4.93/5.07	9.87/10.06	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
IV б	183–185	(EtOH)	84	60.42/60.59	3.30/3.18	8.71/8.83	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$
VII а	260 разл.*	(EtOH)	74	57.21/57.13	5.22/5.36	19.40/19.59	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$
IX	196–198	(AcOH)	65	60.28/60.34	3.92/4.17	16.64/16.56	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$
XI г	214–216	(AcOH)	79/68	60.12/59.99	2.95/2.88	19.78/19.99	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{OS}$
д	200–202	(AcOH)	75/81	64.88/65.05	3.59/3.64	16.92/16.86	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}$
е	273–275	(<i>n</i> -BuOH)	80/83	61.70/61.68	2.73/2.82	12.85/13.08	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$
ж	274–276	(<i>n</i> -BuOH)	76/74	58.61/58.72	2.84/3.00	17.93/17.86	$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}$
з	195–197	(AcOH)	70/69	57.61/57.76	3.59/3.73	20.81/20.73	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OS}$
и	305–307	(AcOH)	64/75	65.02/64.93	3.44/3.55	16.29/16.46	$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$
к	257–259	(AcOH)	79/70	54.15/54.28	2.70/2.88	20.13/19.99	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}$
л**	213–215	(AcOH)	60/78	56.14/56.29	2.60/2.74	17.13/17.28	$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$
м	131–133	(<i>i</i> -PrOH)	81/74	55.92/56.13	3.84/4.12	16.40/16.36	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$
н	122–124	(<i>n</i> -PrOH)	64/69	55.94/56.13	3.88/4.12	16.20/16.36	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$
о	211–213	(AcOH)	72/80	61.40/61.53	3.54/3.61	14.22/14.35	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$
п	190–193	(AcOH)	78/73	66.20/66.33	4.75/4.84	13.39/13.45	$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$
р	246–250	(<i>n</i> -BuOH)	73/80	51.96/52.17	2.84/3.03	23.35/23.40	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$
с	253–255	(MeOH)	81/82	53.42/53.50	3.08/3.21	17.95/17.82	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$
т	253–255	(AcOH)	65/70	52.03/51.95	2.40/2.52	12.64/12.75	$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{BrN}_4\text{O}_2\text{S}$
у	206–208	(AcOH)	92/84	69.94/70.15	3.88/4.12	16.49/16.36	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$
XII а	284–287	(AcOH)	80/77	52.28/52.41	3.11/2.93	20.14/20.37	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{OS}$
б	313–315	(AcOH)	66/70	53.38/53.50	3.19/3.21	17.69 17.82	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$
в	295–298	(AcOH)	85/81	52.06/51.95	2.40/2.52	12.64/12.75	$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{BrN}_4\text{O}_2\text{S}$
г	260–262	(AcOH)	70	63.92/64.16	3.58/3.77	15.07/14.96	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$
д	302–305	(AcOH)	78	55.38/55.51	2.48/2.51	24.76/24.90	$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_5\text{OS}$

* При 170 °C происходит сублимация; ** при УФ-облучении флуоресцирует.

ных пиридинов [18], состоящие в конденсации арил(гетерил)метиленцианоацетамидов с цианоацетанилидами или цианоацетамидом и алкилгалогенидами в условиях реакции Михаэля (см. схему на с. 92).

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборах Gemini-200 (199.975 МГц) — для соединений IV а,б, XI и,л; Bruker WP-100SU (100 МГц) — для соединений XI д, м,о–т, XII а,в–д; Bruker WM-250 (250.13 МГц) — для соединения XI г; Varian VXR-

300 (300 МГц) — для соединений VII а, IX, XI а–в,н,у–х; Varian Mercury-400 (400.397 МГц) — для соединений XI е,з; Bruker DRX500 (500.13 МГц) — для соединений XI ж,к, XII б в $\text{DMSO}-d_6$ (внутренний стандарт — Me_4Si). ИК-спектры сняты на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Kratos MS-890 (70 эВ) с применением прямого ввода вещества в ионный источник. Температуры плавления определены на

Т а б л и ц а 2

Данные ИК- и ПМР-спектров соединений VI а,б, VII а, IX, XI г–у, XII а–д

Соединение	ИК-спектр, ν , см^{-1}	Спектр ПМР, δ , м.д., J, Гц
IV а	2214 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1683 (CONH)	3.87 с (3H, Me); 6.99 т (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, 7.40), 7.14 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.60 м (3H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.89 д (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, 7.78), 8.01 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.34 с (1H, CH=), 9.36 ш. с (1H, NH)
IV б	2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1713 (CONH)	7.27 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.47 д (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, 7.78), 7.56 д и 8.01 д (по 2H, 4- ClC_6H_4 , 8.58), 7.78 д (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, 7.82), 8.32 с (1H, CH=), 9.71 ш. с (1H, NH)
VII а*	3195, 3280, 3411 (NH_2), 2222 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1648 δ (NH_2)	1.15 т (3H, Me, 6.04), 2.80 м (4H, CH_2NCH_2), 3.71 м (6H, NCH_2CH_3 и CH_2OCH_2), 6.78 д.д (1H, C^4H фурила, 2.4), 7.29 д (1H, C^3H фурила, 2.37), 7.41 ш. с (2H, NH_2), 8.03 д (1H, C^5H фурила, 1.07)
IX	3215, 3303, 3407 (NH_2), 2223 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1646 δ (NH_2)	1.58–2.21 м [6H, (CH_2) ₃], 2.64 м (2H, CH_2), 4.75 д.д (1H, C^1H циклогексанола, 3.12), 6.79 д. д (1H, C^4H фурила, 2.39), 7.38 д (1H, C^3H фурила, 2.91), 7.75 ш.с (2H, NH_2), 7.96 д (1H, C^5H фурила, 1.13)
XI г	3210, 3297, 3390 (NH_2), 2218 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1644 δ (NH_2)	2.91 с (1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.07 с (2H, CH_2), 6.78 д.д (1H, C^4H фурила, 2.41), 7.43 д (1H C^3H фурила, 2.88), 7.84 ш.с (2H, NH_2), 7.99 д (1H, C^5H фурила, 1.12)
д	3194, 3287, 3411 (NH_2), 2220 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1646 δ (NH_2)	4.49 с (2H, CH_2), 6.83 д.д (1H, C^4H фурила, 2.55), 7.12–7.78 м (8H, NH_2 , Ph и C^3H фурила), 8.10 д (1H, C^5H фурила, 1.13)
е	3218, 3287, 3402 (NH_2), 2223 пл, 1710 (C=O), ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1646 δ (NH_2)	4.81 с (2H, CH_2), 6.81 д.д (1H, C^4H фурила, 2.36), 7.39–7.58 м (4H, NH_2 и $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.81 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.02 д (1H, C^3H фурила, 2.85), 8.10 д (1H, C^5H фурила, 1.27), 8.46 с (1H, C^4H кумарина)
ж	3195, 3284, 3390 (NH_2), 2217, 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1680 (CONH), 1648 δ (NH_2)	4.41 с (2H, CH_2), 6.86 д.д (1H, C^4H фурила, 2.31), 7.43 д (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, 3.13), 7.75 т (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, 4.15), 7.83 т (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, 4.15), 7.98 д (1H, C^3H фурила, 2.95), 8.03 ш. с (2H, NH_2), 8.11 д (1H, C^5H фурила, 1.19), 8.39 д (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$, 4.27), 8.49 д (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, 8.50), 10.52 ш. с (1H, CONH)
з	3200, 3293, 3385 (NH_2), 2220 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1648 δ (NH_2)	1.38 т (3H, Me, 5.98), 3.21 к (2H, CH_2), 6.79 д.д (1H, C^4H фурила, 2.12), 3.37 д (1H, C^3H фурила, 2.85), 7.81 ш.с (2H, NH_2) 7.99 д (1H, C^5H фурила, 1.04)
и	3188, 3279, 3395 (NH_2), 2221 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1674 (CONH), 1645 δ (NH_2)	4.56 с (2H, CH_2), 6.93 д.д (1H, C^4H фурила, 2.20), 7.44 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.57 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.74 д (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$, 7.92), 7.91 м (4H, NH_2 и $\text{H}_{\text{аром}}$, C^3H фурила), 8.19 д (1H, C^5H фурила, 0.88), 10.24 ш.с (1H, CONH)
к	3205, 3314, 3427 (NH_2), 2217, 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1670 (CONH), 1642 δ (NH_2)	4.21 с (2H, CH_2), 6.82 д.д (1H, C^4H фурила, 2.81), 7.42 д (1H, C^3H фурила, 2.89), 7.83 д и 8.24 д (по 2H, C_6H_4 , 7.24), 7.93 ш.с (2H, NH_2), 8.11 д (1H, C^5H фурила, 0.89), 10.69 ш.с (1H, CONH)
л	3199, 3270, 3415 (NH_2), 2222 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1714 (C=O), 1648 δ (NH_2)	4.88 с (2H, CH_2), 6.77 д.д (1H, C^4H фурила, 2.72), 7.42 д (1H, C^3H фурила, 2.96), 7.55 д и 8.07 д (по 2H, C_6H_4 , 7.12), 7.64 ш.с (2H, NH_2), 7.92 д (1H, C^5H фурила, 0.86)
м	3212, 3305, 3415 (NH_2), 2220 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1718 (C=O), 1640 δ (NH_2)	1.24 д (6H, 2Me, 7.15), 4.15 с (2H, CH_2), 4.93 м [1H, $\text{CH}(\text{Me})_2$], 6.85 д.д (1H, C^4H фурила, 1.98), 7.41 д (1H, C^3H фурила, 2.91), 7.94 ш.с (2H, NH_2), 8.11 д (1H, C^5H фурила, 0.95)
н	3205, 3312, 3404 (NH_2), 2222 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1715 (C=O), 1647 δ (NH_2)	0.85 т (3H, Me, 7.12), 1.58 м (2H, CH_2), 4.05 т (2H, OCH_2 , 8.11), 4.19 с (2H, SCH_2), 6.82 д.д (1H, C^4H фурила, 2.41), 7.41 д (1H, C^3H фурила, 2.87), 7.94 ш.с (2H, NH_2), 8.10 д (1H, C^5H фурила, 0.97)
о	3199, 3290, 3396 (NH_2), 2223 пл (C=N), 1713 (C=O), 1649 δ (NH_2)	4.25 с (2H, SCH_2), 5.17 с (2H, OCH_2), 6.82 д.д (1H, C^4H фурила, 2.34), 7.34 с (5H, Ph), 7.41 д (1H, C^3H фурила, 2.85), 7.94 ш.с (2H, NH_2), 8.09 д (1H, C^5H фурила, 1.13)

Соединение	ИК-спектр, ν , см^{-1}	Спектр ПМР, δ , м.д., J, Гц
XI п	3200, 3304, 3395 (NH_2), 2217, 2224 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1718 ($\text{C}=\text{O}$), 1650 δ (NH_2)	0.90 т (3H, Me, 7.12), 1.12–1.79 м (4H, 2CH_2), 2.67 т (2H, CH_2 , 6.95), 4.97 с (2H, SCH_2), 6.83 д.д (1H, C^4H фурила, 2.88), 7.25 д (1H, C^3H фурила, 2.58), 7.43 д и 7.95 д (по 2H, C_6H_4), 7.81 ш.с (2H, NH_2), 8.14 д (1H, C^5H фурила, 1.15)
р	3204, 3295, 3418 (NH_2), 2222 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1672 (CONH), 1646 δ (NH_2)	3.78 с (2H, CH_2), 6.84 д.д (1H, C^4H фурила, 2.12), 7.29 ш.с и 7.48 ш.с (по 1H, NH_2), 7.40 д (1H, C^3H фурила, 2.75), 8.01 ш.с (2H, NH_2 пиридина), 8.10 д (1H, C^5H фурила, 0.88)
с	3200, 3312, 3407 (NH_2), 2218 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1714 ($\text{C}=\text{O}$), 1644 δ (NH_2)	3.68 с (3H, Me), 4.18 с (2H, CH_2), 6.84 д.д (1H, C^4H фурила, 2.15), 7.41 д (1H, C^3H фурила, 3.09), 7.99 ш.с (2H, NH_2), 8.10 д (1H, C^5H фурила, 1.02)
т	3195, 3280, 3387 (NH_2), 2225 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1717 ($\text{C}=\text{O}$), 1644 δ (NH_2)	4.95 с (2H, SCH_2), 6.84 д.д (1H, C^4H фурила, 2.13), 7.42 д (1H, C^3H фурила, 3.37), 7.78 д и 7.99 д (по 2H, C_6H_4 , 8.52), 7.89 ш.с (2H, NH_2), 8.12 д (1H, C^5H фурила, 1.06)
у	3180, 3276, 3392 (NH_2), 2220 пл ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1649 δ (NH_2)	4.52 с (2H, CH_2), 7.29 м (3H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.54 м (7H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.99 ш.с (2H, NH_2)
XII а	3205, 3300, 3418 (NH_2), 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1674 (CONH), 1643 δ (NH_2)	5.64 ш.с (2H, NH_2 тиафена), 6.98 ш.с (2H, CONH_2), 7.32 ш.с (2H, NH_2), 7.52 д и 7.66 д (по 2H, C_6H_4 , 8.04)
б	3199, 3295, 3401 (NH_2), 2224 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1713 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 δ (NH_2)	3.76 с (3H, Me), 6.08 ш.с (2H, NH_2 тиафена), 6.85 д.д (1H, C^4H фурила, 2.37), 7.14 д (1H, C^3H фурила, 2.99), 7.42 ш.с (2H, NH_2), 8.06 д (1H, C^5H фурила, 0.85)
в	3201, 3314, 3425 (NH_2), 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1722 ($\text{C}=\text{O}$), 1647 δ (NH_2)	6.89 д.д (1H, C^4H фурила, 1.99), 7.20 д (1H, C^3H фурила, 3.57), 7.33 ш.с (2H, NH_2 тиафена), 7.68 м (6H, C_6H_4 и NH_2), 8.10 д (1H, C^5H фурила, 1.15)
г	3190, 3298, 3388 (NH_2), 2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1643 δ (NH_2)	2.33 с (3H, Me), 6.83 д.д (1H, C^4H фурила, 1.34), 7.25 м (5H, C^3H фурила, NH_2 тиафена, C_6H_4), 7.90 д (2H, C_6H_4 , 8.02), 8.14 м (3H, C^5H фурила и NH_2)
д	3187, 3308, 3396 (NH_2), 2215, 2226 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1649 δ (NH_2)	5.77 ш.с (2H, NH_2 тиафена), 6.85 д.д (1H, C^4H фурила, 1.99), 7.12 д (1H, C^3H фурила, 3.17), 7.60 ш.с (2H, NH_2), 8.11 д (1H, C^5H фурила, 1.12)

* Сигнал протона ^+NH не проявляется, по-видимому, вследствие быстрого дейтерообмена.

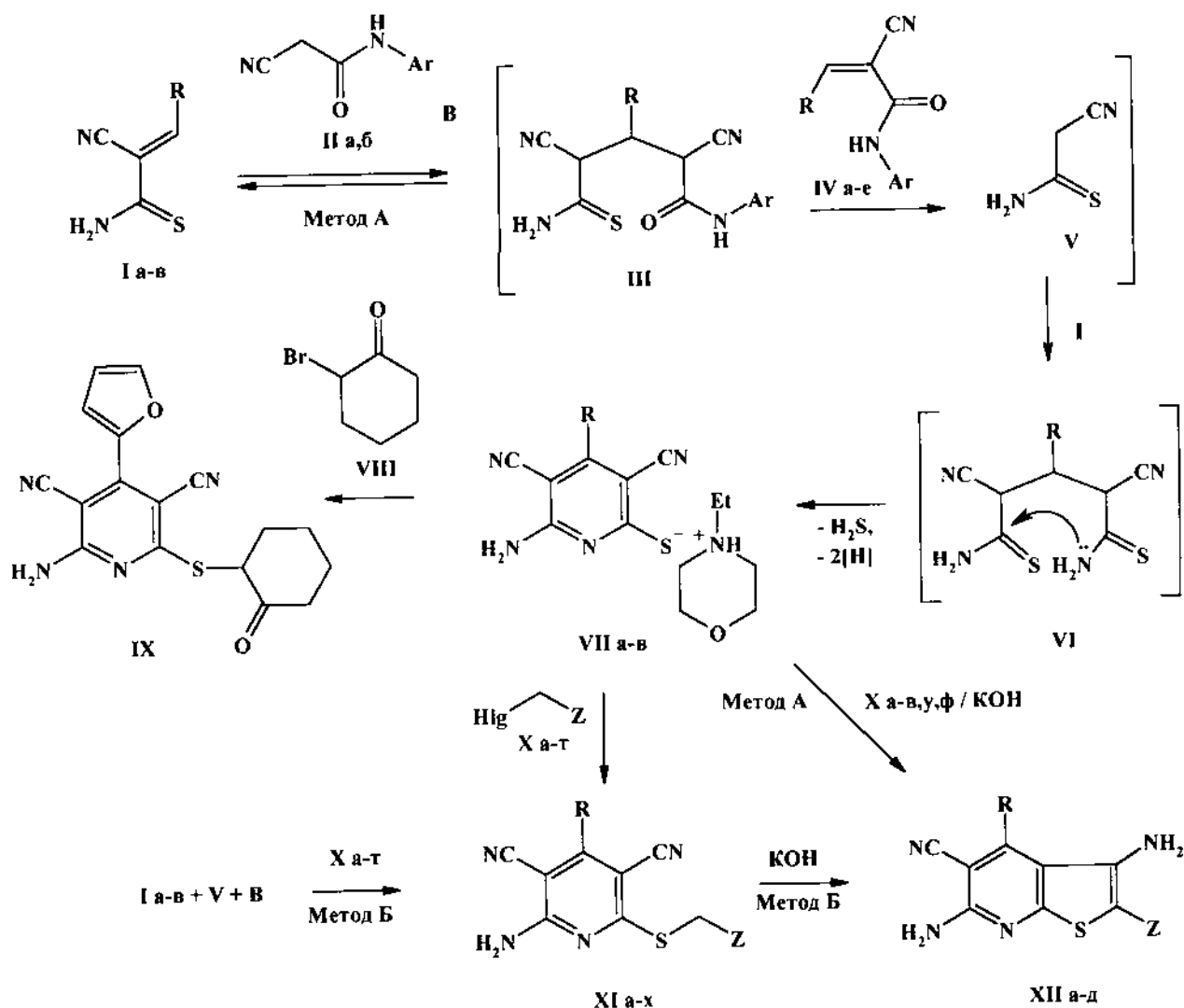
блоке Кофлера. Чистоту синтезированных соединений контролировали хроматографически на пластинках Silufol UV-254, элюент — смесь ацетон : гептан (3:5).

3-Арил(гетерил)-2-арилкарбамоилакрилонитрилы (IV а,б). К суспензии 10 ммоль арилметилденцианотиоацетамида I в 20 мл этанола при 20 °С прибавляли 10 ммоль соответствующего цианоацетанилида II и 1.2 мл (10 ммоль) N-этилморфолина, после чего перемешивали 2 ч. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и гексаном.

Масс-спектр соединения (IV б), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 317 $[\text{M}]^+$ (14), 316 $[\text{M}-1]^+$ (22), 281 (100), 190 (78), 162 (34), 127 (35), 111 (9), 99 (18), 75 (14), 63 (7).

N-Этилморфолиний 6-амино-4-(2-фурил)-3,5-дицианопиридин-2-тиолат (VII а). Суспензию из 1.8 г (10 ммоль) 2-фурфуриденцианотиоацетамида I а, 1.9 г (10 ммоль) 2-циано-N-(2-метоксифенил)ацетамида II б и 1.2 мл (10 ммоль) N-этилморфолина в 40 мл этанола при 20 °С перемешивали 4 ч и оставляли при этой же температуре на сутки. Осадок отфильтровывали и промывали ацетоном.

6-Амино-2-(2-оксоциклогексилтио)-4-(2-фурил)-3,5-дицианопиридин (IX). К суспензии 1.8 г (10 ммоль) 2-фурфуриденцианотиоацетамида I а в 40 мл этанола при 20 °С прибавляли 1.9 г (10 ммоль) 2-циано-N-(2-метоксифенил)ацетамида II б и 1.2 мл (10 ммоль) N-этилморфолина,



В = N-этилморфолин. I, VII а: R=2-фурил; I, VII б: R=Ph; I, VII в: 4-ClC₆H₄; II а: Ar=2-ClC₆H₄; II б: Ar=2-MeOC₆H₄; IV а: R=Ph, Ar=2-MeOC₆H₄; IV б: R=4-ClC₆H₄, Ar=2-ClC₆H₄; IV в: R=2-фурил, Ar=2-ClC₆H₄; IV г: R=2-фурил; Ar=2-MeOC₆H₄; IV д: R=Ph, Ar=2-ClC₆H₄; IV е: R=4ClC₆H₄; Ar = 2-MeOC₆H₄; X а: Hlg=Cl, Z=CONH₂; X б: Hlg=Cl, Z=CO₂Me; X в: Hlg=Br; Z=4-BrC₆H₄C(O); X г: Hlg=Cl, Z=Ph; X д: Hlg=Cl, Z=CO₂CH₂Ph; X е: Hlg=Cl, Z=1-нафтилкарбамоил; X ж: Hlg=Cl, Z=4-NO₂C₆H₄NHC(O); X з: Hlg=Cl, Z=4-NO₂C₆H₄C(O); X и: Hlg=Cl, Z=CO₂CHMe₂; X к: Hlg=Cl, Z=CO₂Pr; X л: Hlg=Br, Z=4-BuC₆H₄C(O); X м: Hlg=Cl, Z=CO₂Et; X н: Hlg=Br, Z=C≡CH; X о: Hlg=Br, Z=кумаринил-3-карбонил; X п: Hlg=Cl, Z=4-нитронафтил-1-карбамоил; X р: Hlg=I, Z=Me; X с: Hlg=Br, Z=PhC(O); X т: Hlg=Br, Z=4-ClC₆H₄C(O); X у: Hlg=Br, Z=4-MeC₆H₄C(O); X ф: Hlg=Cl, Z=CN; XI а: R=4-ClC₆H₄, Z=PhC(O); XI б: R=4-ClC₆H₄, Z=4-ClC₆H₄C(O); XI в: R=2-фурил, Z=O₂Et; XI г: R=2-фурил, Z=C≡CH; XI д: R=2-фурил, Z=Ph; XI е: R=2-фурил, Z=кумаринил-3-карбонил; XI ж: R=2-фурил, Z=4-нитронафтил-1-карбамоил; XI з: R=2-фурил, Z=Me; XI и: R=2-фурил, Z=1-нафтилкарбамоил; XI к: R=2-фурил, Z=4NO₂C₆H₄NHC(O); XI л: R=2-фурил, Z=4-NO₂C₆H₄C(O); XI м: R=2-фурил, Z=CO₂CHMe₂; XI н: R=2-фурил, Z=CO₂Pr; XI о: R=2-фурил, Z=CO₂CH₂Ph; XI п: R=2-фурил, Z=4-BuC₆H₄C(O); XI р: R=2-фурил, Z=CONH₂; XI с: R=2-фурил, Z=CO₂Me; XI т: R=2-фурил, Z=4-BrC₆H₄C(O); XI у: R=Z=Ph; XI ф: R=Ph, Z=4BrC₆H₄C(O); XI х: R=Ph, Z=CO₂CH₂Ph; XII а: R=4-ClC₆H₄, Z=CONH₂; XII б: R=2-фурил, Z=CO₂Me; XII в: R=2-фурил, Z=4-BrC₆H₄C(O); XII г: R=2-фурил, Z=4MeC₆H₄C(O); XII д: R=2-фурил, Z=CN.

перемешивали 4 ч, прибавляли 1.8 г (10 ммоль) 2-бромциклогексанона VIII и перемешивали 4 ч. Затем реакционную смесь оставляли на сутки при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом, гексаном.

6-Амино-4-арил(гетерил)-3,5-дициано-2-*Z*-метилтиопиридины (XI а-х). А. Суспензию из 10 ммоль арил(гетерил)метилендицианотиоацетамида I, 10 ммоль цианоацетанилида II и 1.2 мл (10 ммоль) *N*-этилморфолина в 40 мл этанола при 20 °С перемешивали 4 ч, прибавляли 10 ммоль алкилгалогенида X и перемешивали еще 4 ч. Далее смесь оставляли при этой же температуре на сутки. Осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и гексаном.

Б. Суспензию из 10 ммоль арил(гетерил)метилендицианотиоацетамида I, 1.0 г (10 ммоль) цианотиоацетамида V и 1.2 мл (10 ммоль) *N*-этилморфолина в 40 мл этанола при 20 °С перемешивали 4 ч, после чего прибавляли 10 ммоль алкилгалогенида X, перемешивали 4 ч и оставляли на сутки при этой же температуре. Осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и гексаном.

Масс-спектр соединения (XI а), m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 404 $[M]^+$ (9), 105 (100), 77 (34), 65 (7), 51 (9). Температура плавления, данные ИК- и ПМР-спектров пиридина (XI а) аналогичны опубликованным ранее [19]. Выход его по методу А составил 64 %, а по методу Б — 71 %.

Физико-химические и спектральные характеристики соединений (XI б,в) представлены в работе [19], а пиридинов (XI ф,х) — в работе [17]. Они аналогичны таковым, полученным в данной работе. Выход соединений (XI а,б,ф,х) составил соответственно (метод А/Б, %): 71/80, 69/64, 70/76, 72/83.

Масс-спектр соединения (XI л), m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 361 $[M+1]^+$ (5), 360 $[M]^+$ (18), 105 (100), 91 (6), 77 (46), 65 (4), 51 (14).

4-Арил(гетерил)-3,6-диамино-5-циано-2-*Z*-тиено[2,3-*b*]пиридины (XII а-д). А. Суспензию из 10 ммоль арил(гетерил)метилендицианотиоацетамида I, 10 ммоль цианоацетанилида II и 1.2 мл (10 ммоль) *N*-этилморфолина в 40 мл этанола при 20 °С перемешивали 4 ч, прибавляли 10 ммоль алкилгалогенида X и перемешивали 4 ч. Затем в реакционную смесь при перемешивании добавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10 %-го водного раствора КОН и перемешивали 2 ч. Осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом, гексаном.

Б. К перемешиваемому раствору 10 ммоль соответствующего соединения XI в 15 мл ДМФА при 20 °С прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10 %-го водного раствора КОН и перемешивали 2 ч. Осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и гексаном.

РЕЗЮМЕ. Досліджено реакції арил(гетерил)метилендицианотиоацетамідів з ціаноацетанілідами або ціано-тіоацетамідом і алкілгалогенідами у присутності *N*-етилморфоліну, що приводять до утворення 2-алкілтіо-6-аміно-4-арил(гетерил)-3,5-диціанопіридинів та 3,6-діаміно-4-арил(гетерил)-5-ціанотієно[2,3-*b*]піридинів.

SUMMARY. Reactions of aryl(heteryl)methylenecyanothioacetamides with cyanoacetanilides or cyanothioacetamide and alkylhalogenides in the presence of *N*-ethylmorpholine to be research. These reactions lead to formation of 2-alkylthio-6-amino-4-aryl(heteryl)-3,5-dicyanopyridines and 3,6-diamino-4-aryl(heteryl)-5-cyanothieno[2,3-*b*]pyridines.

1. Tietze L.F. // Chem. Rev. -1996. -**96**, № 1. -Р. 115—136.
2. Abdel-Zatif F.F., Shaker R.M. // Topics in heterocyclic systems — synthesis, reactions and properties. -1996. -1. -Р. 87—101.
3. Смит В., Бочков А., Кейл Р. Органический синтез. Наука и искусство. -М.: Мир, 2001.
4. Горобец Е.В., Мифтахов М.С., Валеев Ф.А. // Усп. химии. -2000. -**69**, № 12. -С. 1091—1110.
5. Dyachenko V.D. // Int. conf. chemistry of nitrogen containing heterocycles "CNCH-2003". -Kharkiv, Ukraine, September 30 – October 3. -2003. -Р. 23.
6. Дяченко А.Д., Десенко С.М., Дяченко В.Д. // Химия гетероцикл. соединений. -2002. -№ 6. -С. 845—846.
7. Дяченко В.Д., Роман С.В. // Сб. науч. тр. "Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов". -Т. 1 / Под. ред. В.Г. Карцева. -М.: IBS PRESS. -2003. -С. 538.
8. Современные проблемы органической химии // Сб. обзорных статей под общ. ред. К.А. Оглоблина. -Изд-во Ленинград. ун-та, 1975. -С. 89—106.
9. Бергман Э.Д., Гинзбург Д., Панно Р. // Органические реакции. -Т. 10. -М.: Издательств., 1963. -С. 181—553.
10. Химия алкенов / Под. ред. С. Патая. -Л.: Химия, 1969. -С. 260—344.
11. Белецкая И.П. Химия карбанионов. -М.: Знание, 1978. -С. 1—64.
12. Abdel-Galil F.M., Sherif Sh.M., Elnagdi M.H. // Heterocycles. -1986. -**24**, № 7. -Р. 2003—2048.
13. Дяченко В.Д. Дисс. ... докт. хим. наук. -М., 1998.
14. Шаранин Ю.А., Гончаренко М.П., Литвинов В.П. // Усп. химии. -1998. -**67**, № 5. -С. 442—472.
15. Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // Химия гетероцикл. соединений. -1998. -№ 2. -С. 213—219.

16. Dyachenko V.D., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // Mend. Commun. -1998. -№ 1. -Р. 23—24.
17. Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д. // Укр. хим. журн. -1996. -62, № 11. -С. 61—66.
18. Литвинов В.П., Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д. // Химия гетероцикл. соединений. -1999. -№ 5. -С. 579—609.
19. Шаранин Ю.А., Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д. // Журн. орган. химии. -1994. -30. -Вып. 4. -С. 581—588.

Национальный педагогический университет
им. Тараса Шевченко, Луганск

Поступила 17.02.2004

УДК 541.49 + 547.245

И.А. Опейда, Н.А. Туровский, О.В. Куш, М.К. Туровская

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ С 4-[4-(ДИМЕТИЛАМИНО)СТИРИЛ]ПИРИДИНОМ В ХЛОРБЕНЗОЛЕ

Изучена кинетика реакций 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридина с пероксидами бензоила (283—308 К), кумила (343 К) и *трет*-бутила (353 К) в хлорбензоле. Реакции распада пероксидов в присутствии 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридина протекают с образованием комплекса амин—пероксид, мономолекулярный распад которого на 3–4 порядка превосходит скорость термического распада пероксидов.

Реакция пероксида бензоила с N,N-диметиланилином является наиболее детально изученной среди реакций органических пероксидов с донорными соединениями [1]. Система эта широко используется в качестве инициатора радикальной полимеризации. Однако эффективность ее невысокая [2]. Вместе с тем известно, что введение электронодонорных заместителей может существенно увеличивать активность амина в реакциях с органическими пероксидами. 4-(4-Диметиламиностирил)пиридин (ДАСП) можно рассматривать как замещенный N,N-диметиланилина. Являясь многофункциональным соединением, ДАСП проявляет высокую нуклеофильную реакционную способность [3]. Молекула ДАСП сочетает пиридиновый, диметиламино- и стирильный структурные фрагменты, которые обладают электронодонорными свойствами и потенциально могут активировать распад пероксида. Ранее [4] нами показано, что пероксид бензоила в присутствии 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридина является высокоэффективным инициатором радикальной полимеризации метилметакрилата.

Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей реакций взаимодействия различных по строению и реакционной способности органических пероксидов с 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридином в хлорбензоле.

Синтез ДАСП проводили согласно работе

[5], пероксиды бензоила (ПБ) и кумила (ПК) дважды перекристаллизовывали из абсолютного этанола, пероксид *трет*-бутила (ПТБ) пропускали через колонку с Al_2O_3 , содержание основного вещества (не менее 99.4 %) контролировали иодометрически. Хлорбензол очищали по обычной методике [6].

Кинетику реакций изучали спектрофотометрически (Specord UV VIS) в условиях избытка концентрации пероксидов (0.03—0.9 моль/л). Контроль проводили по расходованию амина ($\lambda = 375$ нм, $[\text{ДАСП}] = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Изменение оптической плотности во времени описывается уравнением:

$$D = D_0 + (D_\infty - D_0) \exp(-k_{\text{набл}} t), \quad (1)$$

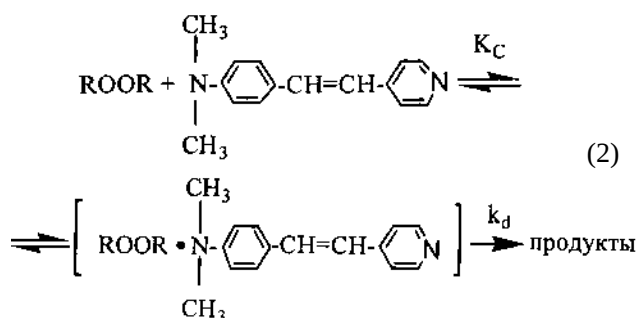
где D_0 — значение оптической плотности в начальный момент времени; D — в момент времени t ; D_∞ — при t , стремящемся к бесконечности; $k_{\text{набл}}$, с^{-1} — эффективная константа скорости реакции.

Статистический анализ результатов обработки экспериментальных данных показал, что для величин D значения p -уровня, определяющего статистическую значимость параметров, находятся в интервале $8 \cdot 10^{-4}$ — $8 \cdot 10^{-1}$, поэтому в дальнейшем для расчетов использовали уравнения, включающие величину D_∞ .

Для реакции ПБ (0.26 моль/л) с ДАСП наблюдаемые константы скорости не зависят от варь-

рования начальной концентрации амина (10^5 [ДАСП], моль/л = 1.46, 2.7, 3.27, 4.38) и соответственно равны $10^4 k_{\text{набл}} \text{ с}^{-1} = 6.3 \pm 0.2; 5.5 \pm 0.4; 5.6 \pm 0.1; 5.6 \pm 0.2$.

Для исследуемых реакций наблюдаются нелинейные зависимости $k_{\text{набл}}$ от концентрации пероксидов (рисунок). Такие зависимости характерны для реакций, включающих быстрое равновесное образование комплекса амина с пероксидом (K_C , л/моль) и его медленный мономолекулярный распад (k_d , с^{-1}):

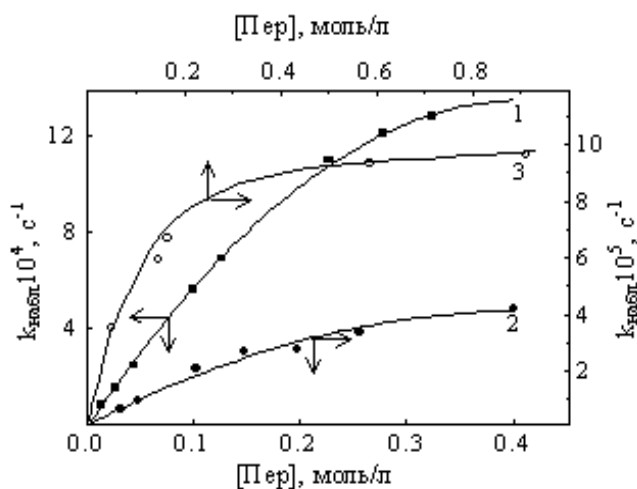


В соответствии с приведенной схемой (2) наблюдаемая константа скорости имеет вид уравнения:

$$k_{\text{набл}} = k_d K_C [\text{Пер}]/(1 + K_C [\text{Пер}]) \quad (3)$$

Наблюдаемое изменение D с учетом (3) преобразуется в уравнение (4), по которому рассчитываем k_d и K_C :

$$D = D_0 \cdot \exp(-k_d K_C [\text{Пер}] t / (1 + K_C [\text{Пер}])) \quad (4)$$



Зависимость $k_{\text{набл}}$ от концентрации пероксидов для реакций 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридина с пероксидами бензоила (1) при 308 К, кумила (2) при 343 К и трет-бутила (3) при 353 К.

С учетом установленных линейных температурных зависимостей Аррениуса для констант скорости k_d и Вант-Гоффа для констант равновесия K_C первичные экспериментальные данные, полученные при разных температурах и концентрациях ПБ, обрабатывали по уравнению (5):

$$D = D_0 \exp(-\exp(\ln A - \frac{E_a}{RT}) \cdot \exp(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}) \cdot [\text{ПБ}] t / (1 + \exp(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}) \cdot [\text{ПБ}])) \quad (5)$$

где E_a — энергия активации распада комплекса; ΔH — энтальпия и ΔS — энтропия образования комплекса; A — предэкспоненциальный множитель; R — универсальная газовая постоянная; T — термодинамическая температура, а данные для реакций ПК и ПТБ с ДАСП, полученные при разных концентрациях пероксидов, но при одинаковой температуре — по уравнению (4). Значения p -уровня для всех параметров уравнений (5) и (4) меньше 0.02, коэффициент корреляции $R > 0.995$. В таблице представлены рассчитанные параметры.

Необходимо отметить, что доказательством корректности предложенной схемы реакции может служить то обстоятельство, что преобразование уравнения (3) к линейному виду в координатах $1/k_{\text{набл}} \sim 1/[\text{Пер}]$ (6) и рассчитанные таким образом k_d и K_C совпадают в пределах 10 % с вычисленными по уравнению (5) и (4):

$$\frac{1}{k_{\text{набл}}} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_d K_C [\text{Пер}]} \quad (6)$$

Анализ уравнения (3) показывает, что при малых концентрациях пероксида, когда $K_C [\text{Пер}] \ll 1$, оно принимает вид, который соответствует линейной зависимости наблюдаемой константы скорости от концентрации пероксида:

$$k_{\text{набл}} = k_d K_C [\text{Пер}] = \text{const} \cdot \exp \frac{-E_{kd} \pm \Delta H}{RT}$$

Константы скорости k_2 , л/моль·с, рассчитанные на линейном участке зависимостей $k_{\text{набл}}$ от концентрации пероксида (см. рисунок), при малых концентрациях пероксидов согласуются с величинами произведения констант k_d и K_C . Активированный амином распад пероксидов в комплексе превосходит скорости термоллиза ПБ, ПТБ и ПК на 3 и 4 порядка соответственно (см. таблицу).

Для стадийного механизма реакций (2) эффективная энергия активации (E_a) равна сумме энергии активации стадии мономолекулярного

Константы скорости, равновесия, активационные и термодинамические параметры реакций пероксидов бензоила, кумила и *трет*-бутила с 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридином в хлорбензоле

Конс- танты	ПБ							ПК	ПТБ
	288 К	298 К	308 К	E_a , кДж/моль	lgA	$\Delta H_{298}^\ddagger(\Delta H)$, кДж/моль	$\Delta S_{298}^\ddagger(\Delta S)$, Дж/(моль·К)	343 К	353 К
$k_d \cdot 10^3$, с ⁻¹	0.96 ± 0.09	3.1 ± 0.8 (8.5·10 ⁻⁷) ^b	9.1 ± 3.3	83.1 ± 0.4	12.0 ± 0.2	80.3 ± 0.4	-20.4 ± 0.1	0.088 ± 0.005 (6.2·10 ⁻⁸) ^b [7]	0.125 ± 0.005 (5.1·10 ⁻⁸) ^b [7]
K_C , л/моль	0.96 ± 0.09	0.77 ± 0.19	0.62 ± 0.19	—	—	-16.1 ± 0.2	-56.3 ± 0.8	2.9 ± 0.5	9.93 ± 0.03
$k_2 \cdot 10^3$, л/моль·с	0.84 ± 0.02	2.20 ± 0.03	5.50 ± 0.05	(69.3 ± 0.4) ^c	9.49 ± 0.06	66.8 ± 0.4	-71.5 ± 0.5	0.25 ± 0.07	1.01 ± 0.03
$k_d K_C \cdot 10^3$, л/моль·с	0.93 ± 0.02	2.32 ± 1.6	5.64 ± 3.7	67 ± 1	9.83 ± 0.01	64 ± 1	-76.7 ± 0.9	0.25 ± 0.07	1.2 ± 0.1

^a $\Delta H_{298}^\ddagger$ — энтальпия и $\Delta S_{298}^\ddagger$ — энтропия активации стадии мономолекулярного распада комплекса; ^b константы термоллиза пероксидов, вычисленные из зависимостей Аррениуса по данным работы [7]; ^c энергия активации реакции ПБ с I, рассчитанная в координатах $\ln k_2 \sim 1/T$.

распада комплекса (E_{kd}) и теплоты равновесной стадии (ΔH), а именно: $E_a = E_{kd} = \Delta H$, $(67 \pm 1) \approx (83.1 \pm 0.4) + (-16.1 \pm 0.2)$. Эффективная энтропия активации реакции равна сумме энтропии образования комплекса и энтропии активации мономолекулярного распада комплекса (см. таблицу). Энтальпия комплексообразования ПБ с ДАСП согласуется с экспериментально определенным в хлорбензоле значением ΔH для комплекса ПБ с пиридином — 3.5 кДж/моль [8]. Энергия активации стадии распада комплекса E_{kd} в 2 раза ниже энергии активации термоллиза ПБ, которая в хлорбензоле равна (131 ± 2) кДж/моль.

В УФ-спектрах поглощения хлорбензольных растворов ДАСП при добавлении избытка пероксида бензоила наблюдается увеличение оптической плотности по сравнению с поглощением исходного амина, а также гипсохромный сдвиг максимумов полос поглощения. Подобного рода изменения электронного спектра свидетельствуют о происходящем в системе образовании комплекса с участием данного амина [9]. Очевидно, образующийся комплекс поглощает в области поглощения ДАСП и молярный коэффициент экстинкции комплекса (ϵ_a) выше, чем амина (ϵ_k). Предположив, что для комплекса также выполняется закон Бугера–Ламберта–Бера, применили спектрофотометрический метод оценки K_C . Измеряли оптическую плотность серии растворов 4-[4-(диметиламино)стирил]пириди-

на ($\lambda=375$ нм, $b=1$ см) с постоянной концентрацией амина ($[ДАСП]_0 = 1.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и варьируемой концентрацией ПБ (0.1—0.5 моль/л) при температуре 298 К. Константу равновесия образования комплекса рассчитывали по уравнению:

$$\frac{[ДАСП] \cdot b}{D - D_0} = \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_a} + \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_a} K_C [ПБ],$$

где $D_0 = \epsilon_a [ДАСП]_0 b$; $D = \epsilon_a [ДАСП] b + \epsilon_k [K] b$, $[ДАСП]$, $[K]$ — равновесные концентрации ДАСП и комплекса.

Рассчитанное значение K_C равно (0.40 ± 0.2) л/моль и удовлетворительно согласуется с полученным по данным кинетики: (0.77 ± 0.19) л/моль. Таким образом, как высокореакционный ПБ, так и низкореакционные алкильные пероксиды реагируют с 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридином с образованием комплекса амин—пероксид, мономолекулярный распад которого на 3–4 порядка превосходит соответствующие скорости термического распада пероксидов.

Авторы благодарят Г.Д. Тицкого за полезную дискуссию и ценные замечания, высказанные при подготовке работы.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику реакцій 4-[4-диметиламіно]стирил]піридину з пероксидами бензоїлу (283—308 К), кумілу (343 К) та *трет*-бутилу в хлорбензолі. Реакції розпаду пероксидів перебігають з утворенням комплексу амін—пероксид, мономолекулярний розк-

лад якого на 3—4 порядки перевищує швидкість термічного розпаду пероксидів.

SUMMARY. The kinetics of reactions of 4-[4-(dimethylamino)styryl]pyridine with benzoyl (283—308 K), cumyl and *tert*-butyl (343 K) peroxides in chlorobenzene were studied by spectrophotometric method. The reactions of decomposition of peroxides in the presence of 4-[4-(dimethylamino)styryl]pyridine occurs with formation of amine—peroxide complexes. The rate of unimolecular decomposition of complexes is about a 3—4-fold higher than the rate of peroxides thermolysis.

1. Srinivas S., Taylor K.G. // J. Org. Chem. -1990. -55, № 6. -P. 1779—1786.
2. Imoto M., Otsu T., Kimura K. // J. Polym. Sci. -1955. -№ 15. -P. 475.
3. Андреев В.П., Батоцуренова Е.Г., Рыжаков А.В.,

Родина Л.Л. // Химия гетероцикл. соединений. - 1998. -374, № 8. -С. 1093—1102.

4. Туровский Н.А., Куц О.В., Тицкий Г.Д. и др. // Тез. докл. научн. конф. "Радикальная полимеризация". -Горький: Б.и., 1989. -С. 140.
5. Parker E.D., Furst A. // J. Org. Chem. -1958. -23, № 2. -P. 201—203.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. -М: Изд-во иностр. лит., 1958.
7. Иванченко П.А., Харитонов В.В., Денисов Е.Т. // Высокомолекуляр. соединения. -1969. -11А, № 7. -С. 1622—1630.
8. Ковбуз М. А., Артым И. И., Хоткевич А. В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -1984. -20, № 5. -С. 631—633.
9. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии / Пер. с англ. -М.: Мир, 1967.

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

Поступила 24.04.2004

УДК 547.792

В.В. Липсон, В.В. Бородина, М.Г. Широбокова

ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ 3,5-ДИАМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА С БЕНЗАЛЬДЕГИДАМИ И КИСЛОТОЙ МЕЛЬДРУМА

Взаимодействие 3,5-диамино-1,2,4-триазола с бензальдегидами и кислотой Мельдрума, а также арилметиленпроизводными или аддуктами Михаэля на ее основе в метаноле приводит к арилзамещенным 4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-7-онам. При проведении реакции в ДМФА образуется смесь 5- и 7-оксоизомеров.

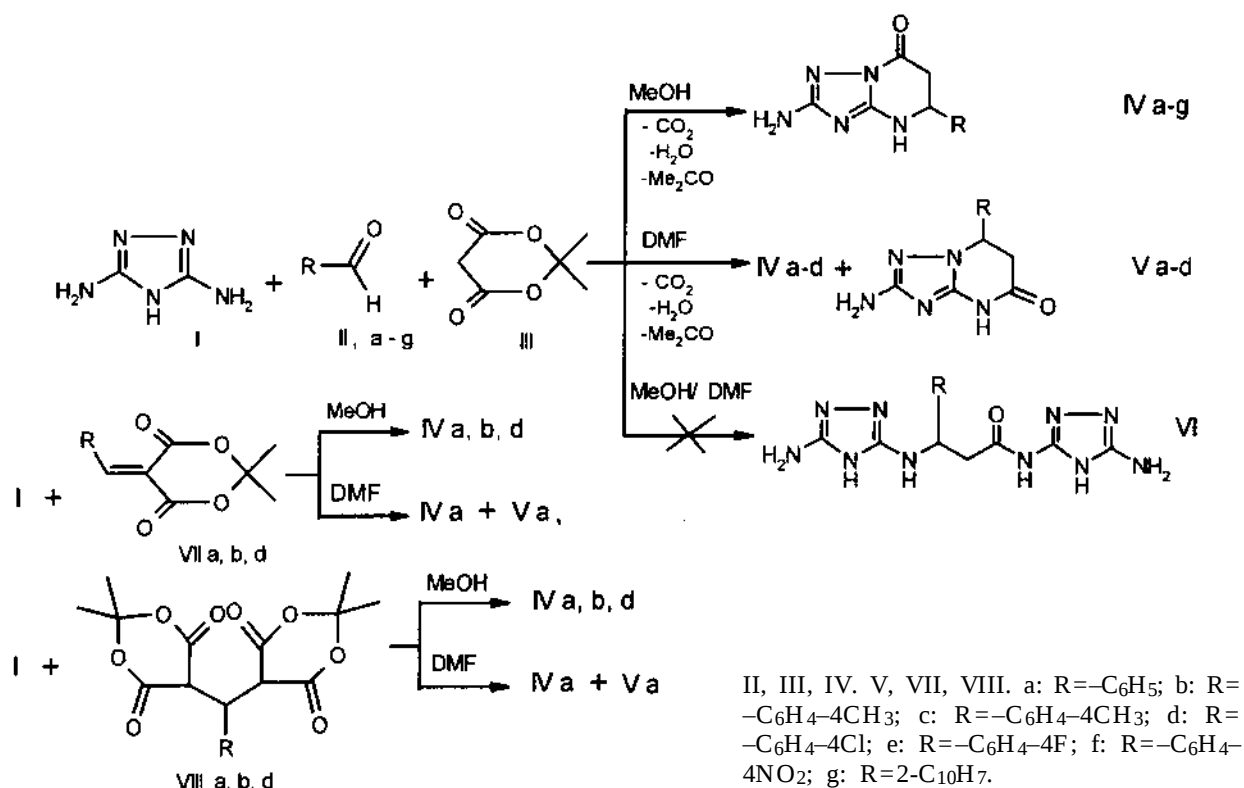
Циклоконденсации α -аминоазолов с карбонильными 1,3-бизлектрофилами — широко распространенный метод синтеза азолопиримидиновых или пиримидиновых систем [1—3]. При этом наиболее обсуждаемыми остаются вопросы региональности такого взаимодействия, обусловленные неэквивалентностью реакционных центров в молекуле амина и карбонильного соединения. Ранее нами исследованы реакции 3-амино-1,2,4-триазола с арилметиленпроизводными кислоты Мельдрума, а также их синтетическими эквивалентами или предшественниками и показано, что в зависимости от условий проведения процессов возможно образование как конденсированных систем — тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-5-онов, так и продуктов линейного строения — 3-арил-N-(2Н-1,2,4-триазол-3-ил)-3-(2Н-1,2,4-триазол-3-

иламино)пропионамидов [4, 5]. В ряду последних были выявлены вещества с выраженной антиоксидантной и антигипергликемической активностью [6].

Цель настоящей работы — установить направленность взаимодействия 3,5-диамино-1,2,4-триазола (I) в реакциях с замещенными бензальдегидами (II а-г) и кислотой Мельдрума (III), а также продуктами их межмолекулярной конденсации — арилметиленпроизводными кислоты Мельдрума (VII а,b,d) и аддуктами Михаэля (VIII а,b,d) в различных условиях.

Оказалось, что при кипячении эквимольных количеств исходного аминоксолола I, бензальдегидов II а-г и 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона III в метаноле образуются арилзамещенные 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-7-оны (IV а-г). Анало-

© В.В. Липсон, В.В. Бородина, М.Г. Широбокова, 2005



Т а б л и ц а 1

Характеристики соединений IV a–g и IX a,d

Соедине- ние	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Брутто- формула	Найдено вычислено, %			ИК-спектр, KBr, ν, cm^{-1}	Выход, %
			C	H	N		
IV a	268–271	C ₁₁ H ₁₁ N ₅ O	<u>58.00</u> 57.64	<u>4.86</u> 4.80	<u>30.60</u> 30.57	3460, 3340–2800, 1724, 1632, 1560	31(A), 37(Б), 35(В), 42(Г), 21(Д), 20(Е), 23(Ж), 22(З)
b	292–295	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₂	<u>55.68</u> 55.60	<u>5.07</u> 5.02	<u>27.09</u> 27.03	3468, 3284–2800, 1720, 1636, 1560	42(A), 44(Б), 45(В), 24(Д)
c	287–290	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O	<u>59.22</u> 59.26	<u>5.40</u> 5.35	<u>28.84</u> 21.81	3464, 3292–2800, 1736, 1636, 1560	54(A), 18(Д)
d	282–285	C ₁₁ H ₁₀ N ₅ ClO	<u>50.14</u> 50.09	<u>3.85</u> 3.80	<u>26.60</u> 26.57	3416, 3332–2800, 1720, 1628, 1564	50(A), 55(Б), 53(В), 56(Г), 20(Д), 23(З)
e	273–275	C ₁₁ H ₁₀ N ₅ FO	<u>53.39</u> 53.44	<u>3.97</u> 4.05	<u>28.30</u> 28.34	3472, 3268–2800, 1740, 1640, 1560	51 (A)
f	>350	C ₁₁ H ₁₀ N ₆ O ₃	<u>48.15</u> 48.18	<u>3.69</u> 3.65	<u>30.71</u> 30.66	3418, 3348–2800, 1724, 1636, 1560, 1352	45(A)
g	269–272	C ₁₅ H ₁₃ N ₅ O	<u>64.56</u> 64.52	<u>4.69</u> 4.66	<u>25.07</u> 25.09	3456, 3344–2800, 1720, 1636, 1556	41(A)
IX a	170–172	C ₉ H ₉ N ₅	<u>57.69</u> 57.75	<u>4.74</u> 4.81	<u>37.46</u> 37.43	3272, 3108, 1664	57
d	260–262	C ₉ H ₈ N ₅ Cl	<u>48.71</u> 48.76	<u>3.65</u> 3.61	<u>31.69</u> 31.60	3316, 3120, 1664	68

гичный результат получен и при использовании в качестве биелектрофильных компонент конденсации арилметилиденпроизводных кислоты Мельдрума VII a,b,g и аддуктов Михаэля на ее основе VIII a,b,g (см. схему).

Состав и строение соединений IV a–g подтверждены данными элементного анализа и спектральными методами (табл. 1, 2). Экспериментально установленный элементный состав (см. табл. 1) отвергает для рассматриваемых веществ структуру триазилами́дов β-триазилилфенилпропионовой кислоты VI. В образовании полученных соединений принимает участие лишь одна молекула аминоксазола I. В то же время приведенным данным элементного анализа соответствуют два типа структур — IV и V. 2-Амино-7-арил-4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-5-оны V a–d были синтезированы нами ранее циклоконденсацией диамина I с эфирами замещенных коричневых кислот [7]. Их физико-химические и спектральные характеристики, представленные в упомянутой работе, не совпадают с таковыми для продуктов IV a–d. Так, в ИК-спектрах соединений IV a–g (см. табл. 1) полосы колебаний карбонильной группы (1720

—1724 см^{–1}) смещены на 20 см^{–1} в длинноволновую область по сравнению со значениями $\nu_{C=O}$ для 5-оксоизомеров V [7]. В спектрах продуктов IV a–g представлены также полосы поглощения ассоциированных amino- и иминогрупп (3468—3416 и 3348—3284 см^{–1} соответственно), частично перекрывающиеся колебаниями метиленовых фрагментов.

В спектрах ЯМР ¹H (табл. 2) соединений IV a–g присутствуют сигналы протонов: арильного кольца, заместителей, NH₂ и NH групп, а также фрагмента –CH–CH₂– в пиримидиновом цикле, образующего A₂X систему. Отметим существенное смещение сигналов иминогруппы на 3.4—2.9 м.д. в область более сильного поля по сравнению с установленными ранее значениями для 5-оксопроизводных V a–d [7]. Этот факт свидетельствует в пользу такого взаимного расположения групп NH и C=O, какое имеет место в структурах IV a–g. Следовательно, направленность формирования пиримидинового цикла в рассматриваемых соединениях соответствует ацилированию эндоциклического реакционного центра, а не аминоксгруппы в молекуле азола I.

Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР ¹H соединений IV a–g и IX a,d в ДМСО-*d*₆ (δ, м.д.), КССВ (J, Гц)

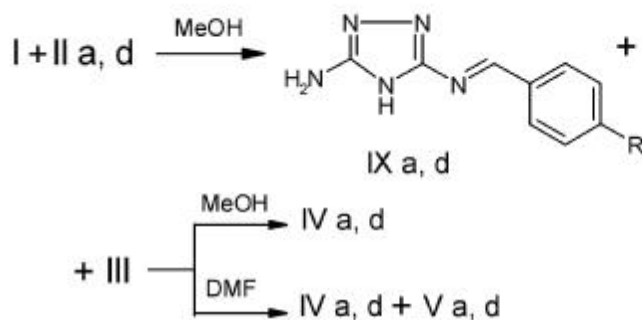
Соединение	NH (1H, уш.с.)	NH ₂ (2H, уш.с.)	H _{Ar} , м; протоны заместителей	Протоны гетероциклического фрагмента
IV a	8.47	5.69	7.24–7.36 (5H)	4.87 (1H, т, 5-H _X , J _{AX} =7.1); 2.87 (2H, д, 6-H _{A2} , J _{A2} = –14.2)
b	8.44	5.72	6.92, 7.29 (4H, д.д., J=8.2) 3,73 (3H, с, OCH ₃)	4.81 (1H, т, 5-H _X , J _{AX} =7.2); 2.85 (2H, д, 6-H _{A2} , J _{A2} = –14.4)
c	8.50	5.78	7.14, 7.23 (4H, д.д., J=8.2) 2.25 (3H, с, CH ₃)	4.80 (1H, т, 5-H _X , J _{AX} =7.2); 2.83 (2H, д, 6-H _{A2} , J _{A2} = –14.6)
d	8.49	5.71	7.42 (4H)	4.89 (1H, т, 5-H _X , J _{AX} =7.5); 2.88 (2H, д, 6-H _{A2} , J _{A2} = –15.0)
e	8.51	5.74	7.47 (4H)	5.01 (1H, т, 5-H _X , J _{AX} =7.4); 2.90 (2H, д, 6-H _A , J _{A2} = –14.6)
f	8.62	5.75	7.67; 8.23 (4H, д.д., J=8.5)	5.08 (1H, т, 5-H _X , J _{AX} =7.1); 2.93 (2H, д, 6-H _A , J _{A2} = –14.2)
g	8.63	5.81	7.50–7.89 (7H)	5.03 (1H, т, 5-H _X , J _{AX} =7.0); 2.95 (2H, д, 6-H _A , J _{A2} = –15.6)
IX a	11.88	5.90	7.48–8.04 (5H)	9.00 (1H, с)*
d	11.98	5.96	7.54; 7.95 (4H, д.д., J=8.2)	8.99 (1H, с)*

* Сигнал протона фрагмента –N=CH–.

При проведении реакции диамина I с бензальдегидами II а–d и диоксандионом III, а также бензилиденпроизводным кислоты Мельдрума VII а или аддуктом Михаэля VIII а в среде ДМФА выделены смеси тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-7- и -5-онов, с преимущественным содержанием последних. Соотношение 7- и 5-оксоизомеров IV а–d и V а–d в смесях оценено методом ЯМР. Разделение проведено с помощью последовательной кристаллизации из воды и смеси 2-пропанол–ДМФА. Соединения IV а–d идентичны полученным в среде метанола. Идентификация продуктов V а–d осуществлена путем сопоставления их физико-химических и спектральных характеристик с описанными в работе [7].

Таким образом, в среде ДМФА отмечается потеря селективности взаимодействия 3,5-диамино-1,2,4-триазола с биелектрофильными производными кислоты Мельдрума. Наряду с уже отмеченной выше направленностью формирования пиримидинового кольца реализуется противоположная, обусловленная взаимодействием эндоциклического атома азота в молекуле амина I с β -электрофильным реакционным центром непредельного карбонильного соединения, а аминогруппы — с карбонильной группой 1,3-биелектрофила, которая приводит к образованию 5-оксоизомеров V а–d.

Среди интермедиатов трехкомпонентной конденсации аминазола I с бензальдегидами II и кислотой Мельдрума III возможно образование не только арилметиленпроизводных VII и аддуктов VIII, но и азометинов IX. Мы осуществили синтез оснований Шиффа (IX а, d) (табл. 1, 2) и исследовали их взаимодействие с 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионом III в метаноле и ДМФА.



При этом в метаноле были получены лишь продукты IV а, d, в то время как в ДМФА вновь отмечено образование смесей 5- и 7-оксопроизводных. Следовательно, азометины в среде ДМФА

выступают в качестве "депо" бензальдегидов.

Подводя итог рассмотрению особенностей взаимодействия 3,5-диамино-1,2,4-триазола с бензальдегидами и кислотой Мельдрума, а также их синтетическими эквивалентами в различных условиях, можно констатировать, что региоселективное образование арилзамещенных 4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-7-онов в мягких условиях следует рассматривать как кинетически контролируемый процесс. В более жестких условиях отмечается потеря селективности взаимодействия, что приводит к образованию смесей 5- и 7-оксоизомеров, с преимущественным содержанием термодинамически более стабильных 4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-5-онов. Этот результат согласуется с выявленными ранее [1, 2] закономерностями образования азолопиримидиновых систем в реакциях такого типа.

ИК-спектры зарегистрированы на спектрометре Specord M-82 для таблеток KBr, спектры ЯМР ^1H — на спектрометре Varian-200 для растворов в $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт — ТМС. Контроль состава реакционных смесей и чистоты полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент — метанол : ацетон : хлороформ (1:3:1).

2-Амино-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-7-он IV а. Раствор 0.2 г (2 ммоль) амина I, 0.21 г (2 ммоль) бензальдегида II а и 0.29 г (2 ммоль) 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диола III в 5 мл метанола кипятили 1.5 ч, охлаждали и отфильтровывали 0.14 г соединения IV а.

Аналогично получали соединения IV б–g.

Б. Смесь 0.2 г (2 ммоль) амина I, 0.46 г (2 ммоль) бензилиденпроизводного VII а [8] в 5 мл метанола кипятили 1 ч, охлаждали и отфильтровывали 0.17 г соединения IV а.

Аналогично получали соединения IV б, d.

В. Смесь 0.2 г (2 ммоль) амина I, 0.76 г (2 ммоль) аддукта Михаэля VIII а [8] в 5 мл метанола кипятили 1 ч, охлаждали и отфильтровывали 0.16 г соединения IV а.

Аналогично получали соединения IV б, d.

Г. Смесь 0.37 г (2 ммоль) азометина IX а и 0.29 г (2 ммоль) 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диола III в 5 мл метанола кипятили 1 ч, охлаждали и отфильтровывали 0.19 г соединения IV а.

Аналогично получали соединение IV d.

Циклоконденсация 3,5-диамино-1,2,4-триазола I с бензальдегидами II а–d и 2,2-диметил-1,3-

диоксан-4,6-дионом III в среде ДМФА. Д. Смесь 0.3 г (3 ммоль) амина I, 0.32 г (3 ммоль) бензальдегида II а и 0.43 г (3 ммоль) 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диола III в 1.5 мл ДМФА кипятили 30 мин. Охлаждали, добавляли 5—7 мл 2-пропанола, отфильтровывали образовавшийся осадок — смесь 2-амино-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-7-она IV а и 2-амино-7-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-5-она V а в соотношении 1:3 по данным ЯМР ^1H . ТСХ (метанол : ацетон : хлороформ = 1:3:1) — IV а: $R_f=0.55$, V а: $R_f=0.48$. Для разделения продуктов IV а и V а смесь кипятили в воде, фильтровали и выделяли из охлажденного фильтрата 0.14 г (21 %) IV а. Нерастворимый в горячей воде остаток кристаллизовали из смеси 2-пропанол—ДМФА (2:1) и выделили 0.44 г (64 %) V а.

Аналогично получали соединения IV б—д и V б—д.

Циклоконденсация 3,5-диамино-1,2,4-триазола I с бензилиденпроизводным кислоты Мельдрума VII а в ДМФА. Е. Смесь 0.2 г (2 ммоль) амина I, 0.46 г (2 ммоль) бензилиденпроизводного VII а в 1 мл ДМФА кипятили 30 мин, охлаждали, добавляли 7 мл 2-пропанола и отфильтровывали смесь IV а и V а. Разделяли продукты способом, описанным выше. Выход IV а — 0.09 г (20 %); выход V а — 0.28 г (61 %).

Циклоконденсация 3,5-диамино-1,2,4-триазола I с аддуктом Михаэля VIII а в ДМФА. Ж. Смесь 0.2 г (2 ммоль) амина I, 0.76 г (2 ммоль) аддукта Михаэля VIII а в 1 мл ДМФА кипятили 30 мин, охлаждали, добавляли 7 мл 2-пропанола, отфильтровывали смесь IV а и V а, которую разделяли описанным выше способом. Выход IV а — 0.11 г (23 %); выход V а — 0.31 г (68 %).

3N-Бензилиден-(3,5-диамино-1,2,4-триазол) IX а. Раствор 0.20 г (2 ммоль) амина I и 0.21 г (2 ммоль) альдегида II а в 10 мл пропанола-2 кипятили 1 ч. Реакционную массу охлаждали и отфильтровывали 0.21 г (57 %) соединения IX а.

Аналогично получали IX д.

Циклоконденсация азометинов IX а, д с кис-

лотой Мельдрума III в ДМФА. З. Смесь 0.37 г (2 ммоль) азометина IX а и 0.29 г (2 ммоль) 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диола III в 1.5 мл ДМФА кипятили 30 мин, охлаждали и отфильтровывали 0.41 г смеси IV а и V а. Смесь разделяли описанным выше способом. Выход IV а — 0.1 г (22 %); выход V а — 0.31 г (67 %). В аналогичных условиях проводили реакцию азометина IX д с кислотой Мельдрума III.

РЕЗЮМЕ. Взаємодія 3,5-діаміно-1,2,4-триазолу з бензальдегідами і кислотою Мельдрума, а також арилметиліденпохідними або адуктами Міхаєля на її основі в метанолі призводить до арилзаміщених 4,5,6,7-тетрагідро-1,2,4-триазоло[1,5-а]піримідин-7-онів. При проведенні реакції у ДМФА утворюється суміш 5- та 7-оксоізомерів.

SUMMARY. The interaction of the 3,5-diamino-1,2,4-triazole with benzaldehydes and Meldrum's acid, either with its arylmethylenes derivatives or Michael adducts in methanol leads to the arylsubstituted 4,5,6,7-tetrahydro-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ones. The mixture of 5- and 7-oxoisomers has been found when the reaction is carried out in DMF.

1. Fisher G. // Adv. Heterocycl. Chem. -54. -1993. -Р. 81—138.
2. Ямашкин С.А., Кучеренко Н.Я., Юровская М.А. // Химия гетероцикл. соединений. -1997. -№ 5. -С. 579—597.
3. Орлов В.Д., Десенко С.М. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов. -Харьков: Фолио, 1998.
4. Липсон В.В., Орлов В.Д., Десенко С.М. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -1999. -№ 5. -С. 664—668.
5. Пат. 58768А Україна, МПК 7 С 07 С 231/00, С 07 D 249/08. -Опубл. 15.08.03; Бюл. № 8.
6. Пат. 43676А Україна, МПК 7 А 61 К 31/16, 31/41. -Опубл. 17.12.01; Бюл. № 11.
7. Липсон В.В., Десенко С.М., Орлов В.Д. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2000. -№ 11. -С. 1542—1549.
8. Залукаев Л.П., Анохина И.К., Можяев М.Г. Деп. в ВИНТИ. -1973. -№ 6606-73.

В.Е. Пашинник, А.И. Гузырь, А.В. Боровиков, Ю.Г. Шермолович

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,2'-бис(1,3-БЕНЗОКСАЗОЛИЛ)ДИСУЛЬФИДА С ХЛОРОМ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИДА КАЛИЯ

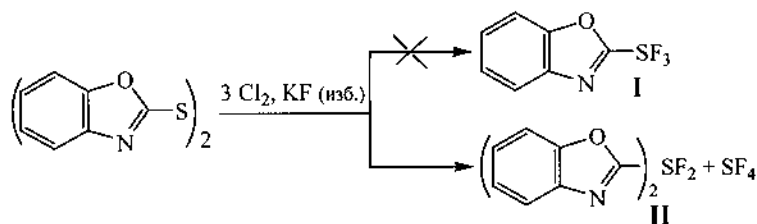
Показано, что взаимодействие 2,2'-бис(1,3-бензоксазолил)дисульфида с тремя мольными эквивалентами хлора в присутствии избытка фторида калия как фторирующего агента приводит к образованию 2,2'-бис(1,3-бензоксазолил)дифторсульфурана и четырехфтористой серы.

Органилтрифторсульфураны, в частности диалкиламинотрифторсульфураны, нашли широкое применение как фторирующие агенты, а также как исходные соединения для синтеза разнообразных типов сераорганических соединений [1—3]. Известные методы получения органилтрифторсульфуранов базируются на использовании труднодоступных, дорогих и токсичных реагентов, таких как четырехфтористая сера или дифторид серебра [1]. В последнее время нами был разработан универсальный, синтетически удобный метод получения органилтрифторсульфуранов RSF_3 из соответствующих дисульфидов, хлора и фторида калия [4]. Этим методом были получены морфолино-, пиперидино-, фенил-, *p*-нитрофенилтрифторсульфураны, а также первый представитель гетерилтрифторсульфуранов, содержащих трифторсульфурановую группировку у углеродного атома гетероцикла — бензтиазолил-2-трифторсульфуран.

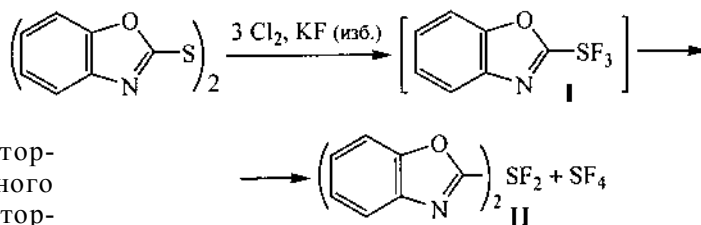
С целью расширения границ применения данной реакции и выяснения влияния природы гетероцикла на возможность образования и стабильность гетерилтрифторсульфуранов мы исследовали взаимодействие 2,2'-бис(1,3-бензоксазолил)дисульфида с хлором в присутствии фторида калия. Можно было ожидать, что эта реакция будет протекать по пути, аналогичному для 2,2'-бис(бензтиазолил)дисульфида [4], и продуктом реакции будет бензоксазолил-2-трифторсульфуран I.

Однако оказалось, что эта реакция не приводит к образованию трифторсульфурана I, а протекает более сложно и основными продуктами ее являются 2,2'-бис(1,3-бензоксазолил)дифторсульфуран II и четырехфтористая сера (см. схему далее).

Вероятно, реакция 2,2'-бис(1,3-бензоксазолил)дисульфида с хлором в присутствии фтори-

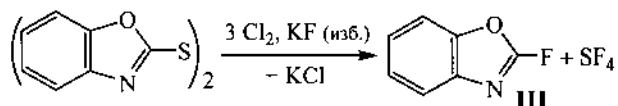


да калия протекает по пути, аналогичному для 2,2'-бис(бензтиазолил)дисульфида и приводит к бензоксазолил-2-трифторсульфурану I, который в условиях проведения реакции быстро диспропорционирует на 2,2'-бис(бензоксазолил)дифторсульфуран II и четырехфтористую серу:



В спектре ЯМР ^{19}F реакционной смеси наблюдаются сигналы при 59.06 м.д. (уширенный синглет) и два уширенных синглета при -51.30 и -49.71 м.д., которые были отнесены нами к сигналам ядер фтора в четырехфтористой сере [5] и 2,2'-бис(бензоксазолил)дифторсульфуране II соответственно. Следует отметить, что в спектре ЯМР ^{19}F реакционной смеси, кроме приведенных выше сигналов, наблюдается также синглетный сигнал при -94.23 м.д., который был идентифицирован нами как сигнал ядра фтора в 2-фторбензоксазоле. Образование 2-фторбензоксазола III при реакции 2,2'-бис(1,3-бензоксазолил)дисульфида с хлором в присутствии фторида калия свидетельствует о том, что наряду с расщеплением S-S связи при действии хлора на исходный дисульфид и образованием 2,2'-бис(бензоксазолил)дифторсульфурана II происходит также и расщепление C-S связи

и образование 2-хлорбензоксазола, который в условиях проведения реакции превращается в описанный ранее 2-фторбензоксазол III [6]:



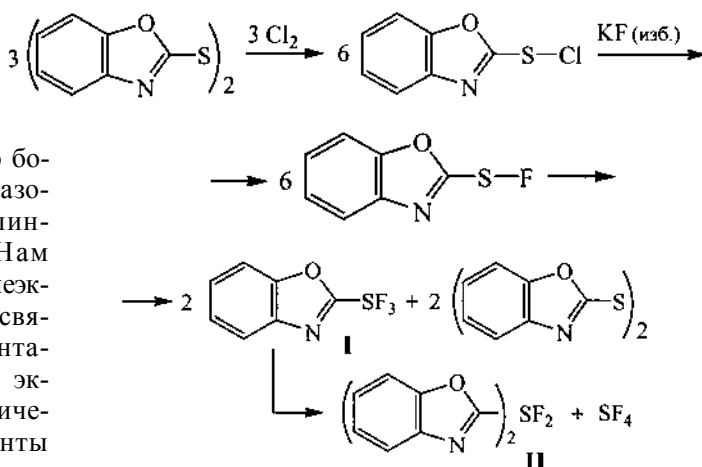
После отгонки в вакууме из реакционной смеси растворителя и летучих продуктов в остатке образовался 2,2'-бис-(бензоксазолил)дифторсульфуран II, который был охарактеризован спектральными и аналитическими методами.

В спектре ЯМР ^{19}F 2,2'-бис(бензоксазолил)-дифторсульфурана II наблюдается два дублета при -54.09 и -50.92 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия ($J_{\text{FF}}^2 = 123.75$ Гц). Столь близкое расположение сигналов атомов фтора в соединении II делает маловероятным объяснение их неэквивалентности за счет экваториального и аксиального расположения атомов фтора в тригональной бипирамиде. Наблюдаемое различие в химических сдвигах аксиальных и экваториальных ядер фтора, как правило, гораздо больше и достигает 94.23 м.д. в случае бензтиазолил-2-трифторсульфурана с константой спин-спинового взаимодействия $J_{\text{FF}}^2 = 49.39$ Гц. Нам представляется более вероятным то, что неэквивалентность двух аксиальных ядер фтора связана с различной пространственной ориентацией бензоксазольных циклов относительно экваториальной плоскости молекулы II. Химические сдвиги ядер фтора и значение константы спин-спинового взаимодействия для соединения II близки по значению к наблюдаемым ранее для неэквивалентных атомов фтора в триметилен-1,1-дифторсульфуране, содержащем в 3-положении кольца метильную группу (два дублета при -16.30 и 7.03 м.д., $J_{\text{FF}}^2 = 167.00$ Гц) [7]. В спектре ЯМР ^1H соединения II также наблюдаются две группы сигналов для неэквивалентных бензоксазольных заместителей (см. экспериментальную часть).

Следует отметить, что 2,2'-бис(бензоксазолил)дифторсульфуран II является первым представителем дифторсульфуранов со связью C-S, содержащих гетероциклические остатки у атома серы.

Образование 2,2'-бис(бензоксазолил)дифторсульфурана II при взаимодействии 2,2'-бис(бензоксазолил)дисульфида с хлором в присут-

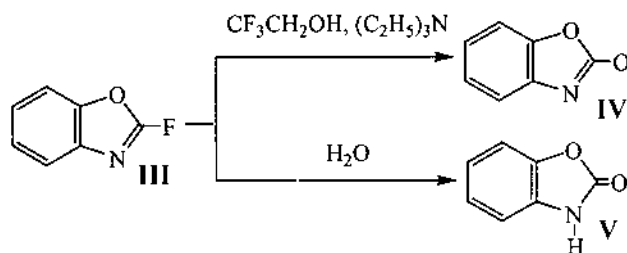
ствии фторида калия мы объясняем следующим образом. На первом этапе этой реакции 2,2'-бис(бензоксазолил)дисульфид взаимодействует с хлором с расщеплением S-S связи и образованием бензоксазолил-2-сульфенилхлорида. В дальнейшем, под действием фторида калия, происходит замещение атома хлора в хлорсульфенильной группе на атом фтора и образование бензоксазолил-2-сульфенилфторида. Последний, как и большинство других представителей этого типа соединений [8—10], диспропорционирует с образованием бензоксазолил-2-трифторсульфурана I и 2,2'-бис(бензоксазолил)дисульфида. В свою очередь, бензоксазолил-2-трифторсульфуран I, являясь неустойчивым соединением, диспропорционирует далее, как, например, некоторые арилокси- и азолтрифторсульфураны [11—14], с образованием 2,2'-бис(бензоксазолил)дифторсульфурана II и четырехфтористой серы:



Как видно из приведенных выше уравнений, одним из продуктов этих превращений является исходный 2,2'-бис(бензоксазолил)дисульфид. С целью включения его в реакционный процесс во взаимодействие с 2,2'-бис(бензоксазолил)дисульфидом вводились три мольных эквивалента хлора.

Как отмечалось выше, при выделении из реакционной смеси 2,2'-бис(бензоксазолил)дифторсульфурана II, ацетонитрил и летучие продукты отгонялись в вакууме в ловушку. Однако в связи с тем, что температуры кипения ацетонитрила и 2-фторбензоксазола III близки, последний не может быть выделен из ацетонитрильного раствора фракционной отгонкой и, наряду со спектральными методами, образование его было доказано и химическими превращения-

ми. Так, при взаимодействии ацетонитрильного раствора 2-фторбензоксазола III с 2,2,2-трифторэтанолом в присутствии триэтиламина был получен соответствующий 2-(2,2,2-трифторэтокси)-бензоксазол IV, а гидролиз соединения III протекает с образованием бензоксазолидин-2-она V.



Таким образом, показано, что взаимодействие 2,2'-бис(1,3-бензоксазолил)дисульфида с тремя мольными эквивалентами хлора в присутствии избытка KF как фторирующего агента приводит к образованию 2,2'-бис(1,3-бензоксазолил)дифторсульфурана II и четырехфтористой серы.

Методом ЯМР-спектроскопии была показана различная пространственная ориентация бензоксазольных циклов и, как следствие, неэквивалентность атомов фтора в молекуле дифторсульфурана II. Установлено, что наряду с расщеплением связи S-S в 2,2'-бис(1,3-бензоксазолил)дисульфиде при действии на него хлора имеет место и расщепление связи C-S, что приводит к образованию 2-фторбензоксазола.

Реакции с веществами, чувствительными к кислороду и влаге воздуха, производились в атмосфере осушенного аргона. Растворители осушены перегонкой над P_4O_{10} . Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F записаны на спектрометре Varian VRX-300 с рабочими частотами 299.9 и 282.2 МГц соответственно. Химические сдвиги даны относительно сигналов остаточных протонов CHCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7.26$), C_6H_6 ($\delta_{\text{H}} = 7.16$) для спектров на ядрах водорода и C_6F_6 ($\delta_{\text{F}} = -162.9$) в качестве внутреннего стандарта для спектров на ядрах фтора. Масс-спектры получены на приборе MX-1321. В реакциях использован фторид калия "sprey-dried" 99 %.

Взаимодействие 2,2'-бис-(1,3-бензоксазолил)-дисульфида с хлором в присутствии избытка фторида калия. К суспензии 7.41 г (24.67 ммоль) 2,2'-бис(бензоксазолил)дисульфида и 7.41 г (440.00 ммоль) KF в 120 мл безводного CH_3CN при комнатной температуре и интенсивном перемешивании прикапывали раствор 5.90 г (83.20 ммоль)

Cl_2 в 200 мл безводного CH_3CN . Перемешивали в течение 2 ч и оставили на ночь. ЯМР ^{19}F контроль реакционной смеси показал наличие в ней сигналов ядер фтора в SF_4 (59.04 м.д.), 2,2'-бис(бензоксазолил)дифторсульфуране II (два уширенных синглета при -51.30 и -49.71 м.д.), 2-фторбензоксазоле III (-94.26 м.д.) и незначительное количество SOF_2 (73.60 м.д.). Реакционную смесь отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме. В остатке — 4.19 г. Спектр ЯМР ^{19}F раствора остатка в C_6D_6 показал наличие дублета дублетов при -51.21 м.д. (дифторсульфуран II). По данным спектроскопии ЯМР ^1H , в 4.19 г сырого продукта содержится 1.45 г (4.73 ммоль) (57.7 %) дифторсульфурана II и 2.41 г (8.02 ммоль) (48.7 %) 2,2'-бис(бензоксазолил)дисульфида. Дифторсульфуран II отделили от 2,2'-бис(бензоксазолил)дисульфида кристаллизацией из гексана.

2,2'-Бис(бензоксазолил)дифторсульфуран (II). Т.пл. 52 °С (гексан). Спектр ЯМР ^{19}F (м.д., гексан): -54.09 д (1F, SF_2 , $J_{\text{FF}}^2 = 123.75$ Гц), -50.92 д (1F, SF_2 , $J_{\text{FF}}^2 = 123.75$ Гц). ЯМР ^1H (м.д., C_6D_6): 6.44–6.64 м (4H, аромат.Н), 6.65–6.70 м (3H, аромат.Н), 7.38 д (1H, $J_{\text{HH}}^3 = 8.10$ Гц, аромат.Н). MS (m/z , %): 306 (M^+ , 46), 156 ($[\text{C}_7\text{H}_4\text{FON}]^+$, 30), 150 ($[\text{C}_7\text{H}_4\text{NOS}]^+$, 100).

Найдено, %: F 12.64; S 10.78. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: F 12.41; S 10.47.

Спектр ЯМР ^{19}F ацетонитрильного раствора из ловушки показал наличие в растворе сигналов ядер фтора в 2-фторбензоксазоле (-94.26 м.д.) и SF_4 (59.04 м.д.). Четырехфтористую серу отогнали в вакууме при 40 мм рт.ст. Ацетонитрильный раствор 2-фторбензоксазола разделили на две части. Одну часть обработали смесью 2,2,2-трифторэтанола и триэтиламина по методике, приведенной ниже.

2-(2,2,2-Трифторэтокси)-бензоксазол (IV). К раствору 2-фторбензоксазола в ацетонитриле прибавили по каплям при перемешивании смесь 1.11 г (11.09 ммоль) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и 1.13 г (11.16 ммоль) триэтиламина. Растворитель упарили в вакууме, маслообразный остаток экстрагировали сухим гексаном (100 мл). После отгонки гексана в остатке находился 2-(2,2,2-трифторэтокси)-бензоксазол. Выход 1.93 г, т.пл. 30 °С. Спектр ЯМР ^{19}F (м.д., CH_3CN): -73.34 с (3F, CF_3). Спектр ЯМР ^1H (м.д., CDCl_3): 4.93 к (2H, $J_{\text{FH}}^3 = 8.10$ Гц, CH_2), 7.20–7.56 м (4H, аромат.Н). MS (m/z , %): 217 (M^+ , 9), 149 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 45).

Найдено, %: C 49.59; H 2.70; F 26.21; N 6.75.

C₉H₆F₃NO₂. Вычислено, %: С 49.77; Н 2.79; F 26.25; N 6.45.

1,3-Бензоксазолин-2-он (V). Раствор 2-фторбензоксазола в ацетонитриле оставили на воздухе при 20 °С в течение 48 ч. Затем растворитель упарили в вакууме при 0.02 мм рт.ст. В остатке — масло, которое после обработки гексаном затвердевает. Т.пл. 130 °С (из гексана), по литературным данным, т.пл. 137—139 °С [15]. Спектр ЯМР ¹Н (м.д., DMSO-*d*⁶): 7.04–7.29 м (4Н, аромат.Н), 11.62 уш.с (1Н, NH). MS (*m/z*, %): 135 (M⁺, 100).

РЕЗЮМЕ. Показано, що взаємодія 2,2'-біс(1,3-бензоксазоліл)дисульфід з трьома мольними еквівалентами хлору в присутності надлишку фториду калію в якості фторуєчого агенту приводить до утворення 2,2'-біс(1,3-бензоксазоліл)дифторсульфурану, тетрафториду сірки та 2-фторо-1,3-бензоксазолу.

SUMMARY. It was shown, that the reaction of 2,2'-bis(benzoxazolyl) disulfide with three molar equivalents of chlorine in the presence of excess of potassium fluoride as a fluorinating agent, leads to the formation of 2,2'-bis(benzoxazolyl) difluorosulfurane, sulfur tetrafluoride, and 2-fluorobenzoxazole.

1. Markovsky L., Pashinnik V. // Rev. on Heteroatom Chem. -1989. -2. -P. 112—151.

2. Hudlicky M. // Fluorination with Diethylaminosulfur Trifluoride and Related Aminofluorosulfuranes. Organic Reactions. -New York: John Wiley & Sons, Inc., 1988. -P. 513—637.
3. Markovsky L.N., Pashinnik V.E. // New Fluorination Agents in Organic Synthesis / Eds. L.S. German, S.V. Semskov. -Springer Verlag: Berlin, 1989. -P. 254—271.
4. Pashinnik V.E., Martyniuk E.G., Tabachuk M.R. et al. // Synth. Commun. -2003. -33, № 14. -P. 2505—2509.
5. Muetterties E.L., Phillips W.D. // J. Amer. Chem. Soc. -1959. -81, № 5. -P. 1084—1088.
6. Watanabe Y., Mukaiyama T. // Chem. Lett. -1978. -4. -P. 349—352.
7. Denney D.B., Denney D.Z., Hsu Y.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -95, № 12. -P. 4064, 4065.
8. Seel F., Gombler W. // Angew. Chem. -1969. -81, № 20. -P. 789, 790.
9. Gombler W., Budenz R. // J. Fluor. Chem. -1976. -7, № 1–3. -P. 115—122.
10. Seel F. // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. -1974. -16. -P. 297—333.
11. Syvret R.G. // Inorg. Chem. -1999. -38, № 21. -P. 4784—4788.
12. Wessel J., Behrens U., Lork E., Watson P.G. et al. // Inorg. Chem. -1999. -38, № 21. -P. 4789—4794.
13. Darragh J.I., Hossain S.F., Sharp D.W.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1975. -№ 3. -P. 218—221.
14. Hetzheim A., Schlaak G., Kerstan C. // Pharmazie. -1987. -42, № 2. -P. 80—82.
15. Chetmicki, S. // Chem. Ber. -1887. -20. -P. 177—179.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 02.04.2004

УДК 547.541.127/128

В.А. Савелова, И.А. Белоусова, Ю.С. Симаненко, Л.Н. Вахитова, Б.В. Панченко

КАТАЛИЗ 1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2,2,2]ОКТАНОМ И ЕГО СМЕСЬЮ С ПИРИДИН-N-ОКСИДОМ РЕАКЦИИ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С 4-ТОЛУОЛСУЛЬФОХЛОРИДОМ

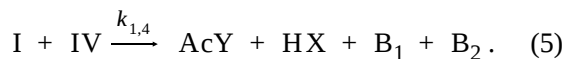
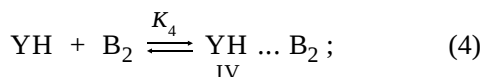
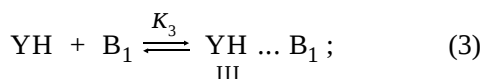
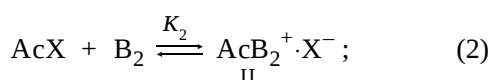
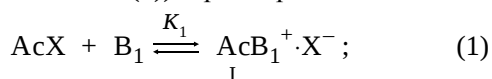
Установлено отсутствие синергического эффекта каталитической пары 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан—пиридин-N-оксид в реакции 2-(4-диметиламинофенилазо)бензойной кислоты с 4-толуолсульфохлоридом (диоксан, 250 °С). На этом основании сделано заключение о нецелесообразности использования данной каталитической пары в практическом ацилировании, так как 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан сам обеспечивает эффективный комбинированный нуклеофильно-общесосновный механизм катализа.

Для катализа органическими основаниями процессов нуклеофильного замещения в неводных средах до недавнего времени были известны только два механизма — нуклеофильный и общесосновный [1]. В серии исследований, выполненных нами в последние годы и посвященных

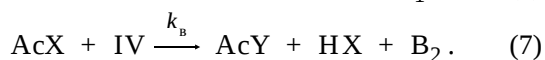
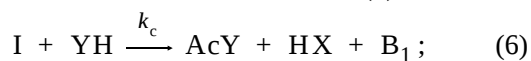
изучению каталитических эффектов смесей двух органических оснований в процессах ацильного переноса, доказан третий механизм — комбинированный нуклеофильно-общесосновный [2—7]. Этот механизм, представляющий собой симбиоз указанных выше классических механиз-

© В.А. Савелова, И.А. Белоусова, Ю.С. Симаненко, Л.Н. Вахитова, Б.В. Панченко, 2005

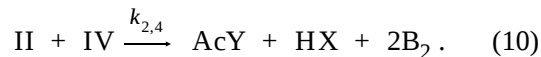
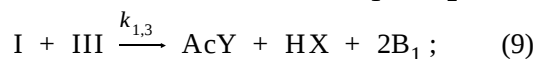
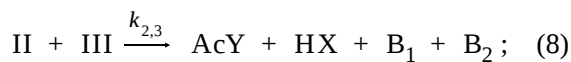
мов, как правило, отличается значительно более высокой эффективностью по сравнению с каждым из них (явление синергизма) и реализуется при использовании такой пары катализаторов, один из которых является ярко выраженным "нуклеофилом", а второй — ярко выраженным "основанием". При доказательстве данного механизма нами использована, в основном, каталитическая пара пиридин-N-оксид—триэтиламин в процессах ацилирования фенолов и карбоновых кислот галогенангидридами карбоновых, сульфоновых кислот и органических кислот фосфора в апротонной среде. В этой паре пиридин-N-оксид (B_1) активирует электрофильный субстрат (AcX) как нуклеофильный катализатор (равновесие (1)), а триэтиламин (B_2) активирует нуклеофильный реагент YH как общесосновный катализатор (равновесие (4)). Роль процессов активации субстрата триэтиламином по нуклеофильному механизму (равновесие (2)), а также активации нуклеофильного реагента пиридин-N-оксидом по общесосновному механизму (равновесие (3)) пренебрежимо мала:



Синергизм смеси оснований B_1 и B_2 в системе пиридин-N-оксид—триэтиламин является следствием того, что скорость реакции (5) существенно выше, чем суммарная скорость взаимодействия комплекса I с неактивированным нуклеофильным реагентом YH — классический нуклеофильный катализ (6) — и комплекса IV с неактивированным субстратом AcX — классический общесосновный катализ (7):



В общем случае наряду с указанными маршрутами в суммарную скорость образования продукта AcY могут вносить вклады скорости следующих процессов:



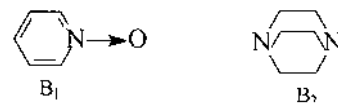
Процессы (5) и (8) описывают реакцию между комплексами, образованными различными основаниями B_1 и B_2 . Следовательно, они могут быть реализованы только при использовании смеси оснований и потому ответственны за увеличение (синергизм) или уменьшение скорости (антагонизм) относительно аддитивной величины. Процессы (9) и (10) описывают реакции между комплексами, образованными одним и тем же основанием — B_1 или B_2 соответственно. Таким образом, в общем случае эффект синергизма, выраженный в "единицах" эффективной константы скорости псевдопервого порядка по убыли реагента, находящегося в недостатке ($\Delta k^{\text{эф}}, \text{с}^{-1}$), будет равен [2]:

$$\Delta k^{\text{эф}} = k_{1,4}^{\text{эф}} + k_{2,3}^{\text{эф}} = k^{\text{эф}} - (k_c^{\text{эф}} + k_b^{\text{эф}} + k_{1,3}^{\text{эф}} + k_{2,4}^{\text{эф}}), \quad (11)$$

где $k^{\text{эф}}, \text{с}^{-1}$ — эффективная константа скорости псевдопервого порядка в присутствии смеси оснований B_1 и B_2 ; $k_{1,3}^{\text{эф}}, k_{1,4}^{\text{эф}}, k_{2,3}^{\text{эф}}, k_{2,4}^{\text{эф}}, k_c^{\text{эф}}$ и $k_b^{\text{эф}}$ — эффективные константы скорости, с^{-1} индивидуальных маршрутов (5)–(10) в тех же концентрационных условиях.

Результат действия смеси двух оснований в принципе легко рассчитать, если известны термодинамические (для (1)–(4)) и кинетические (для (5)–(10)) характеристики процессов. Однако независимое измерение этих величин возможно, как правило, в редких, а зачастую в исключительных случаях.

В настоящей работе поставлена задача исследовать каталитический эффект смеси таких оснований, в которой в отличие от системы пиридин-N-оксид—триэтиламин *a priori* можно ожидать помимо маршрута (5) вклада других кинетически значимых взаимодействий. В этом плане представляет интерес смесь пиридин-N-оксида (B_1) с 1,4-диазабицикло[2,2,2]октаном (B_2):

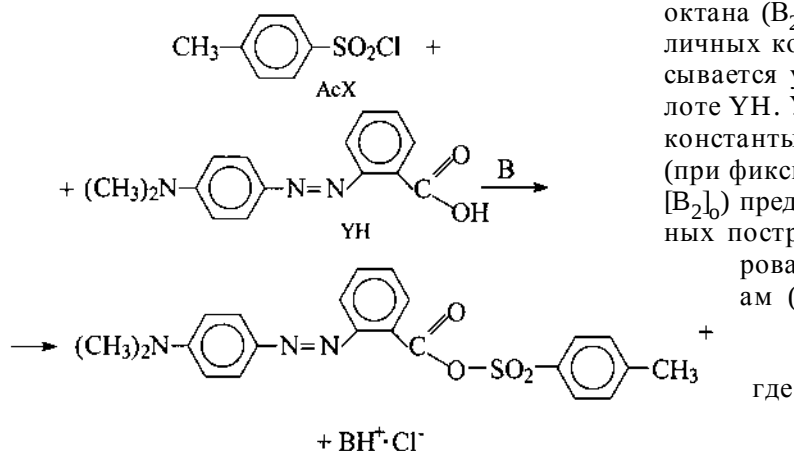


Известно, что аналогично триэтилмину 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан является эффектив-

ным общесновным катализатором [8], но в отличие от него может быть и эффективным нуклеофильным катализатором, в частности, в процессах ацилирования галогенангидридами арилсульфокислот [9].

Применение триэтиламина в качестве общего основания для практических целей, в том числе в гетерополиконденсации, ограничено из-за побочных реакций при повышении температуры [10]. Поэтому на практике нередко используется также 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан [11], который по своей основности ($pK_a^{H_2O}$ 8.8) близок к триэтиламину ($pK_a^{H_2O}$ 10.65).

Каталитический эффект смеси оснований B_1 и B_2 изучен в настоящей работе на примере реакции 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойной кислоты (YH) с 4-толуолсульфохлоридом (AcX) в диоксане при 25 °C:



Скорость реакции изучали при следующих соотношениях начальных концентраций реагентов и катализаторов: $[\text{YH}]_0 \ll [\text{B}]_0$ и $[\text{YH}]_0 \ll [\text{AcX}]_0$, при этом соотношение между $[\text{B}]_0$ и $[\text{AcX}]_0$ варьировалось от избытка до недостатка одного из них.

В присутствии индивидуальных катализаторов B_1 и B_2 возможна реализация химических стадий (6) и (7), а также (9) и (10) в исследуемых концентрационных условиях.

Ранее [6] было установлено, что скорость процессов (6) и (9), в которых как субстрат (AcX), так и реагент (YH) активированы пиридин-N-оксидом (B_1), в диоксане настолько низка, что ее не удастся измерить в соответствующем концентрационном режиме. Причина этого явления со-

стоит в том, что в реакциях очень слабых нуклеофилов (карбоновые кислоты, фенолы, спирты, вода и др.) только нуклеофильной активации субстрата (уравнение (1)) недостаточно для заметного снижения энергетического барьера; необходима также мощная общесновная активация нуклеофильного реагента (уравнение (3)) [2, 3, 5—7]. Однако в процессе (6) она вообще отсутствует, а в комплексе пиридин-N-оксида с кислотой YH (III) не обеспечивает эффективно переноса протона ни в исходном ($K_3 = 0.9$ л/моль [3]), ни в переходном состоянии реакции (9) из-за низкой основности катализатора B_1^* . Таким образом, вкладом процессов $k_c^{\text{эф}}$ и $k_{1,3}^{\text{эф}}$ в общую скорость реакции можно пренебречь [6].

Скорость взаимодействия 4-толуолсульфохлорида с кислотой YH в присутствии существенно более основного 1,4-диазабицикло[2,2,2]октана (B_2) достаточно высока и изучена в различных концентрационных режимах. Она описывается уравнением первого порядка по кислоте YH. Условия эксперимента и эффективные константы скорости первого порядка $k^{\text{эф}}$, с^{-1} (при фиксированных концентрациях $[\text{AcX}]_0$ или $[\text{B}_2]_0$) представлены в таблице. Анализ этих данных построен на предположении, что процесс

рования осуществляется по параллельным ам (7) и (10):

$$k^{\text{эф}} = k_B^{\text{эф}} + k_{2,4}^{\text{эф}}, \quad (12)$$

$$k_B^{\text{эф}} = k_E[\text{AcX}] \cdot \alpha; \quad (13)$$

$$k_{2,4}^{\text{эф}} = k_{2,4}[\text{II}] \cdot \alpha. \quad (14)$$

Здесь kT и $k_{2,4}$ л/(моль·с) — константы скорости бимолекулярных процессов (7) и (10); $[\text{AcX}]$ и $[\text{II}]$, моль/л — равновесные концентрации ацилирующего агента и ациламмониевого интермедиата II, α — доля комплекса IV ($[\text{YH}] = [\text{YH}]_0 \cdot \alpha$).

Величины $[\text{AcX}]$ и $[\text{II}]$ можно найти путем решения уравнения (15) относительно соответствующего неизвестного

$$K_2 = \frac{[\text{II}]}{[\text{AcX}][\text{B}_2]}, \quad (15)$$

где $[\text{AcX}] = [\text{AcX}]_0 - [\text{II}]$; $[\text{B}_2] = [\text{B}_2]_0 - [\text{II}]$, а величину α — по уравнению:

* Можно предположить, что по этой же причине будет незначительной и скорость реакции (8) между комплексами II и III в присутствии смеси катализаторов.

Результаты анализа кинетических данных для реакции 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойной кислоты с 4-толуолсульфохлоридом в присутствии 1,4-диазабицикло-[2,2,2]октана в диоксане при 25 °С

Серия	[AcX] ₀ ·10 ³	[B ₂] ₀ ·10 ³	k ^{эф} ·10 ²	[AcX]·10 ³	[II]·10 ⁴	α	k _в , л/(моль·с)	β, %	γ, %
	моль/л								
А	2.43	17.6	1.74	2.18	2.54	0.386		45.2	54.8
		29.8	3.65	2.03	4.02	0.515		32.8	67.2
		35.1	4.61	1.97	4.60	0.556		29.3	70.7
		54.0	7.43	1.79	6.43	0.659		21.2	78.8
Б	5.64	2.02	0.682	5.57	0.731	0.0658	16.3	88.0	12.0
		4.07	1.74	5.49	1.45	0.124	20.8	78.5	21.5
		6.10	2.34	5.43	2.15	0.176	17.6	70.9	29.1
		6.91	3.11	5.40	2.43	0.194	21.8	68.2	31.7
		8.13	3.39	5.36	2.83	0.221	19.3	64.6	35.4
В	8.80	2.36	1.34	8.67	1.30	0.0736	18.1	86.6	13.4
		3.76	2.41	8.59	2.06	0.114	20.4	80.1	19.9
		4.72	3.29	8.54	2.57	0.139	22.4	73.6	26.4
		6.11	3.84	8.47	3.30	0.173	19.4	71.2	28.8
		7.07	4.75	8.42	3.80	0.195	21.0	68.1	31.9
		7.99	5.31	8.37	4.27	0.214	20.6	65.4	34.6
		9.43	6.48	8.30	5.00	0.244	21.4	61.6	38.4
Г	18.0	2.38	2.36	17.7	2.54	0.0714	16.1	87.1	12.9
		3.81	3.23	17.6	4.04	0.110	12.7	80.8	19.2
		4.77	4.46	17.5	5.03	0.134	14.0	77.0	23.0
		6.10	5.72	17.4	6.39	0.165	13.5	72.4	27.6
		7.15	6.23	17.25	7.45	0.188	11.6	69.1	30.9
		7.63	7.14	17.2	7.93	0.198	12.8	67.7	32.3
		8.10	7.89	17.2	8.40	0.208	13.5	66.4	33.6
		8.59	8.61	17.1	8.88	0.218	14.0	65.0	35.0
Д	8.3	2.38	1.46	8.18	1.24	0.0755	21.0	86.4	13.6
		16.6	2.39	16.4	2.36	0.0720	17.7	87.0	13.0
		24.9	3.30	24.6	3.38	0.0688	17.1	87.5	12.5
		33.2	3.46	32.8	4.31	0.0659	13.7	88.0	12.0
		41.5	4.16	41.0	5.15	0.0632	13.9	88.5	11.5
		58.1	5.01	57.4	6.64	0.0585	12.9	89.3	10.7
		83.0	5.54	82.1	8.48	0.0625	11.0	90.3	9.7
Е	4.77	1.58	3.48	1.09	0.144	25.9	75.4	24.6	
		8.80	3.21	8.54	2.60	0.140	21.4	76.0	24.0
		18.0	4.46	17.5	5.03	0.134	14.0	77.0	23.0
		27.0	5.80	26.3	7.18	0.128	12.5	78.0	22.0
		35.9	6.90	35.0	9.10	0.123	11.5	78.8	21.2

П р и м е ч а н и е. [AcX] и [II] — равновесные концентрации ацилирующего агента и комплекса II; α — доля комплекса IV; β и γ — вклады общесосновного и комбинированного нуклеофильно-общесосновного катализа, рассчитанные по формулам (20) и (21) с использованием усредненного по сериям Б–Е значения k_в = 16.9 ± 0.7 л/(моль·с) (k_{2,4} = 175 ± 36 л/(моль·с)).

$$\alpha = \frac{K_4([B_2]_0 - [II])}{1 + K_4([B_2]_0 - [II])}. \quad (16)$$

Для этого необходимо знать численные значения констант равновесия K_2 и K_4 . Величина K_4 (36.2 ± 2.5 л/моль), характеризующая равновесный процесс образования водородносвязанного комплекса между кислотой УН и 1,4-дизабицикло[2,2,2]октаном, определена в настоящей работе УФ-спектрофотометрическим методом. Величину K_2 путем прямого исследования равновесия (2) измерить не удалось. Поэтому для этой цели нами был применен кинетический метод. Предположив, что в концентрационных условиях $[B_2]_0 \gg [AcX]_0$ (при $[YH]_0 \ll [AcX]_0$) процесс протекает преимущественно по маршруту (10), приходим к следующему выражению для k^{Φ} :

$$k^{\Phi} = k_{2,4}^{\Phi} = \frac{k_{2,4}K_2K_4[AcX]_0[B_2]_0^2}{(1 + K_2[B_2]_0)(1 + K_4[B_2]_0)}. \quad (17)$$

Путем несложных преобразований получаем линеаризованный вариант данного уравнения:

$$\frac{k^{\Phi}(1 + K_4[B_2]_0)}{[B_2]_0^2} = k_{2,4}K_2K_4[AcX]_0 - K_2 \left(\frac{k^{\Phi}}{[B_2]_0} + k^{\Phi}K_4 \right). \quad (18)$$

В соответствии с уравнением (18) проанализированы данные для серии А (см. таблицу). Их соответствие указанной зависимости иллюстрирует прямая на рис. 1, тангенс угла наклона которой численно равен константе равновесия K_2 (6.7 ± 0.8). Из значения отсекаемого отрезка 103 ± 2 при $[AcX]_0 = 2.43 \cdot 10^{-3}$ моль/л с использованием значений $K_2 = 6.7$ и $K_4 = 36.2$ рассчитана величина $k_{2,4} = 175 \pm 37$ л/(моль·с).

На примере пяти реакционных серий Б–Е (таблица) была осуществлена проверка гипотезы о том, что в общем случае процесс ацилирования кислоты УН 4-толуолсульфохлоридом в присутствии основания B_2 протекает по двум параллельным маршрутам (уравнение (12)). Это сделано путем расчета величин k_B по уравнению (19) при использовании значений $k_{2,4}$ и K_2 , найденных из серии А:

$$k_B = \frac{k^{\Phi}k_{2,4}[II] \cdot \alpha}{[AcX] \cdot \alpha} \quad (19)$$

(для расчета α , как и выше, использовали значе-

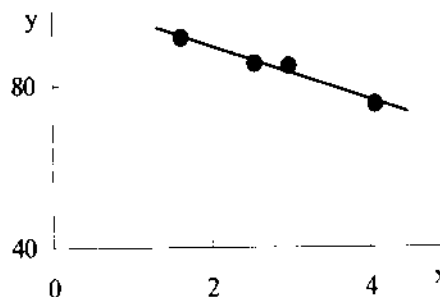


Рис. 1. Зависимость функции y от переменной x в координатах уравнения (18) для реакции 4-толуолсульфохлорида с 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойной кислотой в присутствии 1,4-дизабицикло[2,2,2]октана в диоксане при 25°C . Значения y и x вычислены по данным серии А в таблице; $y = k^{\Phi}(1 + K_4[B_2]_0)/[B_2]_0^2$, $x = k^{\Phi}(K_4 + 1/[B_2]_0)$.

ние $K_4 = 36.2$ л/моль). Как видно, величины k_B близки между собой как в пределах одной реакционной серии, так и для разных серий. Учитывая приближенность оценки величин $k_{2,4}$ и K_2 из серии А (см. ниже), полученный результат проверки можно считать удовлетворительным.

Соотношение вкладов общесосновного механизма катализа (β , таблица) — процесс (7) — и комбинированного нуклеофильно-общесосновного механизма (γ , таблица) — процесс (10) — рассчитывали по уравнениям (20) и (21) (при этом в качестве k_B в уравнении (20) использовали усредненное по данным для серий Б–Е значение $k_B = (16.9 \pm 0.7)$):

$$\beta (\%) = \frac{k_B[AcX] \cdot \alpha}{k^{\Phi}} \cdot 100; \quad (20)$$

$$\gamma (\%) = \frac{k_{2,4}[II] \cdot \alpha}{k^{\Phi}} \cdot 100. \quad (21)$$

Как видно, в случае серий Б–Г, в которых фиксирована концентрация субстрата, а изменяется концентрация катализатора, доля нуклеофильно-общесосновного катализа возрастает по мере увеличения концентрации основания B_2 . В сериях Д–Е, в которых фиксирована концентрация основания $[B_2]_0$, а изменяется концентрация субстрата $[AcX]_0$, соотношение между указанными механизмами изменяется в пользу общесосновного по мере увеличения концентрации ацилирующего агента. В серии Д, в которой использован наибольший избыток ацилирующего агента по сравнению с основанием, вклад общесосновного маршрута (7) является преобладающим (β 86—90 %). Эти факты хорошо согла-

суются с природой рассматриваемых каталитических механизмов.

Для серии А также рассчитаны величины β и γ с использованием усредненного значения $k_b^- = 16.9 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$ и получен ожидаемый результат — вклад нуклеофильно-общесосновного маршрута преобладает над общесосновным маршрутом (γ 55—80 %). Вместе с тем значения γ свидетельствуют о том, что данная серия — не самый лучший вариант для использования ее в качестве "стандартной" при расчете значений $k_{2,4}$ и K_2 по уравнению (18). Поэтому сделанную выше оценку указанных величин следует считать приближенной. Улучшить результат можно было бы, видимо, путем создания в реакционной смеси еще большего избытка основания B_2 по сравнению с серией А. Однако этого не удалось сделать из-за плохой воспроизводимости кинетических данных в такой концентрационной области. Причина этого явления нами специально не выяснялась. В качестве возможной можно предположить ограниченную растворимость интермедиата II в диоксане или наличие побочных процессов распада интермедиата II (например, гидролиз).

Таким образом, катализ 1,4-дизабицикло[2,2,2]октаном ацилирования кислоты УН 4-толуолсульфохлоридом осуществляется по двум механизмам — общесосновному и комбинированному нуклеофильно-общесосновному.

Кинетику реакции 4-толуолсульфохлорида с кислотой УН в присутствии смеси пиридин-N-оксида (B_1) и 1,4-дизабицикло[2,2,2]октана (B_2) изучали в следующих условиях (ср. [2—7]): в серии опытов концентрация $[AcX]_0$ и сумма концентраций $[B_1]_0 + [B_2]_0$ были постоянными, а изменялось соотношение между $[B_1]_0$ и $[B_2]_0$.

Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что при использовании указанной каталитической пары явление синергизма не только отсутствует, но и имеет место обратный эффект — уменьшение скорости относительно той, которая наблюдается в присутствии индивидуального основания B_2 с такой же концентрацией в растворе, что и в смеси $B_1 + B_2$. Правда, уменьшение скорости здесь можно считать незначительным (в 1.5–2 раза) по сравнению с эффектами синергизма, которые наблюдали ранее для этой же реакции в присутствии смеси пиридин-N-оксида и триэтиламина [3]. Принимая во внимание изложенное выше, можно утверждать, что такое явление может иметь мес-

то при выполнении следующих двух условий.

Первое условие: вклад скорости маршрута (5) в общую скорость реакции пренебрежимо мал. В таком случае добавление основания B_1 к B_2 не должно изменять скорость реакции. Для оценки вклада $k_{1,4}^{эф}$ в величину $k^{эф}$ необходимо знать величины констант K_1 и $k_{1,4}$. К сожалению, независимое определение их невозможно. Но если принять, что значение произведения величин $K_1 k_{1,4} = k_b^-$ для изучаемой реакции в системе пиридин-N-оксид—1,4-дизабицикло[2,2,2]октан примерно такое же, как и в системе пиридин-N-оксид—триэтиламин (по данным [7] для последней $K_1 k_{1,4} = 42.6 \text{ л}^2/(\text{моль}^2\cdot\text{с})$), а для расчета концентрации комплекса (IV) в соответствии с равновесием (4) использовать величину $K_4 = 36.2 \text{ л/моль}$, то для концентрационных условий рис. 2 рассчитанные величины $k_{1,4}^{эф}$ существенно ниже, чем экспериментально определяемые величины $k^{эф}$. Таким образом, первое условие выполняется.

Второе условие: значительный концентрационный вклад "балластных" комплексов I и III в том случае, когда первое условие выполняется. В работе [6] приведена приблизительная оценка величины $K_1 \leq 0.1 \text{ л/моль}$. Значение K_3 , полученное экспериментальным путем, равно

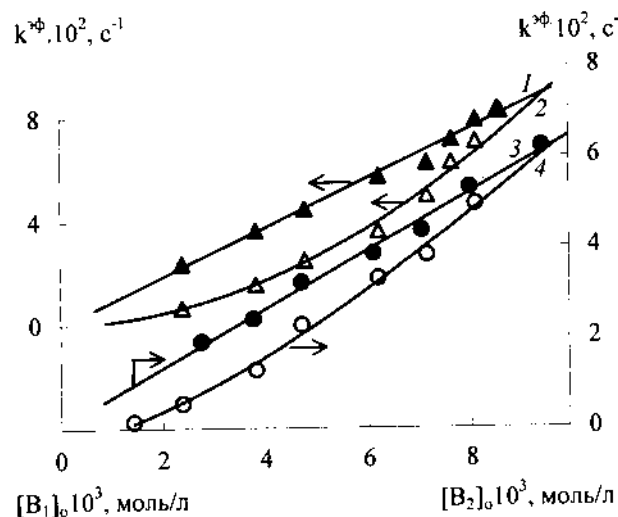
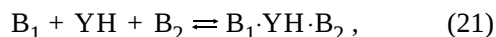


Рис. 2. Зависимость величин $k^{эф}, \text{с}^{-1}$ от концентрации 1,4-дизабицикло[2,2,2]октана (B_2) (1, 3) и от состава каталитической системы при $[B_1]_0 + [B_2]_0 = 9.4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (2, 4) для реакции 4-толуолсульфохлорида с 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойной кислотой в присутствии смеси пиридин-N-оксид (B_1)—1,4-дизабицикло[2,2,2]октан (B_2) в диоксане при 25 °С. $[AcX]_0 = 1.8 \cdot 10^{-2}$ (1, 3); $8.8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (2, 4).

0.9 л/моль [3]. Определенные в данной работе значения K_2 и K_4 равны 6.7 и 36.2 л/моль соответственно. Как видно, процессы образования комплексов II и IV, включающие основание B_2 , термодинамически выгоднее (при 25 °C), чем соответствующих комплексов, включающих основание B_1 . При равных концентрациях $[AcX]_0$, $[B_1]_0$ и $[B_2]_0$ соотношение концентраций комплексов $[II]/[I] = K_2/K_1 < 67$ и $[IV]/[III] \approx 40$. В концентрационных условиях для опытов на рис. 2 "балластные" комплексы I и III, если они даже таковыми являются, не могут заметно повлиять на концентрацию реакционноспособных комплексов II и IV. Таким образом, если выполнение первого условия позволяет объяснить отсутствие синергизма в исследуемой каталитической системе, то невыполнение второго условия не объясняет уменьшение скорости (условно — антагонизм) по сравнению с аддитивной величиной.

Желание найти объяснение указанному эффекту в рамках предложенной схемы заставляет формально идти по пути введения в систему других "балластных" комплексов. Например, предположение о возможном образовании комплекса V логически оправдывается существованием комплексов типа $B_1 \cdot HX \cdot B_2$ [12]:



где B_1 — пиридин-N-оксид, HX — кислота.

Однако УФ-спектроскопически комплекс V обнаружить не удалось — константа образования водородносвязанного комплекса IV (K_4) не изменяется при добавлении в систему $YH + B_2$ пиридин-N-оксида (B_1) (см. экспериментальную часть). Но даже если бы комплекс V и образовывался, считать его "балластным" проблематично, так как нет оснований полагать, что реакционная способность карбоксилат-анионного фрагмента в нем резко понизится по сравнению с комплексом IV. Исходя из общих соображений, эффект должен быть обратным.

Возможно, что наблюдаемое уменьшение скорости связано с наличием в исследуемой реакции какого-либо побочного процесса разложения интермедиата II. Наиболее вероятным можно предположить каталитический гидролиз субстрата, протекающий параллельно с ацилированием кислоты YH и подчиняющийся примерно тем же кинетическим закономерностям.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать вывод о том, что использование 1,4-дизабацикло[2,2,2]октана в качестве

тве общесосновной составляющей в каталитической паре нуклеофил — общее основание в процессах ацильного переноса с участием ацилгалогенидов вряд ли целесообразно, так как он сам эффективно выполняет функцию как нуклеофильного, так и общесосновного катализатора, обеспечивая, таким образом, комбинированный нуклеофильно-общесосновный механизм.

Электронные спектры поглощения записывали на приборе Specord UV Vis. Константы комплексообразования 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойной кислоты с 1,4-дизабацикло[2,2,2]октаном (B_2), а также со смесью этого основания с пиридин-N-оксидом измеряли спектрофотометрическим методом по изменению оптической плотности раствора при 475 нм и рассчитывали, как описано в работе [13]. В используемом диапазоне концентраций получены практически одинаковые значения константы комплексообразования K_4 : 36.2 ± 2.5 и 36.5 ± 2.6 л/моль соответственно. Контроль за ходом изучаемых процессов осуществляли спектрофотометрически по убыли 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойной кислоты при 500 нм [3]. Константы скорости псевдопервого порядка k^{Φ} , s^{-1} вычисляли по формуле:

$$k^{\Phi}t = \ln[(D_{\infty} - D_0)/(D_{\infty} - D_t)], \quad (23)$$

где D_0 , D_t и D_{∞} — оптические плотности раствора в начальный момент времени, момент времени t и по завершении реакции.

Обработка линейных зависимостей проводилась по методу наименьших квадратов.

Диоксан [14], пиридин-N-оксид [15] очищали по известным методикам, 1,4-дизабацикло[2,2,2]октан сублимировали в вакууме над металлическим натрием. 4-Толуолсульфохлорид дважды кристаллизовали из петролейного эфира, 2-(4'-диметиламинофенилазо)бензойную кислоту кристаллизовали из толуола.

РЕЗЮМЕ. Встановлено відсутність синергічного ефекту каталітичної пари 1,4-дізабіцикло[2,2,2]октан—піридин-N-оксид в реакції 2-(4'-диметиламінофенілазо)бензойної кислоти з 4-толуолсульфохлоридом (діоксан, 25 °C). На основі цього зроблено висновок про недоцільність використання даної каталітичної пари в практичному ацилюванні, тому що 1,4-дізабіцикло[2,2,2]октан сам забезпечує ефективний комбінований нуклеофільно-загальноосновний механізм каталізу.

SUMMARY. Catalytic mixture of pyridine N-oxide with 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane exhibits no synergic effect

in reaction of 4-toluenesulphonylchloride with 2-(4'-dimethylaminophenylazo)benzoic acid (dioxane, 25 °C). This suggests that the use of this catalytic mixture is inexpedient in applied acylation procedures, since 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane itself provides the efficiency of catalysis by a combined nucleophilic-general base mechanism.

1. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизм действия органических катализаторов. Нуклеофильный и общесосновный катализ. -К.: Наук. думка, 1984.
2. Савелова В.А., Белоусова И.А., Симаненко Ю.С., Прокопьева Т.М. // Журн. орган. химии. -1989. -25, вып. 4. -С. 677—684.
3. Савелова В.А., Белоусова И.А., Симаненко Ю.С. // Там же. -1991. -27, вып. 12. -С. 2592—2604.
4. Савелова В.А., Белоусова И.А., Симаненко Ю.С. // Там же. -1994. -30, вып. 2. -С. 236—242.
5. Симаненко Ю.С., Белоусова И.А., Савелова В.А. // Там же. -1996. -32, вып. 4. -С. 613—624.
6. Белоусова И.А., Симаненко Ю.С., Савелова В.А. // Там же. -2001. -37, вып. 7. -С. 1021—1026.

7. Белоусова И.А., Симаненко Ю.С., Савелова В.А., Панченко Б.В. // Там же. -2002. -38, вып. 2. -С. 118—121.
8. Тицкий Г.Д., Гаруша-Божко И.П., Савелова В.А. // Там же. -1989. -25, вып. 5. -С. 938—941.
9. Савелова В.А., Соломоенко Т.Н., Заславский В.Г., Ведь Т.В. // Реакц. способн. орган. соединений. -1985. -22, вып. 2. -С. 175—182.
10. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. -М.:Наука, 1972.
11. Фаркас А., Миллс Г. // Сб.: Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. -М.: Мир, 1965. -С. 186.
12. Szafran M., Dega-Szafran Z. // J. Mol. structure. -1983. -99. -Р. 195—198.
13. Benesi H.A., Hildebrand J.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1949. -71, № 8. -Р. 2703—2707.
14. Гордон Л., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
15. Литвиненко Л.М., Тицкий Г.Д., Шпанько И.В. // Журн. орган. химии. -1971. -7, вып. 1. -С. 107—113.

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

Поступила 27.02.2004

УДК 547.556 + 547.789

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

СИНТЕЗ 2-АРИЛГІДРАЗОНО-1-ЕТИЛ-2-(2-R-[1,3]ТІАЗОЛО[3,2-b][1,2,4]ТРИАЗОЛ-5-ІЛ)АЦЕТАТІВ

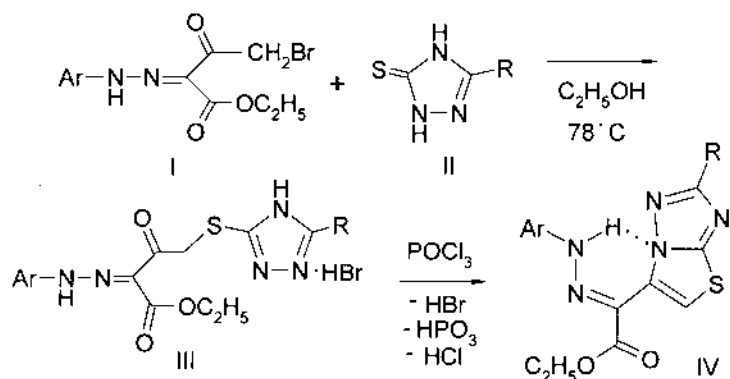
Досліджено взаємодію 3-R-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-5-тіонів з 2-арилгідразоно-1-етил-4-бром-3-оксобутаноатами. Встановлено, що при цьому утворюються гідроброміди 2-арилгідразоно-1-етил-3-оксо-4-(3-R-1Н-1,2,4-триазол-5-ілсульфаніл)бутаноатів, які при кип'ятінні з оксохлоридом фосфору (V) циклізуються в 2-арилгідразоно-1-етил-2-(2-R-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]тріазол-5-іл)ацетати.

Взаємодія 3-R-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-5-тіонів з α-галогенкетонами є одним із найбільш відомих та доступних методів синтезу 2-R¹-5-R²-[1,3]тіазоло[3,2-b][1,2,4]тріазолів. Ця реакція може протікати як в одну стадію — при кип'ятінні розчину вихідних речовин в абсолютному етанолі [1], так і в дві стадії — з виділенням проміжних 1-R¹-1-[(5-R²-4Н-1,2,4-триазол-3-ілсульфаніл)-метил]кетонів, що циклізуються в кінцеві продукти під дією поліфосфорної кислоти при 150 °С [2—4]. Окрім цього, вказані сполуки були синтезовані при взаємодії 2,3-діамінотіазолієв аренсульфонатів з карбоновими кислотами [5, 6], а також при термічній деструкції 4-арил-2-(5-арил-1Н-1,2,3,4-тетразол-1-іл)-1,3-тіазолів [7]. Слід відзначити, що [1,3]тіазоло[3,2-

b][1,2,4]тріазоли проявляють фунгіцидну та бактерицидну дію [2, 8], а тому синтез і вивчення їх нових похідних є актуальним завданням. Раніше [9] нами було розроблено препаративний метод синтезу естерів 2-арилгідразоно-4-бром-3-оксобутанової кислоти і показано, що вони можуть використовуватись для синтезу азотовмісних гетероциклів [10, 11]. Продовжуючи ці дослідження, ми встановили, що 2-арилгідразоно-1-етил-4-бром-3-оксобутаноати (I а-д) в киплячому етанолі реагують з 3-R-4, 5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-5-тіонами (II а-в) з утворенням гідробромідів 2-арилгідразоно-1-етил-3-оксо-4-(3-R-1Н-1,2,4-триазол-5-ілсульфаніл)бутаноатів (III а-ж). Останні при кип'ятінні з надлишком POCl₃ на протязі 5—30 год перетворю-

© В.М. Боднар, В.М. Брицун, А.М. Єсипенко, М.О. Лозинський, 2005

ють у 2-арилгідразоно-1-етил-2-(2-R-[1, 3]гіазоло[3,2-*b*][1,2,4]тріазол-5-іл)ацетати (IV а-ж):



Ia, IIIa, IIIe, IIIe, IVa, IVe, IVe: Ar=C₆H₅; Iб, IIIб, IIIж, IVб, IVж: Ar=*p*-NO₂C₆H₄; Ib, IIIb, IVb: Ar=*m*-CF₃C₆H₄; Iг, IIIг, IVг: Ar=*p*-ClC₆H₄; Id, IIIд, IVд: Ar=*p*-CH₃OC₆H₄; IIa, IIIa-д, IVa-д: R=H; IIб, IIIe, IVe: R=C₆H₅; IIв, IIIe, IIIж, IVe, IVж: R=CH₃.

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу синтезованих сполук наведені в табл. 1, а спектри ЯМР ¹H та ІЧ-спектри — в табл. 2. В спектрах ЯМР ¹H сполук III а-ж

характеристичними є синглетні сигнали протонів груп SCH₂CO (4.59—4.66 м.д.) та NH—N= (11.90—12.21 м.д.), речовин IV а-ж — синглетні сигнали протонів тіазольного ядра Н-6 (7.70 —7.86 м.д.) та груп NH—N= (12.18—12.36 м.д.). В ІЧ-спектрах продуктів III а-ж та IV а-ж спостерігаються характеристичні смуги поглинання груп С=О (1680—1710 см⁻¹) та NH—N= (2900—3250 см⁻¹).

Природа замісників, що знаходяться в фенільному кільці арилгідразонного фрагмента вихідних сполук I а-д, помітно впливає на вихід речовин III а-ж та IV а-ж. Якщо Ar=C₆H₅, то тіоетер III а та триазол IV а утворюються з виходами відповідно 72 і 39 %, тоді як у випадку сполук III б,в та IV б,в, які містять електроноакцепторні замісники (*p*-NO₂C₆H₄ та *m*-CF₃C₆H₄), вихід дещо збільшується і становить відповідно 76—81 та 41—43 %. Наявність електронодонорних замісників (*p*-CH₃OC₆H₄, *p*-ClC₆H₄) в арилгідразонному фрагменті сполук III г,д та IV г,д зменшує вихід відповідно до 63—70 та 31—36 %. Вплив метильної

Т а б л и ц я 1

Виходи, температури плавлення і результати елементного аналізу сполук III та IV

Сполука	Вихід, %	<i>T</i> _{пл} , °C	Обчислено, %			Брутто-формула	Знайдено, %		
			С	Н	Н		С	Н	Н
III а	72	155	40.59	3.89	16.91	C ₁₄ H ₁₆ BrN ₅ O ₃ S	40.44	3.63	17.20
б	81	171	36.61	3.29	18.30	C ₁₄ H ₁₅ BrN ₆ O ₅ S	36.45	3.22	18.13
в	76	150	37.36	3.13	14.52	C ₁₅ H ₁₅ BrF ₃ N ₅ O ₃ S	37.42	3.25	14.37
г	70	159	37.47	3.37	15.61	C ₁₄ H ₁₅ BrClN ₅ O ₃ S	37.64	3.48	15.80
д	63	160	40.55	4.08	15.76	C ₁₅ H ₁₈ BrN ₅ O ₄ S	40.67	4.21	15.65
е	68	124	48.99	4.11	14.28	C ₂₀ H ₂₀ BrN ₅ O ₃ S	49.28	4.40	14.03
є	76	153	42.06	4.24	16.35	C ₁₅ H ₁₈ BrN ₅ O ₃ S	41.81	3.95	16.64
ж	78	170	38.07	3.62	17.76	C ₁₅ H ₁₇ BrN ₆ O ₅ S	37.89	3.33	18.05
IV а	39	174	53.32	4.15	22.21	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₂ S	53.39	4.32	22.07
б	43	226	46.66	3.36	23.32	C ₁₄ H ₁₂ N ₆ O ₄ S	46.84	3.17	23.54
в	41	157	47.00	3.16	18.27	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ N ₅ O ₂ S	47.21	3.29	18.45
г	36	191	48.07	3.46	20.02	C ₁₄ H ₁₂ ClN ₅ O ₂ S	48.30	3.20	20.16
д	31	186	52.17	4.38	20.28	C ₁₅ H ₁₅ N ₅ O ₃ S	51.93	4.62	19.98
е	35	108	61.37	4.38	17.89	C ₂₀ H ₁₇ N ₅ O ₂ S	61.58	4.12	18.13
є	44	152	54.70	4.59	21.26	C ₁₅ H ₁₅ N ₅ O ₂ S	54.87	4.72	20.94
ж	47	183	48.12	3.77	22.45	C ₁₅ H ₁₄ N ₆ O ₄ S	47.83	4.06	22.73

Т а б л и ц я 2

Дані спектрів ЯМР ^1H та ІЧ-спектрів сполук III та IV

Спо- лука	Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., ТМС, КССВ (J), Гц)	ІЧ-спектр, ν , cm^{-1}
III а	1.41 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.5$), 4.30 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.5$), 4.65 с (2H, SCH_2CO), 7.21–7.65 м (5H, C_6H_5), 8.55 с (1H, Н-5 триазол), 12.02 с (1H, NH-N=)	3200–2900, 1700, 1600, 1540, 1470, 1390, 1340, 1290
б	1.50 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.3$), 4.31 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.3$), 4.61 с (2H, SCH_2CO), 7.59 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=9.1$), 8.27 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=9.1$), 8.51 с (1H, Н-5 триазол), 11.90 с (1H, NH-N=)	3200–2900, 1700, 1610, 1530, 1410, 1350, 1250, 1220
в	1.28 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.2$), 4.35 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.2$), 4.66 с (2H, SCH_2CO), 7.45 д (1H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.0$), 7.65 т (1H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.0$), 7.80 д (1H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.0$), 7.85 с (1H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.0$), 11.94 с (1H, NH-N=)	3200–2900, 1690, 1540, 1500, 1400, 1330, 1260, 1210
г	1.31 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$), 4.30 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$), 4.61 с (2H, SCH_2CO), 7.41 д (2H, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $J=7.5$), 7.49 д (2H, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $J=7.5$), 8.44 с (1H, Н-5 триазол), 11.92 с (1H, NH-N=)	3200–2900, 1690, 1600, 1540, 1500, 1400, 1380, 1340, 1260, 1210
д	1.28 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 3.77 с (3H, CH_3O), 4.26 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 4.60 с (2H, SCH_2CO), 7.02 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.7$), 7.46 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.7$), 8.44 с (1H, Н-5 триазол), 12.21 с (1H, NH-N=)	3200–2900, 1700, 1610, 1530, 1470, 1400, 1340, 1270
е	1.27 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$), 4.33 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.1$), 4.69 с (2H, SCH_2CO), 7.13–7.61 м (8H, Н аром.), 7.95 м (2H, Н аром.), 12.02 с (1H, NH-N=)	3150–2900, 1700, 1630, 1530, 1470, 1400, 1330, 1260
є	1.28 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$), 2.36 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Het}$), 4.32 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$), 4.64 с (2H, SCH_2CO), 7.14 м (1H, C_6H_5), 7.30–7.58 м (4H, C_6H_5), 12.03 с (1H, NH-N=)	3200–2900, 1710, 1620, 1540, 1470, 1390, 1300, 1260
ж	1.26 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$), 2.44 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Het}$), 4.31 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$), 4.59 с (2H, SCH_2CO), 7.61 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=9.3$), 8.26 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=9.1$), 11.92 с (1H, NH-N=)	3200–2900, 1710, 1610, 1550, 1350, 1250, 1210, 1180
IV а	1.38 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 4.40 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 7.09–7.41 м (5H, C_6H_5), 7.76 с (1H, Н-6), 9.29 с (1H, Н-2), 12.34 с (1H, NH-N=)	3200–2950, 1685, 1600, 1530, 1480, 1430, 1400, 1320
б	1.40 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.2$), 4.46 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.2$), 7.55 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=8.9$), 7.86 с (1H, Н-6), 8.25 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=8.9$), 9.29 с (1H, Н-2), 12.18 с (1H, NH-N=)	3200–2900, 1690, 1600, 1540, 1400, 1350, 1250, 1200
в	1.39 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 4.43 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=7.0$), 7.42 д (1H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.2$), 7.63 т (1H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $J=6.2$), 7.71 с (1H, Н-6), 7.73–7.79 м (2H, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 9.29 с (1H, Н-2), 12.29 с (1H, NH-N=)	3200–2950, 1700, 1600, 1550, 1500, 1400, 1380, 1330, 1260, 1210
г	1.36 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$), 4.43 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$), 7.42 д (2H, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $J=7.8$), 7.49 д (2H, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $J=7.8$), 7.78 с (1H, Н-6), 9.27 с (1H, Н-2), 12.28 с (1H, NH-N=)	3200–2900, 1690, 1600, 1540, 1510, 1490, 1460, 1320, 1240, 1180
д	1.37 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$), 3.71 с (3H, CH_3O), 4.41 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$), 7.02 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.5$), 7.49 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.5$), 7.70 с (1H, Н-6), 9.27 с (1H, Н-2), 12.36 с (1H, NH-N=)	3200–2950, 1685, 1530, 1480, 1450, 1430, 1310, 1240
е	1.30 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.6$), 4.37 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.6$), 7.10 м (1H, C_6H_5), 7.41–7.53 м (7H, C_6H_5), 7.77 с (1H, Н-6), 8.16 м (2H, C_6H_5), 12.37 с (1H, NH-N=)	3250–2900, 1685, 1610, 1540, 1480, 1440, 1430, 1330
є	1.32 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.7$), 2.26 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Het}$), 4.36 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.7$), 7.12–7.46 м (5H, C_6H_5), 7.72 с (1H, Н-6), 12.33 с (1H, NH-N=)	3200–2900, 1690, 1600, 1540, 1490, 1420, 1400
ж	1.31 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.5$), 2.29 с (3H, $\text{CH}_3\text{-Het}$), 4.35 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.5$), 7.63 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=9.3$), 7.79 с (1H, Н-6), 8.27 д (2H, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $J=9.3$), 12.30 с (1H, NH-N=)	3200–2900, 1690, 1610, 1530, 1460, 1350, 1240

групи в положенні 3 1,2,4-триазольного ядра речовин III є та IV є позначається на підвищенні виходу (відповідно 76 і 44 %), а фенільної групи в тому ж положенні — на деякому його зменшенні — до 68 (III е) і 35 % (IV е). Необхідно також відзначити, що час перетворення тіоетерів III а–ж в [1,3]тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]тріазоли IV а–ж під дією POCl_3 також залежить від природи замісників у фенільному кільці арилгідразонного фрагмента III а–ж: при наявності донорних замісників (сполуки III г,д) для завершення циклізації потрібно 30 год, а в разі акцепторних III б,в достатньо 5 год. Така різниця в реакційній здатності тіоетерів III пояснюється, можливо, тим, що електронодонорні групи, що знаходяться в арильному кільці тіоетерів III г,д, збільшують електронну густину на карбонільній групі і тим самим зменшують її реакційну здатність відносно нуклеофільної частини молекули, якою в даному випадку є NH-група 1,2,4-триазольного циклу. В той же час наявність електроноакцепторних груп в арилгідразонному фрагменті тіоетерів III б,в збільшує позитивний заряд на карбонільному атомі вуглецю, що сприяє атаці NH-групи на карбонільну групу.

Відомо, що внаслідок sp^2 -гібридизації імінного атома азоту і загальмованості обертання навколо зв'язку $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ гідразони β -дикарбонільних сполук можуть існувати у вигляді *син*-і *анти*-форм, кожна з яких може знаходитися в формі *s-цис*- і *s-транс*-конформацій [12]. Але, виходячи із даних спектроскопії ЯМР ^1H , для сполук IV а–ж можна констатувати утворення тільки однієї конформації. Раніше [13] ми отримали 1-етил-4-тіоціанато-3-оксо-2-арилгідразонобутаноати і показали, що вони циклізуються під дією HCl в залежності від природи замісника в фенільному кільці або в 2-іміно-5-(1-арилгідразоно-2-етоксиоксаліл)-4,5-дегідро-1,3-оксатіолани, або в 2-хлор-4-(1-арилгідразоно-2-етоксиоксаліл)-1,3-тіазоли. Методом рентгеноструктурного аналізу було показано, що 1,3-оксатіолани знаходяться в *син-s-цис*-формі, стабілізованій внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{NH}\cdots\text{C}=\text{O}$, а 1,3-тіазоли — в *анти-s-транс*-формі, стабілізованій внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{NH}\cdots\text{N}$. Було також встановлено, що в ІЧ-спектрах 1,3-оксатіоланів смуга поглинання карбонільної групи, яка приймає участь у водневому зв'язку, знаходиться в області 1670 см^{-1} і менше, тоді як неасоційована карбонільна група в ІЧ-спектрах

1,3-тіазолів коливається в області 1700 см^{-1} і більше. На основі цих даних можна зробити висновок, що в ІЧ-спектрах синтезованих нами 2-арилгідразоно-1-етил-2-(2-*R*-[1,3]тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]тріазол-5-іл)ацетатів IV спостерігається смуга поглинання неасоційованої групи $\text{C}=\text{O}$ ($1685\text{—}1700\text{ см}^{-1}$). Слід також відзначити, що в спектрах ЯМР ^1H сигнал протона групи Ag-NH-N= сполук IV, який знаходиться в слабкому полі $12.18\text{—}12.36$ м.д., зникає після додавання D_2O . Тому є підстави вважати, що сполуки IV утворюються в *анти-s-транс*-формі, яка є найстійкішою внаслідок стабілізації внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{NH}\cdots\text{N}$.

Таким чином, нами розроблено метод синтезу невідомих раніше 2-арилгідразоно-1-етил-2-(2-*R*-[1,3]тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]тріазол-5-іл)ацетатів, будову яких показано за допомогою ЯМР ^1H та ІЧ-спектроскопії, а склад — елементним аналізом.

Сpektри ЯМР ^1H зареєстровано на приладі Varian-300 в розчині $\text{DMSO-}d_6$, робоча частота — 300 МГц, внутрішній стандарт — ТМС. ІЧ-спектри записано на приладі UR-20 в таблетках KBr.

*Гідроброміди 2-арилгідразоно-1-етил-3-оксо-4-(3-*R*-1H-1,2,4-тріазол-5-ілсульфаніл)бутаноатів III а–д.* Розчин 0.01 моль 2-арилгідразоно-1-етил-4-бром-3-оксобутаноату (I) і 0.01 моль 3-*R*-4,5-дигідро-1H-1,2,4-тріазол-5-тіону (II) в 5 мл етанолу кип'ятили із зворотним холодильником 2—4 год, охолоджували, розчинник упарювали в вакуумі водоструминного насосу. Масло, що утворилось, закристалізовувалось на протязі 3—5 діб. Кристали переносили на фільтр, промивали гарячим бензолом (2×10 мл), сушили і перекристалізовували з етанолу.

*2-Арилгідразоно-1-етил-2-(2-*R*-[1,3]тіазоло[3,2-*b*][1,2,4]тріазол-5-іл)ацетати IV.* Розчин 0.01 моль гідроброміду III а–д в 4 мл свіжоперегнаного POCl_3 кип'ятили на масляній бані 5—30 год. Розчинник упарювали в вакуумі водоструминного насосу, залишок нейтралізували 20 %-м водним розчином NaHCO_3 . Осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою (3×10 мл), сушили і перекристалізовували з етанолу.

РЕЗЮМЕ. Изучено взаимодействие 3-*R*-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-5-тионов с 2-арилгидразоно-1-этил-4-бром-3-оксобутаноатами. Установлено, что при этом образуются гидробромиды 2-арилгидразоно-3-оксо-1-этил-4-(3-*R*-1H-1,2,4-триазол-5-илсульфанил)бутано-

атов, которые при кипячении с оксохлоридом фосфора (V) циклизуются в 2-арилгидразоно-1-этил-2-(2-R-[1,3]-тиазоло[3,2-b][1,2,4]триазол-5-ил)ацетаты.

SUMMARY. The interaction of 3-R-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-thiones with 2-arylhydrazono-1-ethyl-4-bromo-3-oxobutanoates was investigated. It was established that the result of this reaction is the formation of hydrobromides of 2-arylhydrazono-1-ethyl-3-oxo-4-(3-R-1H-1,2,4-triazol-5-ylsulfanyl)butanoates, which were transformed in 2-arylhydrazono-1-ethyl-2-(2-R[1,3]thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-5-yl)acetates under reflux with phosphor (V) oxochloride.

1. Potts K.T., Husain S. // J. Org. Chem. -1971. -**36**. -P. 10—13.
2. Kano S., Noguchi T. // Chem. Abstr. -1972. -**76**. -25295g.
3. Kano S. // Ibid. -1972. -**77**. -126492v.
4. Henichart J.P., Houssin R., Bernier J.Z. // J. Hete

- rocycl. Chem. -1986. -**23**. - P. 1531—1533.
5. Tamura Y., Ikeda M., Hayashi H. // Chem. Abstr. -1975. -**83**. -206279v.
6. Tamura Y., Ikeda M., Hayashi H. // Ibid. -1975. -**83**. -206280p.
7. Ramachandraiah G., Reddy K.K. // Indian J. Chem. Sect B. -1985. -**24**, № 8. -P. 808—810.
8. Erol D.D., Calis U., Demirdamar R., Yulug N. // J. Pharm. Sci. -1995. -**84**. -P. 462—465.
9. Лозинский М.О., Кукоца С.Н., Кудря Т.Н. и др. // Журн. орган. химии. -1969. -**5**. -С. 1432—1434.
10. Боднар В.Н., Пироженко В.В., Неплюев В.М., Лозинский М.О. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 8. -С. 132—135.
11. Боднар В.Н., Брицун В.Н., Лозинский М.О. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -**8**. -С. 1169—1172.
12. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. -М.: Изд-во Наука, 1974. -С. 56.
13. Лозинский М.О., Боднар В.Н., Соколова Ю.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1988. -**7**. -С. 1612—1618.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 01.04.2004

УДК 678.01:686.85.046.017

М.І. Шандрук, О.В. Зінченко, Л.І. Костюк, Н.В. Козак, Ю.М. Нізельський, Є.В. Лебедев

**ВПЛИВ ГІДРОКСИЛВМІСНОГО ФОСФАТУ АЛЮМІНІЮ
ТА ДИСПЕРСНОГО КВАРЦУ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ,
ЗАТВЕРДНЕНИХ ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ**

Взаємодією епоксидної смоли з водним розчином гідроксилвмісного фосфату алюмінію (АФ) одержані нові органо-неорганічні композиції, в яких неорганічні алюмофосфатні сегменти входять у структуру органічної полімерної матриці. Адгезійна міцність епоксіалюмофосфатних композицій вдвічі більша за адгезійну міцність епоксидної композиції, затвердненої поліетиленполіаміном, її можна регулювати вмістом кислого фосфату алюмінію та наповнювача дисперсного кварцу. Результати термогравіметричного аналізу свідчать про те, що модифікація епоксидної композиції АФ та дисперсним кварцем підвищує температуру першої стадії розкладу та підвищує її водопоглинання.

Здатність епоксидних груп взаємодіяти з різними хімічними сполуками створює широкі можливості для модифікації структури і властивостей епоксидних композицій. Для модифікації епоксидних композицій використовують органічні та неорганічні олігомери різної будови, а також мінеральні наповнювачі [1—3]. Завдяки здатності епоксидних груп легко взаємодіяти з неорганічними кислотами [4], в ролі модифікатора епоксидної композиції був вперше використаний водний розчин гідроксилвмісного фосфату алюмінію (АФ), в молекулах якого є рухливі атоми водню, спроможні вступати у взаємодію з епоксидними групами. Розглядаючи АФ як неорганічний модифікатор гідрофільної природи для епоксидних смол, ми дослідили властивості модифікованої системи, затвердненої в присутності хімічно нейтрального неорганічного наповнювача — дисперсного кварцу. В даній роботі вивчено вплив АФ та дисперсного кварцу на адгезійні, термічні властивості та водопоглинання епоксидної композиції, затвердненої поліетиленполіаміном.

Об'єктом дослідження були епоксидні композиції, затверднені поліетиленполіаміном і модифіковані гідроксилвмісним фосфатом алюмінію та дисперсним кварцем.

Для створення епоксіалюмофосфатних композицій (ЕАФК) використовували епоксидну смолу ЕД-20 (ДСТУ України 2093), отверджувачі — поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-02-594), водний розчин гідроксилвмісного фосфату

алюмінію з модулем $P_2O_5:Al_2O_3=3.8$, який синтезували згідно з роботою [5]. ЕАФК одержували при змішуванні епоксидної смоли з АФ та ПЕПА при різних співвідношеннях. Наповнювачем був дисперсний кварц з частинками діаметром 9—16 мкм. Дисперсний кварц вводили в епоксидну композицію в кількості 3—20 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли з отверджувачем. Процес отвердіння епоксидної композиції проводили в масі, а також між металевими (сталь—сталь) поверхнями при температурі 20 °С. Адгезійну міцність при нормальному відриві клейового з'єднання металевих поверхонь вимірювали у відповідності з ГОСТ 14760. Динамічний ТГА аналіз виконувався на дериватографі Q-1500 системи F.Paulik—L.Paulik—L.Erdey в інтервалі температур від 20 до 700 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість зростання температури складала 10 °С за хв. Вага зразків дорівнювала 50 мг.

Як видно з табл. 1, внесення АФ в епоксидну композицію, для затвердіння якої використовували ПЕПА, у всіх випадках збільшує адгезійну міцність при рівномірному відриві клейового з'єднання металевих поверхонь. Залежність адгезійної міцності епоксидного клейового з'єднання від вмісту АФ має екстремальний характер. Збільшення адгезійної міцності спостерігається від 100 до 200 %.

Висока адгезійна міцність композицій, затверднених різною кількістю АФ (табл. 2), вка-

Т а б л и ц я 1

Залежність адгезійної міцності при рівномірному відриві (σ) від вмісту АФ епоксидної композиції, отвердненої ПЕПА

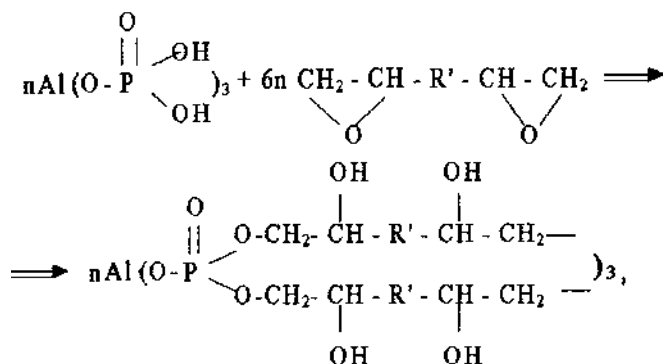
ЕД-20	ПЕПА	АФ	$\sigma_{\text{адг}}$, МПа
мас.ч.			
90	10	—	16
89	10	1	29
88	10	2	33
87	10	3	35
85	10	5	39
83	10	7	37
80	10	10	10

Т а б л и ц я 2

Залежність адгезійної міцності ЕАФК від вмісту отверджувача АФ

ЕД	АФ	$\sigma_{\text{адг}}$, МПа
мас.ч.		
93	7	26
90	10	31
85	15	25
80	20	15
60	40	14

зує на те, що АФ в епоксидній системі виступає як активний наповнювач. Наявність гідроксильних груп в молекулі АФ дозволяє запропонувати таку схему взаємодії АФ з епоксидною смолою:



де R' — залишок епоксидної смоли.

Одержана епоксидна композиція, модифікована АФ, представляє собою гібридну органо-неорганічну систему, в якій присутні органічні епоксидні та неорганічні алюмофосфатні фрагменти.

Підтвердженням хімічної взаємодії епоксидних груп з гідроксильними групами кислого фосфату алюмінію є зникнення смуги 1010 cm^{-1} коливань групи $\text{P}-\text{OH}$ і поява інтенсивної смуги 1030 cm^{-1} , характерної для коливань $\text{PO}-\text{C}$ груп [6] та зникнення смуги 930 cm^{-1} коливань епоксидного кільця в продукті реакції.

Оскільки АФ можна віднести до неорганічних модифікаторів, то інтерес викликає поведінка такої системи в присутності мінерального наповнювача — дисперсного кварцу. З метою вивчення впливу дисперсного кварцу на властивості епоксидних композицій були виготовлені зразки клейових композицій на основі ЕД-20, затвердненої ПЕПА, ЕД-20 — затвердненої АФ, на потрійній основі ЕД-20 : ПЕПА : АФ, наповнені 1, 3, 5, 10, 20 або 30 мас.ч. дисперсного кварцу. Результати вимірювань наведені в табл. 3 та 4 і на рис. 1.

Згідно з даними табл. 3, дисперсний кварц мало впливає на адгезійну міцність епоксидної клейової композиції, затвердненої ПЕПА. Лише при вмісті кварцу 10 мас.ч. спостерігається деяке підвищення адгезійної міцності (рис. 1, крива 1).

Т а б л и ц я 3

Залежність адгезійної міцності при рівномірному відриві епоксидної композиції від типу отверджувача і вмісту дисперсного кварцу

ЕД-20	ПЕПА	АФ	Кварц	σ, МПа
мас.ч.				
90	10	—	1	18
90	10	—	3	17
90	10	—	5	18
90	10	—	10	25
90	10	—	20	21
90	—	10	—	34
90	—	10	3	27
90	—	10	5	30
90	—	10	10	40
90	—	10	20	35
90	—	10	30	22

Т а б л и ц я 4

Залежність адгезійної міцності при рівномірному відриві від складу епоксидної композиції

ЕД-20	ПЕПА	АФ	Кварц	σ _{адг} , МПа
мас.ч.				
80	10	10	3	32
80	10	10	5	33
80	10	10	10	45
80	10	10	20	28
85	10	5	3	23
85	10	5	5	25
85	10	5	10	35
85	10	5	20	32

По-іншому веде себе наповнювач в епоксидній композиції, для затверднення якої брали 10 мас.ч. АФ (табл. 3). В цьому випадку дисперсний кварц суттєво підвищує адгезійну міцність епоксіалюмофосфатних композицій. Залежність адгезійної міцності від вмісту дисперсного кварцу має екстремальний характер (рис. 1, крива 2) з максимумом, що відповідає наповненню 10 мас.ч.

Адгезійна міцність епоксидних композицій, наповнених дисперсним кварцем, збільшується при внесенні в композицію двох отверджувачів — 10 мас.ч. ПЕПА і 5 мас.ч. АФ (табл. 4). Залежність адгезійної міцності від вмісту дисперсного кварцу має також екстремальний характер (рис. 1, крива 3).

Значення адгезійної міцності наповнених композицій, модифікованих 5 мас.ч. АФ в цілому

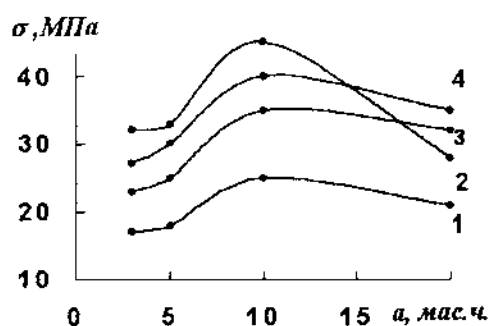


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності (σ) від вмісту дисперсного кварцу (a) епоксидних композицій: 1 — ЕД : ПЕПА = 90:10; 2 — ЕД : АФ = 90:10; 3 — ЕД : АФ : ПЕПА = 85:5:10; 4 — ЕД : АФ : ПЕПА = 70:10:10.

вищі порівняно з аналогічними композиціями, затвердненими ПЕПА (рис. 1). Екстремальна залежність адгезійної міцності від вмісту дисперсного кварцу спостерігається і в композиціях, модифікованих 10 мас.ч. АФ (рис. 1, крива 4). Максимальне значення адгезійної міцності має епоксидна композиція, модифікована 10 мас.ч. АФ з вмістом кварцу — 10 мас.ч. (рис. 1).

Таким чином, дисперсний кварц є більш активним в епоксидній системі з гідрофільним отверджувачем АФ або в системі, в якій АФ є реакційноздатним модифікатором.

Термоокиснювальну деструкцію ЕАФК, що містить від 70 до 90 мас.ч. ЕД, 0, 5, 10 мас.ч. АФ, 0; 10 мас.ч. ПЕПА та 0; 10 мас.ч. дисперсного кварцу в різних комбінаціях досліджували методом термогравіметрії (ТГА). Епоксидні композиції попередньо отверджували при температурі 100 °С протягом години.

Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференціальних кривих втрати ваги (ДТГ), враховуючи той факт, що площа піка кривої ДТГ пропорційна втраті маси на відповідній стадії (ДТГ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТГ суттєво перевищує можливості інтегральних кривих втрати ваги (ТГ).

З даних табл. 5 видно, що температурний інтервал та інтенсивність розкладу досліджуваних епоксидних композицій на першій стадії розкладу суттєво залежить від типу отверджувача. Так, перша стадія розкладу епоксидної композиції, затвердненої АФ, відбувається у вузькому температурному інтервалі і зсунута на 40 °С в бік вищих температур у порівнянні з композицією, затвердненою ПЕПА (табл. 5). Однак втрата ваги на першій стадії розкладу композиції, затвердненої АФ, вдвічі більша порівняно з втратою ваги епоксидної композиції, затвердненої ПЕПА (табл. 5).

Епоксіамінні композиції, модифіковані АФ, також мають вищу температуру максимальної швидкості розкладу на першій стадії порівняно з немодифікованою епоксіамінною композицією. Втрата ваги на першій стадії розкладу епоксидних композицій, модифікованих АФ, близька до втрати ваги композиції, затвердненої АФ. Як видно з даних табл. 5 та рис. 2, епоксидні композиції, модифіковані АФ, є більш теплостійкими в області температур до 370 °С. В той же час спостерігається більша стабільність аміновмісних епоксидних композицій в області температур 350—400 °С. Сумарна втрата ваги при температурах вищих 400 °С

Т а б л и ц я 5

Термічні характеристики епоксидних композицій

ЕД : АФ : ПЕПА : кварц	$T_{\text{поч}} - T_{\text{кін}}$ 1 стадії	Втрата ваги на стадії, %	$T_{\text{макс}}$ швидкості розкладу стадії	Втрата ваги при		Коксовий залишок
				300 °C	400 °C	
				%		
90 : 10 : 0 : 0	310–365	30.0	340	3.0	41.2	17.5
90 : 0 : 10 : 0	250–345	17.5	300	6.0	31.0	12.5
85 : 5 : 10 : 0	260–370	33.7	320	21.9	41.1	5.5
80 : 10 : 10 : 0	270–370	32.9	320	17.8	42.5	6.85
70 : 10 : 10 : 10	285–380	17.5	340	2.0	30.0	21.0
80 : 0 : 10 : 10	255–345	10.0	300	8.5	30.0	14.0
80 : 10 : 0 : 10	310–365	30.0	340	3.0	41.2	17.5

є близькою за величиною для всіх зразків.

Порівняємо термічні характеристики наповнених дисперсним кварцем епоксидних композицій. Наповнення дисперсним кварцем не впливає на температуру першої стадії розкладу епоксидної смоли, отвердненої поліаміном. Деяке зниження втрати ваги на цій стадії в присут-

ності дисперсного кварцу можна пов'язати із збільшенням частки неорганічної компоненти. Дисперсний кварц не погіршує також термічні характеристики композицій, модифікованих АФ. Одночасно втрата ваги на першій стадії розкладу композиції, наповненої дисперсним кварцем і затвердненої ПЕПА, менша майже вдвічі порівняно з композицією, затвердненою АФ і ПЕПА, і менша в три рази порівняно з втратою ваги на цій стадії композиції, затвердненої АФ.

Тобто втрата ваги на першій стадії зростає зі збільшенням вмісту частки неорганічної компоненти. З іншого боку, збільшення вмісту неорганічної компоненти підвищує температури початку розкладу та максимальної швидкості розкладу на цій стадії. Крім того, і величина коксового залишку не корелює з вмістом неорганічної компоненти (табл. 3, 4). Слід відмітити, що для зразків ЕАФК, що містять 40, 20 та 10 % АФ, коксовий залишок пропорційно зростає із збільшенням долі алюмофосфату [7]. Враховуючи одержані дані ТГА, а також дані ІЧ-спектроскопії [8] і особливості термоокиснювальної деструкції епоксидних композицій з вмістом АФ 40, 20 і 10 мас.ч. [7], можна передбачити, що в останньому випадку більш повно реалізується хімічна взаємодія органічної і неорганічної складових. При цьому термічні та адгезійні властивості суттєво визначаються гібридною органо-мінеральною матрицею, а дисперсний наповнювач виконує головним чином армуючу функцію, що покращує міцність композиції.

Представляє інтерес вивчення впливу неорганічної алюмофосфатної фази на поведінку

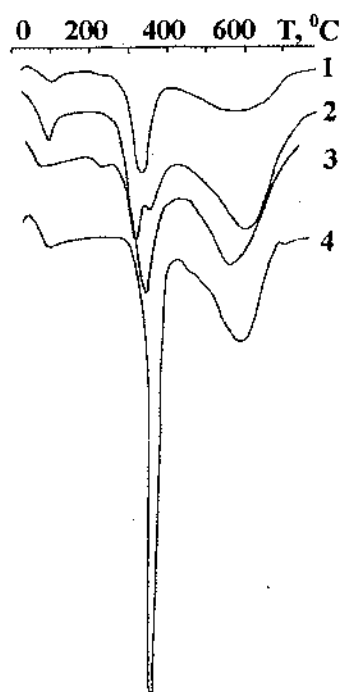


Рис. 2. Криві ДТГ для епоксидних композицій з різними затверджувачами: 1 — ЕД : АФ : ПЕПА = 80:10:10; 2 — ЕД : ПЕПА = 90:10; 3 — ЕД : ПЕПА : АФ : кварц = 70:10:10:10; 4 — ЕД : АФ = 90:10.

епоксіалюмофосфатних композицій у водному середовищі. Здатність до водопоглинання епоксіалюмофосфатних композицій досліджували методом набухання вільних плівок у воді, вимірюючи масу зразка в процесі експозиції при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ (ГОСТ 9.403). У табл. 6 приведені значення водопоглинання за добу, 30 діб та 100 діб, а на рис. 3 — зміна поглинання води на протязі 100 діб у епоксіалюмофосфатних композицій різного складу.

Т а б л и ц я 6

Залежність водопоглинання від складу епоксіалюмофосфатних композицій

ЕД	АФ	ПЕПА	Кварц	Водопоглинання, %		
мас.ч.				1 доба	30 діб	100 діб
90	0	10	0	0.26	3.0	4.7
89	1	10	0	0.15	4.4	—
87	3	10	0	0.8	4.7	—
83	7	10	0	0.7	4.8	4.5
80	10	10	0	3.3	9.0	8.3
80	10	10	3	0.96	3.5	—
80	10	10	5	0.89	7.1	—
80	10	10	10	0.46	2.3	5.8
80	10	10	20	0.77	5.8	—

Із приведених значень водопоглинання видно (табл. 6), що внесення АФ від 1 до 7 мас.ч. в епоксидну композицію збільшує її водопоглинання за 30 діб. Через 100 діб водопоглинання епоксидної композиції, яка містить 7 мас.ч. АФ, близьке до водопоглинання немодифікованої епоксидної композиції. Найбільшу кількість води поглинає протягом 30 діб композиція, для затверднення якої брали 10 мас.ч. АФ і 10 мас.ч. ПЕПА (рис. 3). Водопоглинання цієї композиції в інтервалі від 40 до 80 діб дещо знижується за рахунок вимивання неорганічної фази, після чого стає стабільним. Збільшення водопоглинання епоксидної композиції, модифікованої алюмофосфатом, можна пояснити присутністю в структурі епоксидної системи гідрофільних участків алюмофосфату. Внесення від 3 до 20 мас.ч. не здатного поглинати воду дисперсного кварцу в епоксидну композицію, затверднену 10 мас.ч. АФ і 10 мас.ч. ПЕПА, приводить до суттєвого зниження її водопоглинання (табл. 6).

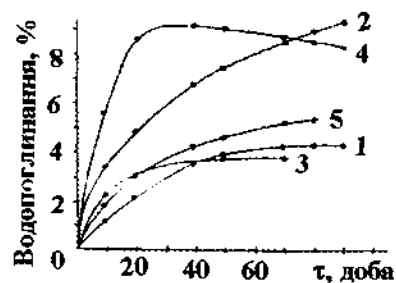


Рис. 3. Залежність водопоглинання від часу для епоксидних композицій складу: 1 — ЕД : ПЕПА = 90:10; 2 — ЕД : АФ = 90:10; 3 — ЕД : АФ : ПЕПА = 87:3:10; 4 — ЕД : АФ : ПЕПА = 80:10:10; 5 — ЕД : АФ : ПЕПА : кварц = 80:10:10:10.

Водопоглинання композицій, які містять 10 мас.ч. АФ, 10 мас.ч. ПЕПА і від 3 до 20 мас.ч. дисперсного кварцу, монотонно збільшується за 30 діб (табл.6).

Одержані результати свідчать про те, що вмістом АФ та дисперсного кварцу можна регулювати адгезійні властивості та водопоглинання. Пояснення суттєвого впливу співвідношення кількості введених органічного та неорганічного отверджувачів на термічні властивості ЕАФК вимагає більш детального вивчення взаємодій як в подвійних (ЕС + АФ; ПЕПА + АФ), так і в потрійній (ЕС + АФ + ПЕПА) системах. Цікавим є також дослідження можливості утворення однорідної гібридної органо-неорганічної сітки, а також умов формування гетерогенної системи, в якій частина АФ виділяється в окрему фазу.

РЕЗЮМЕ. Взаимодействием эпоксидной смолы с водным раствором гидроксилсодержащего фосфата алюминия (АФ) получены новые органо-неорганические композиции, в которых неорганические алюмофосфатные сегменты входят в структуру органической полимерной матрицы. Адгезионная прочность эпоксидно-алюмофосфатных композиций вдвое больше адгезионной прочности эпоксидной композиции, отвержденной полиэтиленполиамином, ее можно регулировать содержанием АФ и наполнителя дисперсного кварца. Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что модификация эпоксидной композиции АФ и дисперсным кварцем повышает температуру первой стадии разложения и ее водопоглощение.

SUMMARY. The new organic-inorganic compositions were obtained by means of epoxy resin interaction with water solution of the hydroxylmaintained aluminium phosphate. These compositions are maintained inorganic aluminium phosphate segments in the structure of organic polymer matrix. The adhesive strength of epoxy alumi-

um phosphates compositions is twice more than adhesive strength epoxy compositions hardened by polyethylenepolyamine. The results of thermogravimetric analysis showed that modification of epoxy composition by AP and dispersed quartz rises the temperature of the first stage of degradation, and carrying in the epoxy composition AP rises capacity to water absorption.

1. Амирова Л.М., Мангушева Т.А., Шагеева И.К. // Лакокрасочные материалы и их применение. -2001. № 9. -С. 8—10.
2. Пат. 2068435 Россия, МКИ⁶ (09Д 18306). -Опубл. 27.10.96.

3. Заявка 6422916 Япония, МКИ⁴ С 08 G 594. -Опубл. 25.01.89.
4. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. -Л.: Химия, 1962.
5. Сычев М.М. Неорганические клеи. -Л.: Химия, 1986.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Лебедев Є.В., Шандрюк М.І., Нізельський Ю.М. та ін. // Композиційні полімерні матеріали. -2002. -24, № 1. -С. 36—39.
8. Лебедев Є.В., Шандрюк М.І., Зінченко О.В. і др. // Там же. -2002. -24, № 1. -С. 33—35.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшла 18.07.2003

УДК 541.678:547:244

Т.В. Боровская, Ю.Н. Анисимов

АКТИВИРОВАНИЕ АМИНАМИ ПРОЦЕССОВ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ

Изучена кинетика формирования полимерных материалов при температурах 20—40 °С с использованием иницирующих систем пероксид бензоила—ацетилацетонат железа (III)—алифатические амины. Исследованы скорости сополимеризации олигоэфиракрилатов и физико-механические характеристики полученных сополимеров. При использовании предложенных сложных окислительно-восстановительных иницирующих систем установлено существенное снижение температуры отверждения и улучшение физико-механических характеристик полученных полимерных материалов.

Применение аминов различных типов ускоряет процессы разложения многих пероксидов при относительно низких температурах и позволяет их использовать в качестве иницирующих систем низкотемпературной радикальной (со)полимеризации ряда мономеров и олигомеров [1, 2]. Ранее были изучены процессы радикалообразования и иницирующая активность систем пероксиды—ацетилацетонаты переходных металлов в процессах низкотемпературной полимеризации виниловых мономеров, предложены оптимальные типы иницирующих систем [3]. Особенности иницирования низкотемпературной привитой сополимеризации олигомеров с использованием окислительно-восстановительных систем установлены в работе [4]; показана возможность прогнозирования кинетических параметров процессов и выбора оптимальных типов инициаторов. Установлено ускоряющее действие полиэтиленполиамин на процесс образования радикалов в системе пероксид бензоила (ПБ)—ацетилацетонат переходного металла как в среде инертного растворителя, так

и при совместном отверждении ненасыщенных олигоэфирных и эпоксидных смол [5].

Цель данной работы — исследование влияния алифатических аминов различных типов на кинетику процесса низкотемпературной сополимеризации олигомеров при использовании иницирующей системы ПБ—триацетилацетонат железа (III) (ТАЖ) и изучение физико-механических характеристик полученных полимерных материалов.

В качестве олигомеров использовались триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3), 70 %-е растворы полигликольмалеинатфталата (ПГМФ) в стироле (ПН-1) и в ТГМ-3 (ПН-609 21М), характеристики которых приведены в работах [6, 7]. Стирол промывали 10 %-м раствором NaOH, сушили над хлоридом кальция и перегоняли непосредственно перед работой. ПБ перед использованием переосаждали этиловым спиртом из раствора в хлороформе. В качестве аминов были выбраны: бутиламин нормальный х.ч. (БА), дибутиламин ч.д.а. (ДБА), бутиламин третичный (ТБА) ч.д.а. Растворы готовили, смешивая

© Т.В. Боровская, Ю.Н. Анисимов, 2005

приготовленные заранее растворы ПБ и ТАЖ в мономере (олигомере), затем добавляли раствор амина в мономере (олигомере) с целью получения гомогенных систем.

Кинетические характеристики сополимеризации определяли методом дилатометрии по методике [8]. Взаимодействие компонентов иницирующих систем в среде инертного растворителя исследовали методом ИК-спектроскопии с использованием специальных термостатируемых кювет, помещаемых непосредственно в спектрофотометр Specord-75 IR по методике, описанной в работах [6, 7]. Полученные сополимеры подвергали экстракции ацетоном при температуре кипения последнего в течение 6 ч в аппарате Сокслета и определяли выход нерастворимой пространственношитой фракции (гель-фракции). Содержание нерастворимой фракции (S , %) определялось как отношение массы сухого остатка после экстракции к массе полимера до экстракции. Рассчитаны параметры плотности сшивки $\rho_{сш}$ по формуле Чарлсби:

$$\rho = \frac{m^{-0.5} - 1}{1 - m},$$

где m — массовое содержание нерастворимой фракции полимера [1]. Параметр $\rho_{сш}$ является безразмерным и позволяет качественно оценивать изменение плотности поперечных сшивок в сополимерах в зависимости от условий проведения сополимеризации. Ударную вязкость композитов $a_{уд}$ определяли с использованием

$$W_{соп} \cdot 10^4, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

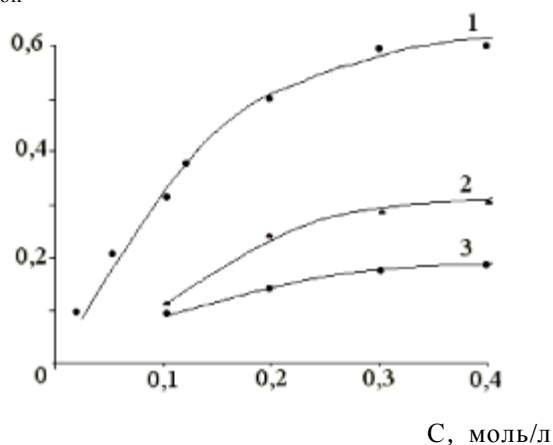


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации ($W_{соп}$) системы ПГМ—ТГМ-3 от содержания амина: 1 — БА; 2 — ДБА; 3 — ТБА. $T_{соп} = 20^\circ\text{C}$. Иницирующая система — ПБ+ТАЖ (0.02 моль/л).

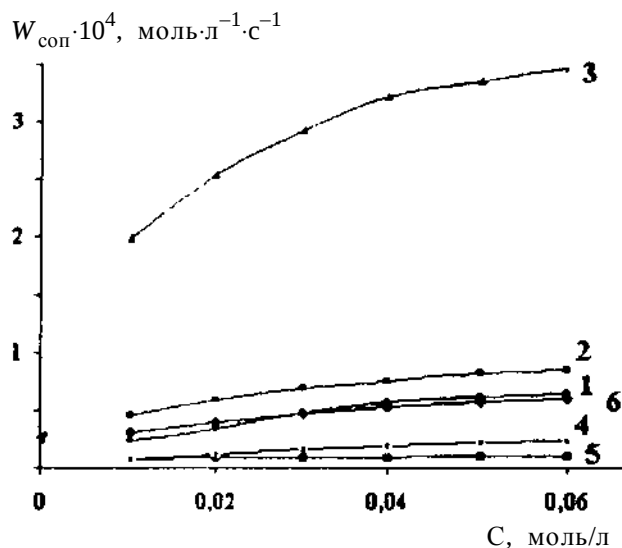


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации ($W_{соп}$, $10^4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) системы ПГМΦ+стирол (1—3) и ПГМΦ+ТГМ-3 (4—6) от содержания амина: 1, 4 — ТБА; 2, 5 — ДБА; 3, 6 — БА. $T_{соп} = 40^\circ\text{C}$. Иницирующая система — ПБ+ТАЖ (0.02 моль/л).

пластинчатых образцов размера 60×8×6 мм без надреза на маятниковом копре МК-05 при расстоянии между опорами 40 мм в соответствии с ГОСТ 9558-88 [9].

Кинетические характеристики сополимеризации приведены в таблице и на рис. 1, 2. Анализ экспериментальных данных показывает, что добавка амина существенно повышает скорость процесса. Во всех случаях при использовании выбранных олигомеров активность иницирующих систем повышается в ряду: ПБ < ПБ—ТАЖ < ПБ—ТАЖ—ТБА < ПБ—ТАЖ—ДБА < ПБ—ТАЖ—БА. Использование аминов позволяет снизить энергию активации процесса ($E_{акт}$) и во всех случаях при использовании изученных аминов снижение $E_{акт}$ инициирования наблюдается в таком же ряду. Для каждого исследованного олигомера плотность сшивки тем выше, чем активнее иницирующая система (таблица). Следует отметить, что при повышении температуры отверждения в случаях сополимеризации олигоэфирных смол плотность сшивки немного повышается, а у ТГМ-3 — существенно снижается (таблица). Это можно объяснить тем, что ТГМ-3 полимеризуется как индивидуальный олигомер, в соответствии с основным уравнением радикально-цепной полимеризации, а ПГМΦ+стирол и ПГМΦ+ТГМ-3 сополимеризуются путем прививки олигомеров к ПГМΦ и в этом случае снижение вязко-

Кинетика сополимеризации при использовании иницирующей системы ПБ—ТАЖ—амин и свойства сополимеров (концентрация ПБ и ТАЖ по 0.02 моль/л)

Состав смеси	Амин (0.02 моль/л)	$W_{\text{соп}} \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹		$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	S, %		$\rho_{\text{сш}}$	
		20 °С	40 °С		20 °С	40 °С	20 °С	40 °С
ПГМФ+30 % ТГМ-3	—	0.02	0.06	56	54.8	72.4	1.06	1.25
	ТБА	0.03	0.09	53	74.5	71.5	1.32	1.22
	ДБА	0.05	0.12	45	80.5	83.3	1.57	1.75
	БА	0.16	0.35	40	82.8	86.8	1.72	2.04
ПГМФ+30 % стирола	—	0.10	0.28	53	83.7	84.0	1.78	1.79
	ТБА	0.14	0.39	53	85.8	86.4	1.94	1.99
	ДБА	0.25	0.59	44	85.6	87.7	1.90	2.09
	БА	1.2	2.55	39	87.3	89.9	2.09	2.40
ТГМ-3	—	<0.01	0.10	—	69.9	45.5	1.18	0.82
	ТБА	0.09	0.15	50	85.3	79.6	1.90	1.52
	ДБА	0.08	0.19	43	88.6	82.7	2.20	1.68
	БА	0.22	0.44	35	90.7	86.6	2.48	1.99
Стирол	—	<0.01	0.40	—	—	—	—	—
	ТБА	0.18	0.46	48	—	—	—	—
	ДБА	0.30	0.65	40	—	—	—	—
	БА	0.95	1.87	35	—	—	—	—

сти при повышении температуры является более существенным фактором по сравнению с повышением концентрации свободных радикалов. Установлена возможность сополимеризации мономеров без ПБ, только с ТАЖ и амином. Так, при 40 °С ПГМФ+стирол сополимеризуются с начальной скоростью $W_{\text{соп}} = 0.13 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ при концентрации 0.05 моль/м ТАЖ и 0.05 моль/л БА.

Для определения оптимальной концентрации амина была изучена кинетика сополимеризации ПГМФ с ТГМ-3 с содержанием по 0.02 моль/л ПБ и ТАЖ в зависимости от концентраций всех трех аминов: 0.006—0.4 моль/л (рис. 1, 2). Как видно из рисунков, при повышении концентрации амина наблюдается приближение значений $W_{\text{соп}}$ к постоянным значениям, которые не зависят от концентрации амина. При достижении концентрации аминов 0.4 моль/л наблюдается изменение цвета от ярко-красного до темно-зеленого, при этом сополимеризация не протекает, что можно объяснить ингибирующим действием амина при слишком высоких концентрациях. Выделен осадок

из раствора ПБ—ТАЖ—БА в хлороформе ярко-зеленого цвета, устойчивый при температурах до 90—100 °С и способный иницировать радикальную полимеризацию при 40 °С. Такой осадок образуется в растворителе только в присутствии всех трех компонентов — пероксида, ацетилацетоната и амина.

Изучение ИК-спектров всех компонентов иницирующей системы и их смесей в среде четыреххлористого углерода проведено с использованием специальных термостатированных кювет. При этом наблюдалось смещение полос поглощения хелата (ТАЖ) в присутствии БА и ПБ в область меньших волновых чисел на 20—30 см⁻¹, что свидетельствует об ослаблении хелатной связи железа в комплексе.

Волновые числа, соответствующие колебательным связям Fe—O при 540 и 430 см⁻¹, в хелате в присутствии амина увеличиваются на 30 см⁻¹, что подтверждает упрочнение ковалентной связи Fe—O и ослабление донорно-акцепторной связи. Установленные характеристики химических связей разложения ТАЖ объясняют ускорение радикалообразования в присутствии

пероксида. При изучении ИК-спектров смеси компонентов иницирующей системы отмечено появление новых полос поглощения при 860, 1200 и 1500 см^{-1} . При концентрациях БА в тройной системе выше 0.4 моль/л образуется черный осадок как в среде олигомера, так и в среде инертного растворителя (бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод). Возможно, что при очень больших концентрациях амин восстанавливает железо из комплекса до нулевой степени окисления, однако в этом случае невозможно изучать кинетику процесса стандартными методами.

Было определено влияние изученных иницирующих систем на прочность сополимеров. Ударная вязкость отвержденных образцов ПГМФ—стирол и ПГМФ—ТГМ-3 несколько выше при использовании иницирующих систем, содержащих БА, по сравнению с иницированием ПБ и ПБ—ТАЖ. Большим значениям плотности сшивки соответствуют большие значения ударной вязкости полученных сополимеров. Наибольшие значения плотности сшивки и, соответственно, ударной вязкости достигаются при использовании иницирующей системы ПБ—ТАЖ—БА (рис. 3).

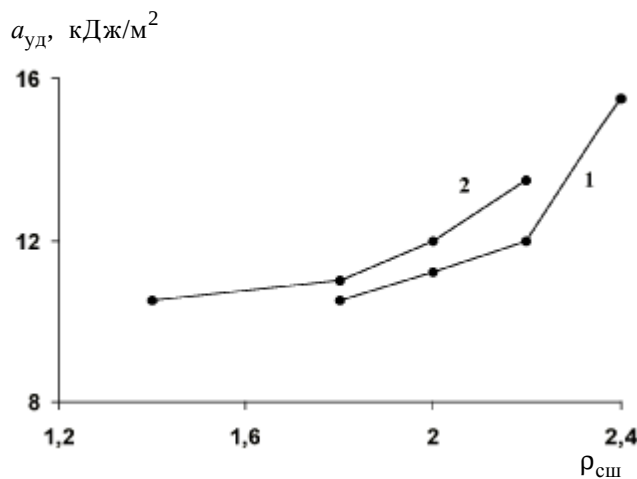


Рис. 3. Ударная вязкость сополимеров ПГМФ со стиролом (1) и ТГМ-3 (2) при использовании иницирующей системы ПБ—амин. $T_{соп}=40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, установлено, что в процессах радикальной полимеризации с использованием окислительно-восстановительных систем пероксид бензоила—ацетилацетонат железа (III)—амин, скорость полимеризации на начальных стадиях увеличивается в ряду: без ами-

на < третбутиламин < дибутиламин < нормальный бутиламин. Энергия активации иницирования для изученных композиций понижается в той же последовательности. При использовании в качестве активатора нормального бутиламина достигается большая степень прививки в процессах сополимеризации и повышение ударной вязкости изученных композитов. Предложенные иницирующие системы позволяют получать полимерные материалы при более низких температурах с высокой скоростью и лучшими физико-механическими характеристиками по сравнению с традиционными иницирующими системами пероксид—активатор.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику формування полімерних матеріалів ($T=20\text{—}40\text{ }^{\circ}\text{C}$) із застосуванням ініціюючих систем пероксид бензоїлу—ацетилацетонат заліза (III)—аліфатичні аміни. Досліджено швидкості кополімеризації олігоестеракрилатів та фізико-механічні характеристики отриманих кополімерів. При застосуванні запропонованих складних окиснювально-відновних ініціюючих систем встановлено суттєве зниження температури тверднення та покращення фізико-механічних характеристик отриманих полімерних матеріалів.

SUMMARY. The formation kinetic of the polymer materials by temperatures $20\text{—}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ with initiative systems benzoylperoxide—acetylacetonate ferrum (III)—aliphatic amines have been studied. The copolymerization rates of the oligoesteracrylates and physical-mechanic characteristics of the received polymers were fined. The proposed complex redox initiative systems allow to decrease of the hardens temperatures and improve the physical-mechanic properties received polymer materials.

1. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэферы. -М.: Химия, 1977.
2. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. -М.: Наука, 1982.
3. Анисимов Ю.Н., Колодяжный А.В., Грехова О.Б. // Журн. общ. химии. -1999. -**69**, № 11. -С. 1863—1867.
4. Савин С.Н., Анисимов Ю.Н. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 2. -С. 120—123.
5. Анисимов Ю.Н., Савин С.Н., Боровская Т.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2002. -№ 5. -С. 28—30.
6. Анисимов Ю.Н., Колодяжный А.В. // Укр. хим. журн. -1997. -**63**, № 4. -С. 137—142.
7. Анисимов Ю.Н., Колодяжный А.В. // Журн. прикл. химии. -1996. -**69**, № 7. -С. 1179—1182.
8. Анисимов Ю.Н., Мариняко Л.А. Ковальчук О.Б. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**, № 8. -С. 892—895.
9. Цурпал И.А., Барабан Н.П., Швайко В.М. Сопровождение материалов: Лаб. работы. -К.: Виц. шк., 1988.

М.М. Братичак, О.І. Кутень, М.Б. Гагін

ФОРМУВАННЯ ЗШИТИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ЕПОКСИПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Вивчено структурування композицій на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20, нафтополімерної смоли з епоксидними групами та низькомолекулярного каучуку Krasol-LB у присутності гідропероксиду ізопропілбензолу та поліетиленполіаміну. Встановлено вплив співвідношення компонентів суміші, температури та тривалості структурування на вміст гель-фракції і твердості плівок. Визначені фізико-механічні та хімічні характеристики епоксиполімерних композицій.

Вироби на основі епоксидних смол характеризуються високими фізико-механічними, електричними та хімічними властивостями, тому знаходять застосування в електричній, лакофарбовій, гумово-технічній та інших галузях промисловості [1—3]. Модифікація структури епоксидних смол низько- і високомолекулярними сполуками дозволяє не тільки покращувати експлуатаційні характеристики матеріалів на їх основі, але й здешевлювати їх [4]. Для досягнення оптимальних властивостей полімерного виробу необхідно, щоб усі компоненти епоксиполімерної суміші були зв'язані між собою в єдину полімерну сітку [4, 5].

Можливість утворення полімерних сіток на основі епоксидолігоестеракрилатних композицій, до складу яких, крім промислової епоксидної смоли ЕД-20, входить модифікована гідропероксидом трет-бутилу смола ЕД-20 (смола ЕД-20П) і ненасичений олігоестеракрилат ТГМ-3 або МГФ-9, була показана в роботах [6—8]. Структурування таких композицій відбувається ступінчасто: спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год за участю молекул поліетиленполіаміну (ПЕПА), а потім — при нагріванні до 403 К (15—30 хв) [6, 7] або під впливом УФ-променів [8]. При нагріванні у формуванні полімерних сіток приймає участь пероксидний фрагмент смоли ЕД-20П, зв'язаний зі смолою ЕД-20 за допомогою ПЕПА.

У роботі вивчена можливість одночасної модифікації структури промислової епоксидної смоли ЕД-20 ненасиченим низькомолекулярним еластомером та нафтополімерною смолою, що містить епоксидні групи (НПСЕ).

Використана для досліджень епоксидна смола ЕД-20 мала молекулярну масу (M) 350, епоксидне число (е.ч.) 19.8 %. НПСЕ і являла собою олігомер, одержаний радикальною полімеризацією ненасичених сполук, що містяться у фрак-

ції C_9 (побічний продукт піролізу вуглеводнів на етиленових установках) [9, 10]. Для НПСЕ знайдено: M 5050, е.ч. 0.5 %, бромне число 14.0 г $Br_2/100$ г продукту. Низькомолекулярний рідкий ненасичений еластомер Krasol-LB — це продукт полімеризації дивінілу, що містить 1,2-, 1,4-транс і 1,4-цис-бутадієнові ланки в полімерних ланцюгах з M 3000. Krasol-LB — продукт виробництва компанії Kaucuk Group, Inc., Kralupy nad Vltavou (Чехія).

Гідропероксид ізопропілбензолу (ГППБ) синтезовано за методом, описаним у роботі [11]. Для нього знайдено: температура топлення ($T_{\text{топл}}$) — 308 К, (літ. [11] $T_{\text{топл}}$ — 308 К), вміст активного кисню ($[O]_{\text{акт}}$) — 10,4 % (теор. $[O]_{\text{акт}}$ — 10,52 %). Вміст основного продукту становив 98.85 %. Використовували промисловий ПЕПА без додаткової очистки.

Епоксиполімерні композиції, склад яких поданий в табл. 1, готували перемішуванням при кімнатній температурі 25 %-го ацетонowego розчину НПСЕ з епоксидною смолою ЕД-20 і рідким каучуком Krasol-LB до одержання однорідної суміші. До утвореної суміші при перемішуванні додавали ГППБ і ПЕПА. Кількість

Т а б л и ц я 1

Склад епоксиполімерних композицій

Компонент	Вміст компоненту у композиції, м.ч.					
	I	II	III	IV	V	VI
ЕД-20	95	90	75	90	90	90
НПСЕ	5	10	25	10	10	10
Krasol-LB	10	10	10	5	15	20
ГППБ	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ПЕПА	13.1	12.6	1.05	12.6	12.6	12.6

ПЕПА для кожної композиції розраховували, виходячи з вмісту в суміші епоксидних груп (табл. 1). Композиції наносили наливом на попередньо знежирені пластинки і проводили структурування суміші спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год, а потім при нагріванні (363, 383, 403 або 423 К) впродовж 7.5—60.0 хв.

Контроль за структурними змінами проводили визначенням твердості полімерних плівок на маятниковому приладі М-3 при кімнатній температурі, а також визначенням гель-фракції подрібнених зразків в апараті Сокслета при екстракції їх ацетоном впродовж 14 год.

Вивчено вплив температури, співвідношення компонентів суміші і тривалості структурування на формування зшитих структур.

З табл. 2 видно, що збільшення температури та тривалості формування епоксиполімерних плівок приводить як до збільшення вмісту нерозчинних продуктів, так і твердості отриманих покриттів. При структуруванні таких композицій при кімнатній температурі впродовж 24 год утворюються покриття з твердістю, яка

Т а б л и ц я 2

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок у композиції II від температури і тривалості структурування

Тривалість структурування, хв	Показник	Значення показника при T, К			
		363	383	403	423
Кімнатна температура, 24 год	G	68.2	68.3	68.4	68.3
	T	0.17	0.17	0.17	0.17
7.5	G	76.4	77.9	79.0	80.9
	T	0.42	0.47	0.52	0.52
15	G	77.1	80.7	84.1	86.0
	T	0.58	0.68	0.70	0.73
30	G	78.4	81.8	87.1	89.2
	T	0.64	0.73	0.77	0.79
45	G	81.1	83.7	88.7	90.5
	T	0.68	0.75	0.80	0.82
60	G	83.2	85.2	91.1	92.3
	T	0.73	0.77	0.83	0.85

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

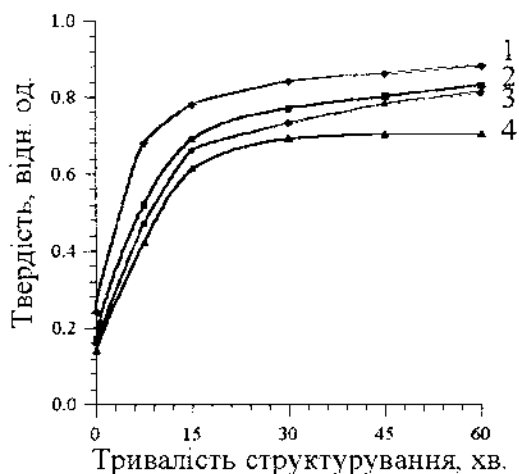


Рис. 1. Залежність твердості покриттів від тривалості структурування при 403 К: 1 — композиція IV; 2 — II; 3 — V; 4 — VI.

не перевищує 0.2 відн. од. Вміст зшитих продуктів при цьому складає 68.2—68.4 %.

Формування зшитих структур при кімнатній температурі відбувається за участю молекул смоли ЕД-20 і НПСЕ, які в присутності ПЕПА, внаслідок його взаємодії з епоксидними групами вищезгаданих смол, утворюють продукти тривимірної будови. Молекули каучуку Krasol-LB не містять епоксидних груп і тому, за поданих вище умов, не здатні хімічно з'єднуватись з молекулами ЕД-20 і НПСЕ. При нагріванні (363 К і вище) як додатковий структуруючий агент таких сумішей слугує ГППБ. Гідропероксид при нагріванні розкладається з утворенням вільних радикалів, здатних вулканізувати (структурувати) еластомери. Утворені радикали не тільки викликають зшивку молекул каучуку Krasol-LB, але і прищеплення його до структурованих молекул ЕД-20 і НПСЕ. Це відбувається внаслідок того, що молекули смоли НПСЕ завдяки епоксидним групам входять у зшити структуру ЕД-20 і містять вільні ненасичені подвійні зв'язки. Прищеплення молекул каучуку до сформованої при кімнатній температурі структури відбувається за рахунок подвійних зв'язків фрагментів смоли НПСЕ.

Розклад ГППБ залежить як від температури, так і від часу. В процесах вулканізації каучуку — це 403 К впродовж 50—60 хв [11]. Аналогічні результати отримані і при застосуванні ГППБ як структуруючого агенту епоксиполімерної композиції I (табл. 3). Проведення структурування до 423 К не приводить до значного зростання гель-фракції та твердості отриманих

Т а б л и ц я 3

Залежність вмісту гель-фракції і твердості плівок композицій від складу суміші та тривалості структурування при 403 К

Композиція	Показник	Значення показника за час структурування, хв					
		Кімнатна температура, 24 год	7.5	15	30	45	60
I	G	51.2	65.3	75.0	80.9	84.2	84.8
	T	0.50	0.68	0.73	0.76	0.80	0.80
II	G	68.4	79.0	84.1	87.1	88.7	91.1
	T	0.17	0.52	0.70	0.77	0.80	0.83
III	G	48.0	64.3	70.1	74.1	75.6	75.9
	T	0.29	0.44	0.46	0.47	0.50	0.50

полімерних плівок (табл. 2). Зниження температури (до 383 К і нижче) приводить до зменшення цих показників.

Вплив кількості каучуку Krasol-LB на формування зшитих структур на основі епоксиполімерних композицій поданий на рис. 1 і 2.

Як і слід було очікувати, збільшення вмісту в композиції еластомеру приводить до зменшення твердості полімерних плівок (рис. 1). Цього не спостерігається при визначенні вмісту гель-фракції в структурованих полімерних сітках (рис. 2). Найбільша кількість зшитих продуктів є у композиції II, що містить 10 м.ч.

каучуку Krasol-LB. При вмісті еластомеру 5 м.ч. (композиція IV) або при його збільшенні до 15 (композиція V) і 20 м.ч. (композиція VI) зменшується кількість нерозчинних продуктів, які утворюються при нагріванні. Це вказує на те, що запропонована кількість ГППБ (0.8 м.ч.) в складі суміші (табл. 1) є оптимальною у випадку композиції II.

Вплив співвідношення епоксидних компонентів на твердість плівок та вміст нерозчинних продуктів подано в табл. 3. Збільшення до 25 м.ч. НПСЕ (композиція III), а також її зменшення до 5 м.ч. (композиція I) приводить, порівняно з композицією II, яка містить 10 м.ч. НПСЕ, до зменшення як гель-фракції, так і твердості плівок.

Це дозволяє констатувати, що композиція II є найбільш оптимальною при формуванні зшитих структур на основі епоксиполімерних сумішей.

Поряд зі ступінчастим структуруванням вивчено формування зшитих структур композиції II при кімнатній температурі (рис. 3).

З рис. 3 маємо, що твердість плівок 0.53 відн. од. з вмістом гель-фракції 77 % досягається за 6 діб. Практично такі малі значення можна отримати при структуруванні композиції II при кімнатній температурі за 24 год і додатковому нагріванні при 403 К впродовж 7.5 хв.

Структуровані плівки композиції II при

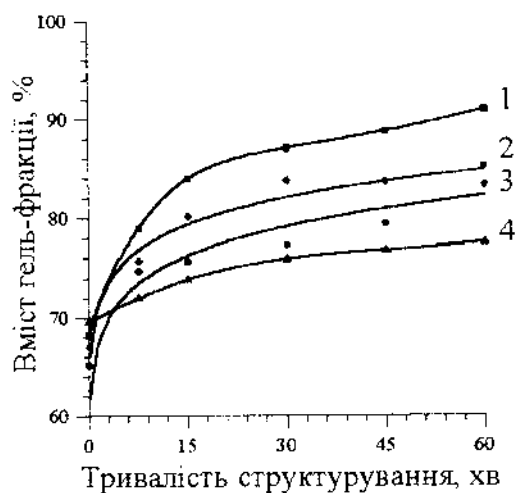


Рис. 2. Залежність вмісту гель-фракції в композиції від тривалості структурування при 403 К: 1 — композиція II; 2 — IV; 3 — V; 4 — VI.



Рис. 3. Залежність вмісту твердості плівок (1) та гель-фракції (2) композиції II від тривалості структурування при кімнатній температурі.

кімнатній температурі (24 год) з подальшим нагріванням при 403 К впродовж 60 хв характеризувалися міцністю при ударі на приладі У-1А 50 нм, міцністю на згин за ШГ 3 мм і стійкістю до H_2O , 3 %-ї оцтової кислоти, 10 %-ї H_2SO_4 та 10 %-го розчину NaOH більше 50 діб. Адгезія плівок до металічних поверхонь та скла за методом решітчастого надрізу рівна "одиниці". Це дозволяє рекомендувати композицію II, що містить 90 м.ч. епоксидної смоли ЕД-20, 10 м.ч. нафтополімерної смоли з епоксидними групами і 10 м.ч. еластомеру Krasol-LB, як захисне антикорозійне покриття по металу.

РЕЗЮМЕ. Изучено структурирование композиций на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20, нефтеполимерной смолы с эпоксидными группами и низкомолекулярного каучука Krasol-LB в присутствии гидропероксида изопропилбензола и полиэтиленполиамины. Установлено влияние соотношения компонентов смеси, температуры и времени структурирования на состав гель-фракции и твердости пленок. Определены физико-механические и химические характеристики эпоксиполимерных композиций.

SUMMARY. Cross-linking of compositions based on the ED-20 industrial epoxy resin and petroleum polymeric resin with epoxy groups and Krasol-LB rubber with low molecular weight has been investigated in the presence

of hydroperoxide isopropyl benzene and polyethylenpolyamine. The influence of ratio of components, temperature and duration of cross-linking on a content of gel-fraction and hardness of films has been established. The physical-mechanical and chemical characteristics of epoxy-polymeric compositions have been determined.

1. Bryan Ellis. Chemistry and Technology of Epoxy Resins. -London: Black. Acad. and Professional, 1994.
2. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы: Пер. с нем. -Л.: Госхимиздат, 1962.
3. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам: Пер. с англ. -М.: Энергия, 1973.
4. Rosen S.L. Fundamental Principals of Polymeric Materials. -New York: Willey, 1993.
5. Молотков Р.В., Лыкова Т.А. // Пласт. массы. -1960. -№ 12. -С. 16—19.
6. Братичак Мих.Мих., Ятчишин Й.Й. // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 2. -С. 133—137.
7. Bratychak Mihailo, Yatchyshyn Yozef, Duchaczek Vratislav. // Plasty a caucuk. -1999. -36, № 2. -Р. 36—38.
8. Братичак Мих.Мих., Бростов В.К., Братичак М.М. // Доп. НАН України. -2001. -№ 1. -С. 148—150.
9. Братичак М.М., Гагін М.Б., Братичак Мих.Мих., Гринишин О.Б. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 1. -С. 60—63.
10. Gagin Myroslawa, Bratychak Michael, Brostow Witold, Shyshchak Olena. // Mat. Res. Innovat. -2003. -7, № 5. -Р. 291—294.
11. Рахимов А.И. Химия и технол. перекисных соединений. -М.: Химия, 1979.