

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 71
август
2005

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ГАВРИЛЕНКО О.М., ПАШКОВА О.В., БЛОУС А.Г. Кристалохімічні особливості та властивості Li^+ , $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -заміщених ніобатів лантану зі структурою дефектного перовскіту 73
- ДРОЗД В.О., СОЛОПАН С.О., НЕДІЛЬКО С.А., ГАБОВИЧ О.М., ПЕКАЛА М., ДЗЯЗЬКО О.Г. Синтез та електрофізичні властивості твердих розчинів $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ ($0 \leq x, y \leq 0.20$) 77
- КРАВЧЕНКО А.А., ГРЕБЕНЮК А.Г., ЛОБАНОВ В.В. Квантово-хімічне моделювання взаємодії наночастинок кремнезему з водним розчином хлориду натрію 82
- БСЛЯКОВА Л.А., ЛЯШЕНКО Д.Ю., ВАРВАРИН А.М., РЯБОВ С.В., КЕРЧА Ю.Ю., ДЕНІЛ ДЕ НАМОР А.Ф. Особливості взаємодії кремнезему з тозил- β -циклодекстринами 86
- ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., ОЛЕКСЕНКО Л.П., ЗУБ В.Я., ШУЛЬГІН В.Ф., КУЗЬМИЧ І.В., МЕЛЬНИКОВА К.Д. Каталітична активність біадерних комплексів міді (II) з ацилдигідразонами трифторацетилацетону в реакції окиснення CO 92
- СТРЕЛЬЦОВА О.О., ВОЛЮВАЧ О.В. Розчинність *n*-декану у водневих розчинах індивідуальних ПАР 96
- СЕРЕДА О.А., БОРОВА О.Я., СЕМЕНИШИН Д.І. Синтез та фізико-хімічне дослідження метиламін гексаціанорутенату (II) 99

Органічна хімія

- ІЛЬЧЕНКО А.Я. Несиметричні поліметинові барвники 103
- ДЯЧЕНКО В.Д., ПОСТЕРНАК А.Г. Спосіб синтезу заміщених 2-алкілтіо-7-аміно-6-ціано(етоксикарбоніл)-5Н-пірано[2,3-*d*]піримідин-4(3Н)-онів 107
- БРИЦУН В.М., БОРИСЕВИЧ А.М., САМОЙЛЕНКО Л.С., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Вдосконалений метод синтезу та кето-єнольна таутомерія 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів 111

Хімія високомолекулярних сполук

- ЛЕБЕДЄВ Є.В., ІЩЕНКО С.С., БУДЗІНСЬКА В.Л. Синтез та властивості кремній-, фосфор-, алюмінійвмісних поліуретанів 117
- КОЗАК Н.В., МНІХ Н.В., КОСЯНЧУК Л.Ф., НЕСТЕРЕНКО Г.М., НІЗЕЛЬСЬКИЙ Ю.М. Вплив *bis*-(етилацетоацетату) міді (2+) на рухливість парамагнітного зонду ТЕМПО та термоокиснювальну деструкцію напів-ВПС на основі поліуретану та поліметилметакрилату 122

- Пам'яті Костянтина Борисовича Яцимирського 128

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ГАВРИЛЕНКО О.М., ПАШКОВА Е.В., БЕЛОУС А.Г. Кристаллохимические особенности и свойства Li^+ , $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -замещенных ниобатов лантана со структурой дефектного перовскита	73
ДРОЗД В.О., СОЛОПАН С.О., НЕДИЛЬКО С.А., ГАБОВИЧ О.М., ПЕКАЛА М., ДЗЯЗЬКО О.Г. Синтез и электрофизические свойства твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ ($0 \leq x, y \leq 0.20$)	77
КРАВЧЕНКО А.А., ГРЕБЕНЮК А.Г., ЛОБАНОВ В.В. Квантово-химическое моделирование взаимодействия наночастиц кремнезема с водным раствором хлорида натрия	82
БЕЛЯКОВА Л.А., ЛЯШЕНКО Д.Ю., ВАРВАРИН А.М., РЯБОВ С.В., КЕРЧА Ю.Ю., ДЭНИЛ ДЕ НАМОР А.Ф. Особенности взаимодействия кремнезема с тозил- β -циклодекстринами	86
ЯЦИМИРСКИЙ В.К., ОЛЕКСЕНКО Л.П., ЗУБ В.Я., ШУЛЬГИН В.Ф., КУЗЬМИЧ И.В., МЕЛЬНИКОВА Е.Д. Каталитическая активность биядерных комплексов меди (II) с ацилдигидразонами трифторацетил-ацетона в реакции окисления CO	92
СТРЕЛЬЦОВА Е.А., ВОЛЮВАЧ О.В. Растворимость <i>n</i> -декана в водных растворах индивидуальных ПАВ	96
СЕРЕДА О.А., БОРОВАЯ О.Я., СЕМЕНИШИН Д.И. Синтез и физико-химическое исследование метиламин гексацианорутената (II)	99

Органическая химия

ИЛЬЧЕНКО А.Я. Несимметричные полиметиновые красители	103
ДЯЧЕНКО В.Д., ПОСТЕРНАК А.Г. Способ синтеза замещенных 2-алкилтио-7-амино-6-циано(этоксикарбонил)-5Н-пирано[2,3- <i>d</i>]пиримидин-4(3Н)-онов	107
БРИЦУН В.М., БОРИСЕВИЧ А.М., САМОЙЛЕНКО Л.С., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Усовершенствованный метод синтеза и кето-енольная таутомерия 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантдиоамидов	111

Химия высокомолекулярных соединений

ЛЕБЕДЕВ Е.В., ИЩЕНКО С.С., БУДЗИНСКАЯ В.Л. Синтез и свойства кремний-, фосфор-, алюминийсодержащих полиуретанов	117
КОЗАК Н.В., МНИХ Н.В., КОСЯНЧУК Л.Ф., НЕСТЕРЕНКО Г.М., НИЗЕЛЬСКИЙ Ю.М. Влияние бис(этилацетоацетата) меди (2+) на подвижность парамагнитного зонда ТЕМПО и термоокислительную деструкцию полу-ВПС на основе полиуретана и полиметилметакрилата	122
Памяти Константина Борисовича Яцимирского	128

Contents № 8

Inorganic and Physical Chemistry

GAVRYLENKO O.M., PASHKOVA Ye.V., BELOUS A.G. Crystallochemical features and properties of $\text{Li}^+, \{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -substituting niobates of lanthanum with defect-perovskite structure	73
DROZD V.O., SOLOPAN S.O., NEDIL'KO S.A., GABOVYCH O.M., PEKALA M., DZYAZ'KO O.G. Synthesis and electrophysical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ ($0 \leq x, y \leq 0.20$) solid solutions	77
KRAVCHENKO A.A., GREBENYUK A.G., LOBANOV V.V. Quantum chemical simulation of the interaction of silica nanoparticles with aqueous solution of sodium chloride	82
BELYAKOVA L.A., LYASHENKO L.Yu., VARVARIN A.M., RYABOV S.V., KERCHA Yu.Yu., DANIL de NAMOR A.F. Peculiarities of interaction of silica with tosyl- β -cyclodextrins	86
YATSIMIRSKY V.K., OLEKSENKO L.P., ZUB V.Ya., SHUL'GIN V.F., KUZ'MICH I.V., MEL'NIKOVA E.D. Catalytic activity of binuclear copper (II) complexes with acyldihydrazons of trifluoroacetylacetone in CO oxidation	92
STRELTSOVA E.A., VOLUVACH O.V. Dissolution of N-decane in aqueous solution of individual surfactants	96
SEREDA O.A., BOROVA O.Ya., SEMENISHIN D.I. Synthesis and physical-chemical investigation of methylamine hexacyanoruthenate (II)	99

Organic Chemistry

ILCHENKO A.Ya. Asymmetrical polymethine dyes	103
DYACHENKO V.D., POSTERNAK A.G. Method for the synthesis of substituted 2-alkylthio-7-amino-6-cyano(ethoxycarbonyl)-5H-pyrano[2,3- <i>d</i>]pyrimidine-4(3H)-ones	107
BRITSUN V.N., BORISEVICH A.N., SAMOYLENKO L.S., LOZYNSKII M.O. Improved method of the synthesis and keto-enol tautomerism of 3-oxo-3- R^1 -N- R^2 -propanthioamides	111

Chemistry of High-Molecular Compounds

LEBEDEV E.V., ISHCENKO S.S., BUDZINSKA V.L. Synthesis and properties of silicon-, phosphorus-, aluminum-contained polyurethane's	117
KOZAK N.V., MNIKH N.V., KOSYANCHUK L.F., NESTERENKO H.M., NIZELSKII Yu.M. Effect of the bis(ethylacetoacetat) Cu (2+) on paramagnetic probe TEMPO rotational diffusion and on thermooxidative degradation of the semi-IPNs based on polyurethane and polymethylmethacrylate	122

In memory of Konstantin Borisovich Yatsimirsky	128
--	-----

УДК 544.6.018.23/546.34:546.882

О.М. Гавриленко, О.В. Пашкова, А.Г. Білоус

КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ВЛАСТИВОСТІ Li^+ , $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -ЗАМІЩЕНИХ НІОБАТІВ ЛАНТАНУ ЗІ СТРУКТУРОЮ ДЕФЕКТНОГО ПЕРОВСКІТУ

Вивчено область гомогенності, структурні особливості та транспортні властивості Li^+ , $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ -заміщених ніобатів лантану. Показано, що при гетеровалентному заміщенні йонами Na в літійвмісному ніобаті лантану має місце утворення твердих розчинів заміщення зі структурою дефектного перовскіту $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y=0.05$) при $x=0.17-0.23$. Показано, що більша концентрація структуроутворюючих йонів ([СЙ]) в структурі $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$, порівняно з відповідними зразками системи $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при заданому співвідношенні концентрації вакансій до концентрації літію ([П]/[Li]), обумовлює збільшення об'єму елементарної комірки дефектного перовскіту ($V_{\text{ел.к.}}$), що сприяє росту величини Li^+ -йонної провідності в $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Интерес до літійвмісних складнооксидних систем обумовлений можливістю отримання на їх основі високопровідних літієвих твердих електrolітів [1]. Відомо, що одним з шляхів збільшення величини йонної провідності (σ) в подібних системах є модифікація структури, направлена на збільшення кількості носіїв заряду, вакансій чи/і розміру каналів міграції [2]. Перспективними літійпровідними матеріалами є отримані та досліджені нами літійвмісні ніобати лантану зі структурою дефектного перовскіту [3—6]. Було показано, що однією з причин зниження провідності з ростом x в ряду твердих розчинів $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, поряд із зменшенням кількості вакансій, є звуження структурних каналів внаслідок заміщення йонів лантану на йони літію [4, 6]. Тобто збільшення кількості носіїв заряду вище певних концентрацій не приводить до покращення провідних характеристик, внаслідок високої енергії активації йонної провідності ($E_{\text{акт}}$), величина якої пов'язана як з кількістю доступних місць для міграції, так і з шириною структурного каналу. Розмір останнього залежить від кількості та природи структуроутворюючих йонів [СЙ]. Тому, отримуючи сполуки з високою концентрацією йонів літію та вакансій при якомуго більший кількість [СЙ] з максимально можливим йонним радіусом, можна, очевидно, збільшити величину σ в літійпровідних ніобатах лантану. Для реалізації вказаних умов нами запропоновано сумісне часткове гетеровалентне заміщення йонів лантану йонами Li^+ та $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ в ніобаті лантану. Йони

Na^+ та K^+ , на відміну від Li^+ , в системах $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\{\text{Na}, \text{K}\}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ можна вважати структуроутворюючими, зважаючи на їх йонні радіуси, які значно більші ($r_{\text{Na}^+\text{к.ч.6}} = 1.02 \text{ \AA}$ та $r_{\text{K}^+\text{к.ч.6}} = 1.38 \text{ \AA}$) за $r_{\text{Li}^+\text{к.ч.6}} = 0.74 \text{ \AA}$ та співставні з $r_{\text{La}^{3+}\text{к.ч.6}} = 1.06 \text{ \AA}$ [7]). З табл. 1 видно, що, при однаковому співвідношенні концентрації вакансій до концентрації йонів літію ([П]/[Li]), концентрація [СЙ] у зразках систем $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\{\text{Na}, \text{K}\}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$, порівняно зі зразками системи $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, є більшою, а концентрація йонів літію в $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\{\text{Na}, \text{K}\}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$, порівняно з $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, при однаковій [СЙ], зростає на 10 %. Таким чином, маємо теоретичне підґрунтя зростання йонної провідності у Li^+ , $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ -вмісних ніобатах лантану, порівняно з літійвмісними системами.

Аналіз літератури виявив опис лише потрібних оксидів в системах $\text{M}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{La}_2\text{O}_3$ ($\text{M}' - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [8, 9], тоді як відомості щодо Li^+ , $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ -вмісних ніобатів лантану відсутні.

Метою даної роботи було встановлення області гомогенності, вивчення кристалохімічних особливостей та транспортних властивостей Li^+ , $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ -заміщених ніобатів лантану зі структурою дефектного перовскіту.

Синтез зразків $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\{\text{Na}, \text{K}\}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.17-0.33$, $y=0.05$) проводили методом твердофазних реакцій. Методика синтезу описана в роботах [3, 4]. В якості вихідних реагентів використовували оксиди La_2O_3 (ЛаО-Л), Nb_2O_5 (ос.ч.) та карбонати Li_2CO_3

© О.М. Гавриленко, О.В. Пашкова, А.Г. Білоус, 2005

(ос.ч.), Na₂CO₃ (ос.ч.), K₂CO₃ (ос.ч.). Залежно від концентрації літію, зразки у Na-вмісній системі прожарювали в температурному діапазоні 1270—1320 К; K-вмісні зразки — в діапазоні

1170—1220 К. Температури спікання складали відповідно 1420—1500 та 1370—1420 К.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) здійснювали за допомогою рентгенівського дифрактометра

ДРОН-3М (CuK_α-випромінювання; Ni-фільтр). Зйомка дифрактограм відбулася в інтервалі кутів 2Θ = 10—90° з регулюванням кроку до ±0.01°; час експозиції кожної точки складав 10 с. Параметри кристалічної структури уточнювали по методу повнопрофільного аналізу Рітвельда. Електрофізичні вимірювання здійснювали по методиці, описаній в роботі [4]. Електронна складова провідності не перевищувала 0.05 % від загальної провідності.

Результати РФА полікристалічних зразків у системі La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}Π_{4/3-2x-y}Nb₂O₆ свідчили про утворення однофаз-

Т а б л и ц я 1

Концентрації йонів та вакансій (в % мол.) в А-підгратці зразків систем

La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}{Na,K}_{2y}Π_{4/3-2x-y}Nb₂O₆; y=0; 0.05, x=0.13—0.33

№ п/п	Хімічний склад	[Сй]*	[Π]	[Li ⁺]	[Π]/[Li]	[Π]/[Сй]	[Сй]/[Li ⁺]
1	La _{0.48} Li _{0.48} {Na,K ^{**} } _{0.1} Nb ₂ O ₆	29	48	24	2.0	1.66	1.2
2	La _{0.44} Li _{0.58} Na _{0.1} Nb ₂ O ₆	27	44	29	1.5	1.63	0.9
3	La _{0.42} Li _{0.64} Na _{0.1} Nb ₂ O ₆	26	42	32	1.3	1.62	0.8
4	La _{0.36} Li _{0.82} Na _{0.1} Nb ₂ O ₆ **	23	36	41	0.9	1.57	0.6
5	La _{0.32} Li _{0.94} {Na, K} _{0.1} Nb ₂ O ₆ **	21	32	47	0.7	1.52	0.5
6	La _{0.56} Li _{0.32} Nb ₂ O ₆	28	56	16	3.5	2.00	1.8
7	La _{0.54} Li _{0.38} Nb ₂ O ₆	27	54	19	2.8	2.00	1.4
8	La _{0.5} Li _{0.5} Nb ₂ O ₆	25	50	25	2.0	2.00	1.0
9	La _{0.46} Li _{0.62} Nb ₂ O ₆	23	46	31	1.5	2.00	0.7
10	La _{0.42} Li _{0.74} Nb ₂ O ₆	21	42	37	1.1	1.00	0.6

* [Сй] — La, Na (K); ** багатофазні системи.

Т а б л и ц я 2

Структурні параметри складних оксидів La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}Π_{4/3-2x-y}Nb₂O₆

Склад	La _{0.475} Li _{0.475} - Na _{0.1} Nb ₂ O ₆ (x=0.17)	La _{0.44} Li _{0.58} - Na _{0.1} Nb ₂ O ₆ (x=0.21)	La _{0.42} Li _{0.64} - Na _{0.1} Nb ₂ O ₆ (x=0.23)	La _{0.36} Li _{0.82} - Na _{0.1} Nb ₂ O ₆ (x=0.29)	La _{0.32} Li _{0.94} - Na _{0.1} Nb ₂ O ₆ (x=0.33)
Кристаліграфічні параметри, Å					
a	3.9124(7)	3.9030(6)	3.9035(8)	3.905(2)	3.903(2)
b	3.9076(7)	3.9039(7)	3.9038(9)	3.903(2)	3.903(1)
c	7.8856(8)	7.8387(5)	7.8458(5)	7.804(3)	7.804(3)
V, Å ³	120.56(3)	119.43(3)	119.42(4)	118.92(9)	118.88(9)
Позиції йонів					
Nb, z/c	0.2623(6)	0.2556(5)	0.2556(5)	0.2516(9)	0.2515(8)
O3(O4), z/c	0.211(6)	0.231(3)	0.231(3)	0.233(8)	0.234(8)
Заселеність позицій					
La	0.479(8)	0.388(5)	0.420(5)	0.340(7)	0.326(7)
Li	0.475	0.580	0.640	0.820	0.940
Na	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Склад	La _{0.5} Li _{0.5} Nb ₂ O ₆ * (x=0.17)	La _{0.46} Li _{0.62} Nb ₂ O ₆ * (x=0.21)	La _{0.42} Li _{0.74} Nb ₂ O ₆ * (x=0.25)		
V, Å ³	119.452(6)	118.72(1)	118.38(5)		

* Результати роботи [6].

них продуктів синтезу зі структурою дефектного перовскіту орторомбічної сингонії (просторова група $Pmmm$) при $x \leq 0.23$ (табл. 1, 2). При $x > 0.23$ на дифрактограмах зразків, крім перовскітної, були присутні також рефлекси фази псевдольменітної структури LiNbO_3 . Відсутність рефлексів NaNbO_3 з перовскітною структурою в досліджуваній концентраційній області ($x=0.17\text{--}0.33$, $y=0.05$) свідчить про практично повне розчинення натрію в твердих розчинах складу $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Результати повнопрофільного аналізу дифрактограм зразків $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ методом Рітвельда наведені в табл. 2 та на рис. 1. Аналіз структурних параметрів виявив зменшення об'єму елементарної комірки дефектного перовскіту ($V_{\text{ел.к}}$) з ростом концентрації літію, що, аналогічно системі $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, пояснюється утворенням твердих розчинів заміщення, згідно з правилом Вегарда [2, 4]. Крім того, із збільшенням x в $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ спостерігається перехід від орторомбічного спотворення кристалічної ґратки типу дефектного перовскіту до псевдотетрагонального. Про це свідчать не лише значення кристалографічних параметрів, а й позиції йонів, що наближаються з ростом x до рівноважних (0.25 для Nb та O3 (O4) [6]) (табл. 2). Відхилення концентраційної залежності $V_{\text{ел.к}}$ (рис. 1) від правила Вегарда можна пояснити наявністю надструктури в кристалічній ґратці дефектного перовскіту [2], що зумовлена впорядкуванням структурних вакансій ($\text{P}_{4/3-2x-y}$) і проявляється в подвоєнні параметру елементарної комірки — c (табл. 2), а також появи до-

даткових рефлексів на дифрактограмах досліджуваних зразків [4]. Крім того, подібна залежність $V_{\text{ел.к}}$ від концентрації літію в системі узгоджується з результатами роботи [5], де показано, що зі збільшенням кількості літію в зразках системи $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ його втрати при високотемпературному синтезі відносно номінального складу зменшуються. Потрібно відмітити, що більший вміст [СЙ] в Na -вмісних порівняно зі зразками системи $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при однаковому співвідношенні $[\text{P}]/[\text{Li}]$, зокрема при $x=0.17$ та $x=0.21$, законно мірно обумовлює більші $V_{\text{ел.к}}$ (табл. 1, 2).

На дифрактограмах обпаленої шихти та полікристалічних зразків системи $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{K}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$, крім фази дефектного перовскіту, також зафіксовано присутність LiNbO_3 , а у випадку зразку $\text{La}_{0.32}\text{Li}_{0.94}\text{K}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ вона є основною. Крім цього, при $x=0.17$ спостерігається присутність фаз — LiNb_3O_8 та LaNbO_4 , що є проміжними при утворенні структури дефектного перовскіту [3]. РФА досліджуваних зразків також виявив існування змішаного калійлантанового ніобату складу $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($a=17.68 \text{ \AA}$, $c=7.8 \text{ \AA}$), що є ізоструктурним фазі $\text{Pb}_2\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ (структура тетрагональної вольфрамової бронзи (ТВБ)) [9]. Вказана фаза присутня в полікристалічних зразках при $x=0.17$ та $x=0.33$ в кількості ~ 10 та ~ 6 % мас. Враховуючи присутність катіону K^+ , що має радіус більший, ніж $r_{\text{La}^{+3}}$, при умові гетеровалентного заміщення в структурі дефектного перовскіту, слід чекати значного збільшення $V_{\text{ел.к}}$ кристалічних ґраток перовскітоподібної фази в зразках при $x=$

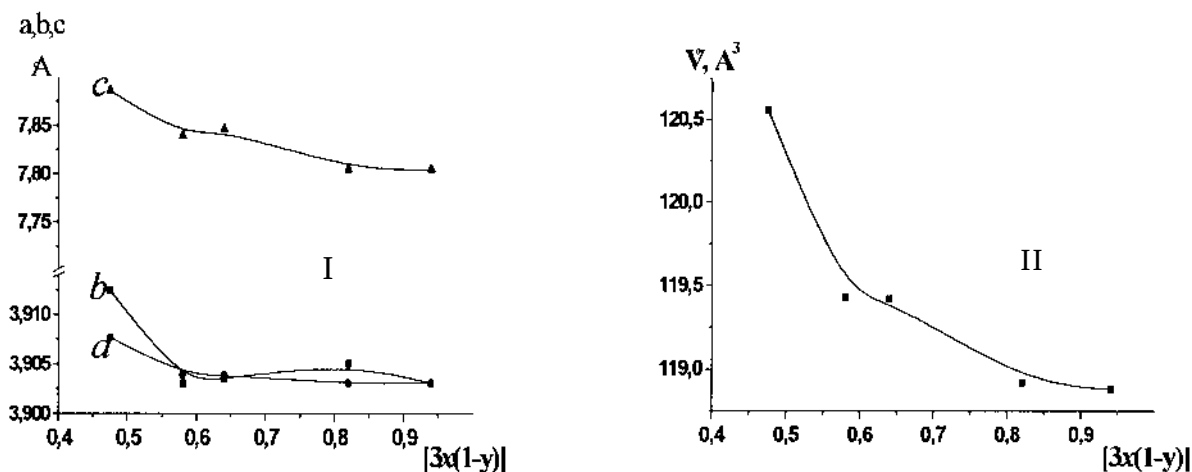


Рис. 1. Залежність кристалографічних параметрів елементарної комірки дефектного перовскіту зразків $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (I — a, b, c ; II — V) від вмісту літію ($3x(1-y)$).

$=0.17$ та $x=0.33$, порівняно зі зразками в системі $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, які мають практично такі ж [СІ] (табл. 1, № 1, 5; № 6, 10). Проте, для $\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.32}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{La}_{0.42}\text{Li}_{0.74}\text{Nb}_2\text{O}_6$ $V_{\text{ел.к}}$ становить 120.21 та $118.38 \text{ \AA}^3$ відповідно [6], тоді як $V_{\text{ел.к}}$ дефектного перовскіту К-вмісних зразків при $x=0.17$ та $x=0.33$ — лише 119.6 та $118.2 \text{ \AA}^3$ відповідно. Вірогідно, що йони К не приймають участь в утворенні структури дефектного перовскіту, а заповнюють кристалографічні позиції ТВБ фази $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Таким чином, стеричні обмеження при гетеровалентному заміщенні йонів La йонами Li і К в ніобаті лантану перешкоджають утворенню твердих розчинів складу $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{K}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

З метою вивчення йон-транспортних властивостей Li^+ , $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ -заміщених ніобатів лантану були досліджені температурна, концентраційна залежності та енергія активації ($E_{\text{акт}}$) Li^+ -йонної провідності даних систем та проведений порівняльний аналіз останніх відносно зразків $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (рис. 2, 3). Величина Li^+ -йонної провідності (σ) при кімнатній температурі в Na-вмісній системі при $x=0.17$, $x=0.21$ та $x=0.23$ складає відповідно $0.9 \cdot 10^{-5}$, $0.5 \cdot 10^{-4}$, $0.4 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. 2, 3), а при 573 К сягає $\sigma \sim 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Аналіз показав, що при однаковому співвідношенні $[\text{P}]/[\text{Li}]$, більша концентрація [СІ] (на 4 % мол.) в Na-вмісних зразках ($x=0.17$ та $x=0.21$), порівняно з відповідними зразками системи $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.17$ та $x=0.25$) (табл. 1), сприяє росту Li^+ -йонної провідності при низьких температурах лише у випадку $x=0.21$ (рис. 2). Зростання величини σ та значного зниження (до 30

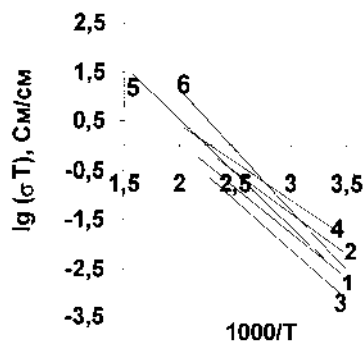


Рис. 2. Температурні залежності Li^+ -йонної провідності (σ_T): 1 — $\text{La}_{0.48}\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$; 2 — $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$; 3 — $\text{La}_{0.42}\text{Li}_{0.64}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$; 4 — $\text{La}_{0.54}\text{Li}_{0.38}\text{Nb}_2\text{O}_6$; 5 — $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$; 6 — $\text{La}_{0.46}\text{Li}_{0.62}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

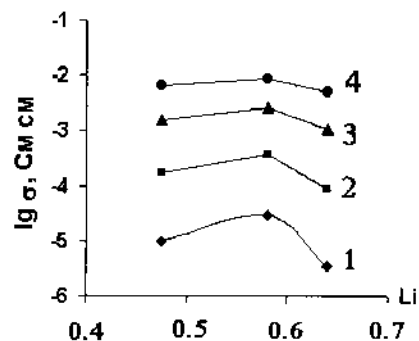


Рис. 3. Ізотерми Li^+ -йонної провідності зразків $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (1 — 293 ; 2 — 373 ; 3 — 473 ; 4 — 573 К) залежно від вмісту літію ($3x(1-y)$).

%) $E_{\text{акт}}$ в $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.21$) ($E_{\text{акт}} = 0.33 \text{ еВ}$); ($E_{\text{акт}}$ $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $x=0.25$ становить 0.5 еВ) — це наслідок оптимального поєднання достатньо великого структурного каналу та значної кількості йонів Li^+ (табл. 1). Зниження величини σ в $\text{La}_{0.42}\text{Li}_{0.64}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.23$) (рис. 3) — результат, імовірно, різкого росту $E_{\text{акт}}$ (0.41 еВ), внаслідок блокування каналів міграції значною кількістю [СІ] (La, Na)- та Li-йонів в А-підгратці дефектного перовскіту та зменшенням кількості вакансій (табл. 1). Щодо систем $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{La}_{0.54}\text{Li}_{0.38}\text{Nb}_2\text{O}_6$, кількість [СІ] в яких є однаковою (табл. 1, № 2, № 7), величина σ виявилась суттєво більшою в зразку $\text{La}_{0.54}\text{Li}_{0.38}\text{Nb}_2\text{O}_6$, де концентрація літію, порівняно з $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$, є меншою (на 10 % мол.). Li^+ -йонна провідність К-вмісних зразків була незначною ($10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), що пояснюється низькою густиною та усадкою при спіканні, крихкістю отриманих полікристалічних зразків.

Таким чином, в результаті проведених досліджень було показано, що при гетеровалентному заміщенні йонами Na в літійвмісному ніобаті лантану зі структурою дефектного перовскіту, має місце утворення твердих розчинів заміщення $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y=0.05$) при $x=0.17$ — 0.23 . Тверді розчини в К-вмісній системі в досліджуваній концентраційній області не утворювалися, очевидно, внаслідок значних стеричних утруднень. Вивчено структурні особливості та транспортні властивості отриманих твердих розчинів. Показано, що більша кількість [СІ] в структурі дефектного перовскіту $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.17$; 0.21), порівняно з відповідними зразками $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (0.17 ; 0.25),

при заданому співвідношенні $[P]/[Li]$, обумовлює збільшення $V_{\text{ел.к}}$, що сприяє росту величини Li^+ -йонної провідності в $La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}P_{4/3-2x-y}Nb_2O_6$ ($x=0.21$).

РЕЗЮМЕ. Изучена область гомогенности, структурные особенности и транспортные свойства Li^+ , Na^+ (K^+)-замещенных ниобатов лантана. Показано, что при гетеровалентном замещении ионами Na в литийсодержащем ниобате лантана образуются твердые растворы замещения со структурой дефектного перовскита $La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}P_{4/3-2x-y}Nb_2O_6$ ($y=0.05$) при $x=0.17-0.23$. Показано, что большая концентрация структурообразующих ионов ($[CI]$) в структуре $La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}P_{4/3-2x-y}Nb_2O_6$, по сравнению с соответствующими образцами системы $La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}P_{4/3-2x-y}Nb_2O_6$ при заданном соотношении концентраций вакансий к концентрации лития ($[P]/[Li]$), обуславливает увеличение объема элементарной ячейки дефектного перовскита ($V_{\text{эл.к}}$), что способствует росту величины Li^+ -ионной проводимости в $La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}P_{4/3-2x-y}Nb_2O_6$.

SUMMARY. The range of homogeneity, structural features and transport properties of Li^+ , Na^+ (K^+)-

substituting niobates of lanthanum have been studied. It has been shown that has a place of formation solid solutions of substitution with defect-perovskite structure of $La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}P_{4/3-2x-y}Nb_2O_6$ ($y=0.05$) at $x=0.17-0.23$.

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. -М.: Наука, 1992. -С. 263.
2. Вест А. Химия твердого тела / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
3. Белоус А. Г., Пащикова Е. В., Гавриленко О. Н. и др. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**. -С. 37—41.
4. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пащикова Е.В., Мирный В.Н. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 4. -С. 479—484.
5. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пащикова Е.В. и др. // Неорган. материалы. -2004. -**40**, № 8. -С. 1—8.
6. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al. // J. of European Ceram. Soc. -2004. -**27**, № 6. -P. 1301—1304.
7. Shannon R.D., Taylor B.E., English A.D., Berzins T. // Electrochim. Acta. -1977. -**22**. -P. 783—796.
8. Исмаиладзе И.К. // Кристаллография. -1963. -**8**. -P. 351—355.
9. Соболева Л.В., Дмитриева Ф.И., Гарашина Л.С. // Неорган. материалы. -1970. -**6**, № 11. -С. 2008—2010.

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

Надійшла 26.07.2004

УДК 546.32'42'81

В.О. Дрозд, С.О. Солопан, С.А. Неділько, О.М. Габович, М. Пекала, О.Г. Дзязько

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

$Sr_{1-x}K_xPbO_{3-y}F_y$ ($0 \leq x, y \leq 0.20$)

Синтезовано ряд твердих розчинів $Sr_{1-x}K_xPbO_{3-y}F_y$ ($0 \leq x, y \leq 0.20$) та досліджено їх кінетичні та структурні характеристики. Показано, що одночасне заміщення стронцію на калій та кисню на фтор у цій системі призводить до переходу від напівпровідникової до металічної провідності в області низьких температур.

Плюмбат стронцію $SrPbO_3$ є структурним аналогом $BaPbO_3$ — базової сполуки надпровідних систем $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ($T_{\text{с max}}=12$ К) та $BaPb_{1-x}Sb_xO_3$ ($T_{\text{с max}}=3.5$ К). Внаслідок меншого йонного радіусу Sr^{2+} у порівнянні з Ba^{2+} кристалічна решітка $SrPbO_3$ типу перовскіт знає сильнішого орторомбічного спотворення [1]. $BaPbO_3$ має металічну провідність завдяки перекриванню $O(2p)$ незв'язуючих та $Pb-O$ sp антизв'язуючих зон на рівні Фермі. У випадку $SrPbO_3$ збільшення $Pb-O$ відстаней та сильне

відхилення $O-Pb-O$ кутів від 90° зменшує ефективність перекривання $6s-2p$ орбіталей. Отже, електропровідність $SrPbO_3$ нижча у порівнянні з такою для $BaPbO_3$ і її тип змінюється від металічної до напівпровідникової поблизу 100 К.

Як відомо, пошук нових оксидних надпровідників здебільшого ведеться з використанням емпіричних правил [2, 3] (подібних до правил Маттіаса для надпровідних інтерметалідів та сплавів [4]), тому що існуючі мікроскопічні теорії надпровідності нездатні ані для передба-

© В.О. Дрозд, С.О. Солопан, С.А. Неділько, О.М. Габович, М. Пекала, О.Г. Дзязько, 2005

чення нових надпровідних сполук, ані для достовірних розрахунків відповідних критичних температур, T_c [5]. Певна річ, що це стосується також і оксидних матеріалів.

Так, згідно з загальними міркуваннями про визначальну роль сильної електрон-фононної взаємодії, можна очікувати появу надпровідності в оксидних мультикомпонентних системах змінного складу (бертолідах), які розташовані на фазових діаграмах поблизу фази діелектрика або напівпровідника, тобто на межі, за якою відбувається перебудова первісного електронного спектра, що, як правило, супроводжується перетвореннями кристалічної решітки [6]. Зацікавленість дослідників у вивченні SrPbO_3 пояснюється не лише її згаданою спорідненістю з BaPbO_3 , але й повідомленнями у науковій літературі про підозрілі на надпровідність резистивні та магнітні явища в складно-оксидних сполуках свинцю: деякі ознаки кімнатної надпровідності в $\text{Cu}_{24}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ag}_2\text{O}_x$ [7] і $\text{Ag}_x\text{Pb}_6\text{CO}_{9+\beta}$ [8], резистивні аномалії в інтервалі температур $190 < T < 270$ К в $\text{Cu}_{24}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ag}_2\text{O}_x$ [9].

Крім базової речовини — плюмбату стронцію — досліджувалась також ціла низка відповідних похідних з різноманітними типами заміщення. Так, на відміну від BaPbO_3 , введення бісмуту замість свинцю [10] приводить до сильної локалізації носіїв заряду. В той же час легування сурмою [11] майже не впливає на провідність при низьких концентраціях заміщуючого йону. Гетеровалентне заміщення стронцію на La переводить систему у металічний стан, але не приводить до появи надпровідної фази [10—13]. Заміщення Sr^{2+} на K^+ характеризується дуже вузькими межами гомогенності і викликає діелектризацію електронного спектру системи [14].

Усі наведені приклади легування плюмбату стронцію пов'язані з модифікацією катіонної підрешітки, тоді як заміщення аніонів кисню на галогени і, в першу чергу, на фтор, залишається мало дослідженим, хоча такого типу заміщення виявились досить ефективними у випадку надпровідних купратів. Так, при введенні фтору у напівпровідниковий La_2CuO_4 відбувається інтеркалювання фтору у міжвузля кристалічної решітки, окиснення CuO_2 шарів, внаслідок чого з'являється надпровідна фаза з критичною температурою 40 К [15]. У випадку легування Nd_2CuO_4 фтор заміщує атоми кисню у вузлах кристалічної решітки, що приводить до відновлення CuO_2 шарів і появи надпровідності n -типу [16]. Варто також згадати

фторвмісні надпровідні фази $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ ($T_c = 46$ К) [17] та $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$ ($T_c = 94$ К) [18].

При фторуванні оксидних сполук використовуються різноманітні фторуючі агенти — газоподібний фтор, XeF_2 , NH_4F та інші, які дають змогу проводити процес при кімнатній температурі або нагріванні до відносно невисоких температур (100—200 °С). Фторування з використанням дифторидів перехідних металів MF_2 ($M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ag}$) вимагає вищих температур і приводить до забруднення кінцевого продукту оксидами цих металів. Ефективним методом введення фтору до оксидних сполук є також високотемпературний синтез під високим тиском (таким методом одержують, наприклад, надпровідну фазу $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$) [19].

Метою цієї роботи є синтез та дослідження структурних та електрокінетичних властивостей системи $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$. Можна очікувати, що вказане заміщення спричинить зменшення орторомбічного спотворення кристалічної решітки SrPbO_3 . Якщо фактор толерантності для SrPbO_3 , розрахований з використанням йонного радіусу стронцію з координаційним числом 12 [20], складає 0.92, то для композиції $\text{Sr}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{PbO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ його величина зростає до 0.94. Отже, треба сподіватися посилення металічного характеру електропровідності та можливої появи надпровідної фази при низьких температурах.

Полікристалічні зразки $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ ($x = 0.00; 0.05; \dots 0.30$) одержували методом твердофазного синтезу з використанням $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, KF та PbO як вихідних реагентів. Зважені у відповідних пропорціях солі та оксид свинцю (II) перетирались в агатовій ступці під шаром етанолу та прожарювались в алундових тиглях при поступовому підвищенні температури до 700 °С, витримувались декілька годин при цій температурі, а потім перетирались та прожарювались на повітрі при 900 °С впродовж 48 год. На завершальній стадії синтезу зразки знову перетирались в агатовій ступці, пресувались у диски діаметром 10 мм та товщиною 1.5—2 мм і відпалювались при 800 °С на повітрі.

Рентгенодифракційні дослідження проводили для встановлення фазового складу та визначення параметрів кристалічної решітки одержаних сполук на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni -фільтр). Як внутрішній стандарт використовували α -кварц.

Електрокінетичні властивості досліджувались в інтервалі температур 16—300 К зі стабіліза-

цією температури в межах 0.02 К. Електричний опір вимірювався чотиризондовим методом. Для вимірювання термо-електрорушійної сили (термо-ЕРС) невеликий температурний градієнт величиною близько 1 К створювався за допомогою міліватного нагрівального елемента. Для вимірювання напруг використовувався високоточний вольтметр НР3457А.

Відомо [19], що при фторуванні оксидних матеріалів, в тому числі і надпровідних купратів, з утворенням фторооксидів, може реалізуватись один або одночасно декілька механізмів заміщення атомів кисню на фтор: 1) заміщення одного атома кисню одним атомом фтору; 2) заміщення двома атомами фтору одного атома кисню; 3) розміщення атомів фтору у міжвузлях кристалічної решітки. Усі ці три механізми фторування призводять до суттєвих змін у структурі фторованої сполуки (2 та 3) та її електронній будові (1 та 3).

Враховуючи можливість втрати фтору в процесі синтезу внаслідок обміну його реакційною сумішшю на атмосферний кисень, а також можливість заміщення двома атомами фтору одного атома кисню, хімічні формули одержаних сполук наведено, використовуючи для калію і фтору стехіометричні індекси x та y . У вихідній реакційній суміші $x=y$, тоді як у кінцевому продукті $x \geq y$.

Згідно з рентгенофазовим аналізом, одержані сполуки були однофазними, за винятком складу з $x=0.20$, на дифрактограмах якого присутні рефлекси PbO (рис. 1). Заслуговує на увагу той факт, що область гомогенності у системі $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ значно ширша, ніж у випадку

$\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_3$ [14], де заміщення стронцію на калій спостерігалось у вузькому інтервалі концентрацій калію $x \leq 0.10$. Одночасне заміщення калієм стронцію і фтором кисню забезпечує дотримання балансу зарядів у сполучі. Ширша область гомогенності $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ у порівнянні з $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_3$ може бути одним із доказів входження фтору до кристалічної решітки SrPbO_3 . При цьому треба мати на увазі, що у випадку гетеровалентного заміщення Sr^{2+} на K^+ електричний баланс у сполучі може зберігатись або за рахунок відновлення свинцю до ступеня окиснення +2, або шляхом утворення вакансій у кисневій підгратці. Враховуючи різну кристалохімічну поведінку йонів Pb^{2+} та Pb^{4+} , перший механізм компенсації можна вважати менш імовірним, тоді як концентрація вакансій в структурі SrPbO_3 не може бути занадто високою.

Усі дифрактограми зразків $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ були проіндексовані в орторомбічній сингонії. Обчислені параметри кристалічної решітки наведені у таблиці.

Параметри кристалічної решітки для системи $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$

x	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³
0	0.5885(6)	0.5978(5)	0.8371(9)	0.2945(9)
0.05	0.5879(4)	0.5978(4)	0.8367(9)	0.2941(7)
0.10	0.5900(6)	0.5977(4)	0.8366(8)	0.2950(8)
0.15	0.5870(1)	0.5990(1)	0.8460(1)	0.2970(1)
0.20	0.5874(7)	0.5989(7)	0.837(1)	0.2944(9)

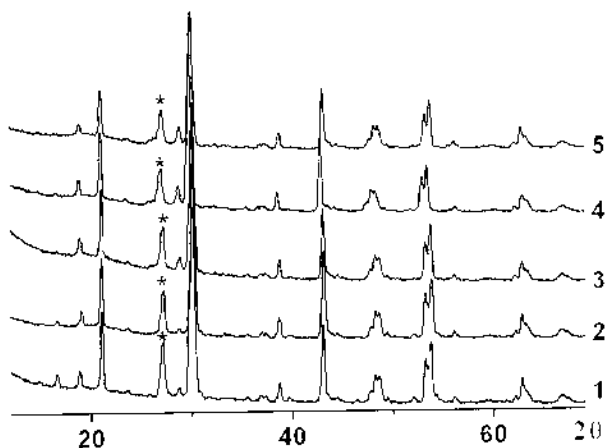


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків системи $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ при $x=0$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.15 (4); 0.2 (5).

Температурну залежність питомого електроопору ρ одержаних зразків представлено на рис. 2, а. Можна помітити, що при зростанні x мінімум на кривих $\rho(T)$, який відповідає точці зміни знаку похідної $d\rho/dT$, тобто формальному переходу від металічного до напівпровідникового типу провідності, зміщується в сторону нижчих температур, починаючи з 126 К для $x=0$ і закінчуючи ~ 40 К для $x=0.20$. При цьому для складів з $x > 0.10$ в області низьких T опір майже не залежить від температури: $d\rho/dT \approx 0$.

Для пояснення причини зміну типу провідності нелегованого SrPbO_3 при низьких температурах в роботі [10] використовується явище квантової інтерференції. Такі процеси можливі у невпорядкованих системах із слабкою локалі-

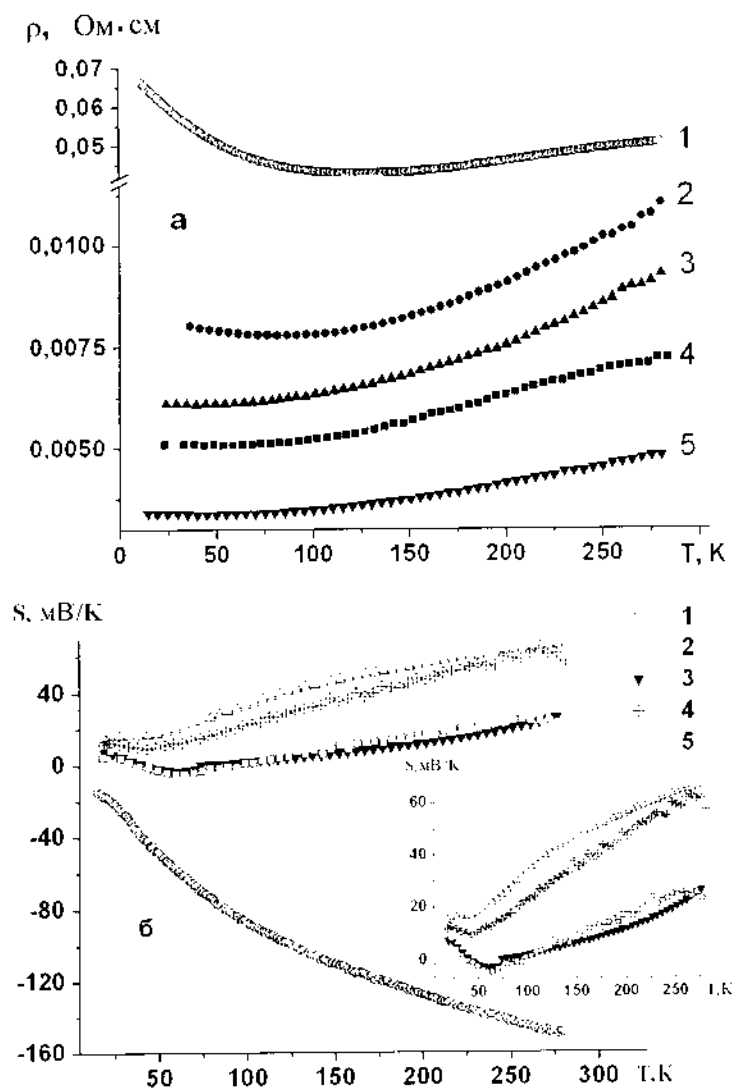


Рис. 2. Температурна залежність питомого електроопору ρ зразків системи $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ при $x=0$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.15 (4); 0.2 (5) (а) і залежність від температури термо-електрорушійної сили для системи $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ при $x=0$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.15 (4); 0.2 (5) (б).

зацією носіїв заряду або сильною електрон-електронною взаємодією, величина і характер якої залежить від концентрації домішок (дефектів) [21, 22]. У випадку плюмбату стронцію відповідна неупорядкованість могла б бути викликана дефектами у кисневій підгратці. Проте, зміна знаку dp/dT в досліджених твердих розчинах відбувається при таких високих температурах, коли непружне розсіяння повинно було б повністю зруйнувати фазову когерентність електронних хвиль. З іншого боку, розмитий перехід до напівпровідникової поведінки ρ , що спосте-

рігався авторами [10, 14] та нами в цій роботі, може бути викликаний діелектризацією електронного спектра за рахунок конгруентності електронних та діркових ділянок поверхні Фермі [6] або сильного кулонівського відштовхування на вузлі (перехід Мотта–Хаббарда) [23]. В останньому випадку послаблення потягу до переходу в напівпровідниковий стан при легуванні можна вважати цілком природною тенденцією. Нарешті, варто зробити застереження, що при дослідженні кінетики полікристалічних зразків треба бути обережним з аргументацією на базі міркувань, які не враховують ефекти їхньої макроструктури. Зокрема, характер кривих $\rho(T)$ при певних і здебільшого неконтрольованих умовах приготування кераміки може визначатися тунелюванням носіїв між гранулами (зернами) [22, 24].

Що ж до зменшення абсолютної величини опору при легуванні, то воно, найвірогідніше, зв'язано із зростанням рухливості носіїв струму, а не із збільшенням їхньої концентрації. Дійсно, при одночасному заміщенні йонів Sr^{2+} на K^+ і O^{2-} на F^- якщо розглядати схему $\text{Sr}_{1-x}^{2+}\text{K}_x^+\text{Pb}^{4+}\text{O}_{3-x}^{2-}\text{F}_x^-$, при якій відбувається заміщення одного аніона кисню на один аніон фтору, то концентрація носіїв не повинна змінюватись за рахунок замісників. Але все ж таки треба прийняти до уваги можливість бодай часткового зростання електропровідності у зразках із заміщенням завдяки зменшенню в них кисневої нестехіометрії.

Для з'ясування природи носіїв струму в складних сполуках дуже корисними та важливими є вимірювання температурних залежностей термо-ЕРС, S [25]. Функції $S(T)$, отримані для зразків вказаного вище складу, наведені на рис. 2, б. Як бачимо, збільшення концентрації замісників при легуванні SrPbO_3 приводить до зміни характеру провідності з електронного ($x=0$) до діркового ($x>0.1$) майже при всіх T . В той же час для твердих розчинів $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_3$ сумарна термо-ЕРС при всіх номінальних x завжди залишається електронною [14].

Привертає увагу той факт, що зміни величини та характеру залежностей $S(T)$ керамік $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ є немонотонними. Подібна

поведінка спостерігалася і в нефторованих зразках $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_3$ [14]. Цікаво, що в розчинах з $x=0.1$ та $x=0.2$ в доволі вузькому температурному інтервалі термо-ЕРС, позитивна при кімнатній T , знов стає електронного типу. Це свідчить про наявність, принаймні, двох груп носіїв струму з різним знаком заряду, а також про їх суттєво відмінну поведінку при охолодженні. Отже, і електропровідність мусить визначатися спільною дією кількох груп носіїв, так що майже повна відсутність залежності $\rho(T)$ при низьких T для $x \geq 0.1$ свідчить про компенсацію різних внесків та присутність як "металічної", так і "напівпровідникової" компоненти.

На основі проведеного дослідження знайдено межі існування твердих розчинів $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ при заміщенні стронцію на калій та кисню на фтор, які складають до 20 атомних відсотків. Заміщення в катіонній та аніонній підрешітках в плюмбаті стронцію приводить до зміни типу провідності від напівпровідникової до металічної в області низьких температур при збільшенні концентрації замісників. При легуванні терморушійна сила обертає свій знак на позитивний. Сукупність даних свідчить на користь існування декількох груп носіїв струму. "Металічний" характер, принаймні, однієї з них свідчить про можливість надпровідності при температурах, більш низьких за досягнуті в описаних експериментах. Крім того, було б доцільним провести синтез та експериментальні дослідження споріднених керамічних оксидно-галогенідних систем з метою пошуку надпровідних складів.

Вважаємо своїм обов'язком висловити подяку за підтримку цих досліджень фундацією ім. Дж. Міяновського (Польща) та NATO (грант PST.CLG.979446).

РЕЗЮМЕ. Синтезирован ряд твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ ($0 \leq x, y \leq 0.20$) и исследованы их кинетические и структурные характеристики. Показано, что одновременное замещение стронция на калий и кислорода на фтор в этой системе приводит к переходу от полупроводниковой к металлической проводимости в области низких температур.

SUMMARY. A series of solid solutions $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{PbO}_{3-y}\text{F}_y$ ($0 \leq x, y \leq 0.20$) was synthesized and their transport and structural properties were studied. It was shown that

a simultaneous substitution of potassium for strontium and fluorine for oxygen results in a transition from semiconductive to metallic conductivity at low temperatures.

1. Fu W.T., Ijdo D.J.W. // Solid State Commun. -1995. -95, № 9. -P. 581—585.
2. Sleight A.W. // Chemtronics. -1987. -№ 2. -P. 116—119.
3. Pickett W.E. // Physica. B. -2001. -296. -P. 112—119.
4. Gladstone G., Jensen M.A., Schrieffer J.R. // Superconductivity. -Vol. 2 / Ed. by R.D. Parks. -New York: Dekker, 1969. -P. 665—816.
5. Maksimov E.G. // Успехи физ. наук. -2000. -170, № 10. -С. 1033—1061.
6. Gabovich A.M., Voitenko A.I., Annett J.F., Ausloos M. // Supercond. Sci. Technol. -2000. -14, № 4. -P. R1—R27.
7. Djurek D., Manoilovic V. // Croatica Chem. Acta. -1990. -63, № 1. -P. 1—12.
8. Djurek D., Medunic Z., Tonejc A., Paljevic M. // Physica C. -2001. -P. 78—81.
9. Moiseev D.P., Pashitskii E.A., Boychuk V.N. et al. // Укр. фіз. журн. -1992. -37, № 11. -С. 1720—1723.
10. Lobanov M.V., Kopnin E.M., Xenikos D. et al. // Mater. Res. Bull. -1997. -32, № 8. -P. 983—991.
11. Fu W.T., Drost R.J. // Physica C. -1998. -304, № 1—2. -P. 51—54.
12. Yamamoto A., Ono T., Tamura T., Tajima S. // Mater. Res. Bull. -1999. -34, № 12—13. -P. 1935—1942.
13. Drozd V.A., Gabovich A.M., Pekaia M. et al. // J. Alloys Compd. -2004. -367, № 1—2. -P. 246—250.
14. Drozd V.A., Gabovich A.M., Pekala M. et al. // Ibid. -2002. -346, № 1—2. -P. 17—23.
15. Chevalier B., Tressaud A., Lepine B. et al. // Physica C. -1990. -195. -P. 97—101.
16. James A.C.W.P., Zahurak S.M., Murphy D.W. // Nature. -1989. -338. -P. 240—241.
17. Al-Mamouri M., Greaves C., Edwards P.P., Slaski M. // Ibid. -1994. -369. -P. 382—384.
18. Shpachenko R.V., Rozova M.G., Abakumov A.M. et al. // Physica C. -1997. -280. -P. 272—280.
19. Greaves C., Francesconi M.G. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. -1998. -3. -P. 132—136.
20. Shannon R.D. // Acta Cryst. -1976. -A32, № 5. -P. 751—767.
21. Imry Y. Introduction to Mesoscopic Physics, Second Ed. -Oxford: University Press, 2002.
22. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. -М.: Физматлит, 2003.
23. Изюмов Ю.А., Кацнельсон М.И., Скрыбин Ю.Н. Магнетизм коллективизированных электронов. -М.: Физ.-мат. лит., 1994.
24. Abeles B., Sheng P., Coutts M.D., Arie Y. // Adv. Phys. -1975. -24, № 3. -P. 407—461.
25. Blatt F.J., Schroeder P.A., Foiles C.L. Thermoelectric Power of Metals. -New York: Plenum Pres, 1976.

Київський Національний університет ім. Тараса Шевченка
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Інститут фізики НАН України, Київ
Варшавський університет, Польща

Надійшла 16.07.2004

А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ НАНОЧАСТИНОК КРЕМНЕЗЕМУ З ВОДНИМ РОЗЧИНОМ ХЛОРИДУ НАТРІЮ

Неемпіричним та напівемпіричним (PM3) методами СУП МО ЛКАО виконано квантово-хімічні розрахунки рівноважної просторової будови та ентальпії утворення гідратованих комплексів хлориду натрію на поверхні наночастинок кремнезему. Досліджено механізм гідролітичної дисоціації молекули хлориду натрію та показано найбільш імовірні шляхи адсорбції асоціативних гідратованих комплексів на поверхні високодисперсного кремнезему.

Високодисперсний кремнезем завдяки фізико-хімічним та медико-біологічним властивостям використовують як сорбент та носій медичних препаратів у багатьох галузях медицини, фармакології, ветеринарії тощо [1—3]. В залежності від способу використання він може взаємодіяти з різними фізіологічними розчинами, наприклад, плазмою крові, якщо використовувати суспензії на основі кремнезему для промивання запальних ран, або шлунковим соком, якщо вживати кремнезем як сорбент внутрішньо. До складу цих біологічних рідин входить хлорид натрію; так, в крові його концентрація становить 0.5—0.6 %. Для більш ефективного використання кремнезему необхідно добре розуміти механізм його взаємодії з складовими фізіологічних розчинів, зокрема водним розчином хлориду натрію. Тому актуальним є теоретичне дослідження механізму адсорбції гідратованих асоціативних комплексів хлориду натрію на поверхні високодисперсного кремнезему. Останнім часом з'явилися теоретичні роботи, присвячені цій проблемі [4—8]. Зокрема, в роботі [4] детально описано механізм розчинення мікрорешітки хлориду натрію (що моделювався кластером Na_6Cl_6) у воді та зроблено висновок, що при атаці мікрорешітки молекулами води гідратовані йони натрію та хлору одночасно залишають його межі, переходячи у розчин, а індивідуальна молекула NaCl , якщо її розглядати як одиницю розчинення, дисоціює при взаємодії з дев'ятьма молекулами води. Авторами роботи [5] висловлена думка, що молекула хлориду натрію може дисоціювати і в присутності меншої (шість) кількості молекул води. В роботі [6] представлені теоретичні та експериментальні дані щодо взаємодії молекули хлориду натрію з одною, двома, трьома та чотирма молекулами води. В теоретичних роботах [7, 8], присвячених дослідженню взаємодії йонів

лужних металів з поверхнею кремнезему, обчислення виконано для газової фази без урахування впливу йонів протилежного знаку. З експериментальних даних [5] щодо концентрації насиченого водного розчину солі відомо, що в ньому на одну молекулу NaCl припадає дев'ять молекул води.

Ця робота присвячена дослідженню гідролітичної дисоціації молекул хлориду натрію та адсорбції гідратованих йонів, що утворюються у водному розчині хлориду натрію, поверхнею високодисперсного кремнезему.

Механізм гідролітичної дисоціації молекули хлориду натрію та адсорбції гідратованих йонних пар частинками кремнезему досліджувався неемпіричним методом Харттрі-Фока-Рутана (базисний набір 6-31G**, програма GAMESS [9]). Частинки кремнезему розглядалися в кластерному наближенні, а вільні валентності атомів кисню силіцій-кисневих тетраедрів насичувалися атомами водню. Електростатична взаємодія центральної частини кластера та полярного розчинника за його межами враховувалась за допомогою моделі самоузгодженого реакційного поля (СУРП) [10], в межах якої полярний розчинник розглядався як безструктурне континуальне середовище з діелектричною проникністю $\epsilon(T)$, що поляризується під дією частинки розчиненої речовини і, в свою чергу, впливає на цю частинку. Мембранні властивості шестичленних силіцій-кисневих кілець було досліджено в напівемпіричному наближенні PM3 [11, 12] за допомогою програми, описаної в роботі [12]; параметри методу PM3 для атома натрію взято з роботи [14]. У звичайних умовах не існує молекулярної форми хлориду натрію, його отримують при високій температурі (1413 °C) в газовій фазі. Однак у водному середовищі вона може виступати одиницею розчинення.

Згідно з виконаними розрахунками просто-

рової будови власне молекули хлориду натрію, відстань між атомами натрію і хлору дорівнює 2.39 Å; досліджувалась її залежність від кількості молекул води (від 1 до 18) в різних положеннях навколо молекули хлориду натрію в гідратованих комплексах. При взаємодії молекули NaCl з молекулою води її атом кисню утворює координаційний зв'язок з атомом Na, а атом водню — водневий зв'язок з атомом Cl. Координація молекул води безпосередньо до атома Na здійснюється до $n=4$, при цьому відстань Na—Cl збільшується до 2.77 Å. Однак при $n>4$ чергова молекула води не може більше координуватись до атома Na через стеричні умови, і має місце сильна взаємодія між поляризованою атомом натрію молекулою води та іншою молекулою води, що утворює водневий зв'язок з атомом Cl. Відстань Na—Cl при цьому дещо зменшується (2.68 Å), що можна пояснити внеском у взаємодію між атомами Na і Cl ще й

водневих зв'язків між молекулами води у ланцюзі $\text{Na}\cdots\text{H}_2\cdots\text{OH}_2\cdots\text{Cl}$.

При збільшенні кількості молекул води до 6 (рис. 1, а) утворюється стійкий асоціативний комплекс, у якому відстань $\text{Na}^+\cdots\text{Cl}^-$ збільшується до 4.33 Å (в наближенні СУРП — 4.77 Å), що свідчить про дисоціацію молекули хлориду натрію. Подальше збільшення кількості молекул води до 10 приводить до повної дисоціації молекули NaCl (відстань між Na^+ і Cl^- досягає 5.3 Å), при цьому відбувається координаційне насичення першої гідратної оболонки йона Na^+ . Як видно з рис. 1, б, із збільшенням кількості молекул води до вісімнадцяти, асоціативний комплекс, що складається з йонів Na^+ і Cl^- та шести молекул води, не руйнується, підтверджуючи можливість існування таких стійких асоціатив у водному розчині хлориду натрію. В літературі дані щодо чисел гідратації йонів натрію та хлору дуже суперечливі: так, в роботі [15] число гідратації йону натрію знайдено в межах від чотирьох до двадцяти, що автори пояснюють тим, що за короткий час (близько 10^{-6} с) молекули води постійно входять і залишають гідратну оболонку йона. За нашими даними, число гідратації йонів натрію і хлору у першій гідратній оболонці дорівнює шести.

На рис. 2, а представлено молекулу NaCl, що взаємодіє з молекулою ортосилікатної кислоти в газовій фазі. З нього можна зробити висновок, що атом Na молекули хлориду натрію утворює міцний зв'язок з двома атомами кисню силанольних груп, а атом Cl — водневий зв'язок з атомами водню силанольної групи. При цьому довжина зв'язку Na—Cl дещо збільшується, порівняно з вільною молекулою (2.52 Å порівняно з 2.39 Å), молекула ортосилікатної кислоти також зазнає деформації.

З рис. 2, б видно, що при взаємодії гідратованого хлориду натрію з кремнеземом гідратні комплекси не руйнуються. При цьому між йоном Na^+ і атомом кисню силанольної групи утворюється координаційний зв'язок завдовжки 2.39 Å; інша силанольна група взаємодіє із поляризованою йоном Cl^- молекулою води. Відстань $\text{Na}^+\cdots\text{Cl}^-$ дещо збільшується (4.34 Å) порівняно з гідратним комплексом (рис. 1, а), а молекула дисилікатної кислоти зазнає незначної деформації (в наближенні СУРП згадані відстані майже не змінюються — 2.39 і 4.34 Å відповідно). При збільшенні кількості молекул води до 18 взаємодія молекули хлориду натрію з молекулою дисилікатної кислоти здійснюється

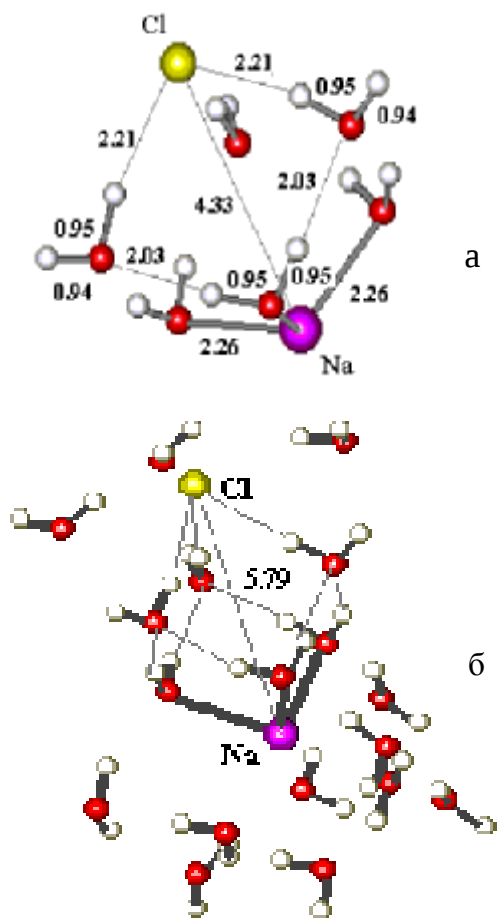


Рис. 1. Рівноважна структура гідратованих комплексів NaCl з шістьма (а) та вісімнадцятьма (б) молекулами води (ОХФ 6-31Г**).

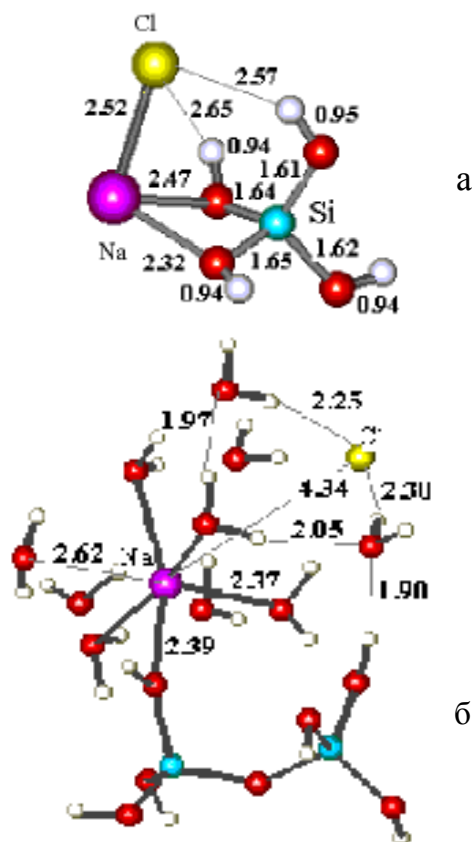


Рис. 2. Рівноважна структура кластерів, що моделюють взаємодію мономера ортосилікатної кислоти з вільною молекулою хлориду натрію (а) та дисилікатної кислоти з гідратованою десятима молекулами води молекулою хлориду натрію (б) (ОХФ 6-31Г**).

ся через молекули води. Отже, можна стверджувати, що адсорбція гідратованих комплексів хлориду натрію в насиченому водному розчині здійснюється безпосередньо через взаємодію йону Na^+ та атома кисню силанольної групи поверхні кремнезему.

Високодисперсний кремнезем здатний селективно сорбувати деякі йони, тому ми спробували дослідити його мембранні властивості. Напівемпіричним методом РМЗ виконано розрахунок енергії утворення гідратного комплексу $\text{Na}^+ \dots \text{Cl}^-$ (рис. 3, а) та комплексу [гідратований йон Na^+ — кластер, що складається з шести силіцій-кисневих тетраедрів — гідратований йон Cl^-] (рис. 3, б) в залежності від відстані між йонами Na^+ і Cl^- , $R(\text{Na}-\text{Cl})$.

З кривої на рис. 4, а видно, що при зменшенні відстані між йонами система долає потенціальний бар'єр близько 2.5 ккал/моль, обумовлений стеричними перешкодами з боку кремне-

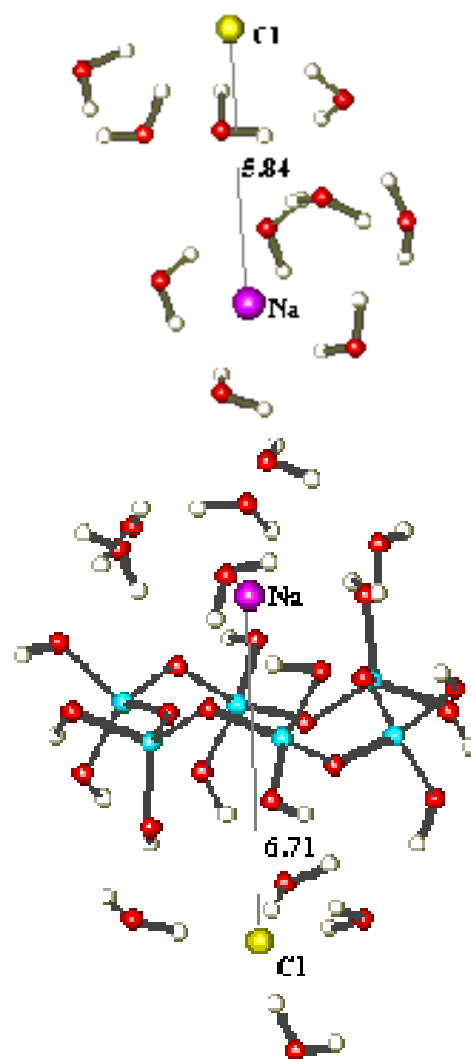
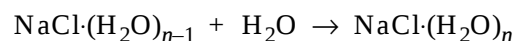


Рис. 3. Рівноважна структура гідратованої десятима молекулами води молекули хлориду натрію (а) та її комплексу з шестичленним силіцій-кисневим олігомером (б) (ОХФ 6-31Г**).

зему. На відміну від такої системи гідратний комплекс не має такого потенціального бар'єру (рис. 4, б).

Розрахунок середньої енергії гідратації молекули хлориду натрію, що припадає на одну молекулу води в реакції типу:



проводився за формулою:

$$E_h = \frac{E_c - E_{\text{H}_2\text{O}}}{n} - E_{\text{H}_2\text{O}},$$

де E_h — ентальпія гідратації, E_c — повна енергія комплексу, E_{NaCl} — повна енергія молекули

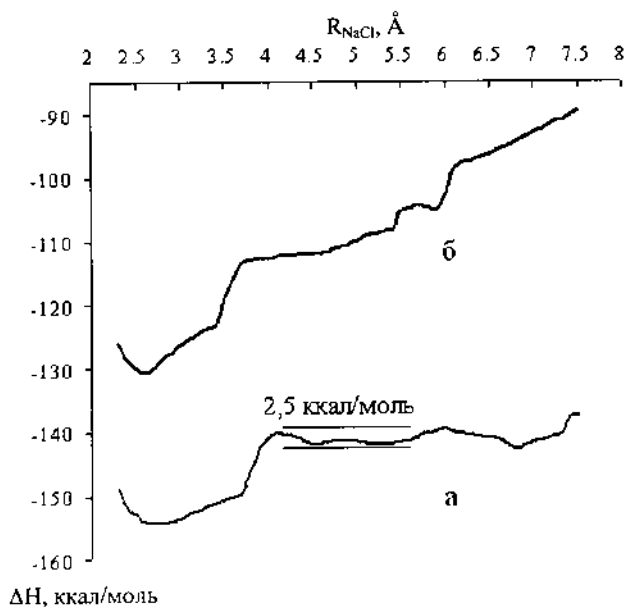


Рис. 4. Залежність енергії утворення адсорбційного комплексу від відстані між йонами натрію та хлору (РМЗ).

хлориду натрію, E_{H_2O} — повна енергія молекули води, n — кількість молекул води. Середня енергія гідратації при збільшенні кількості молекул води від 1 до 10 монотонно спадає від -19.04 до -14.14 ккал/моль, що свідчить про ненасичення гідратних оболонок натрію і хлору десятьма молекулами води.

В таблиці наведено величини ентальпії адсорбції хлориду натрію в газовій фазі та в присутності води як розчинника молекулами орто- та дисилікатної кислоти, звідки видно, що енергія взаємодії молекули хлориду натрію з молекулою ортосилікатної кислоти в газовій фазі має найбільше значення, оскільки не відбувається її екранування молекулами розчинника.

Ентальпії адсорбції хлориду натрію кластерами кремнезему в газовій фазі та в присутності води як розчинника (ОХФ 6-31Г)**

Рівняння реакції	Ентальпія реакції, ΔH , ккал/моль
$NaCl + Si(OH)_4 \rightarrow NaCl \cdot Si(OH)_4$	-26.4
$NaCl \cdot 6H_2O + Si(OH)_4 \rightarrow NaCl \cdot 6H_2O \cdot Si(OH)_4$	-17.1
$NaCl \cdot 6H_2O + Si_2O_7H_6 \rightarrow NaCl \cdot 6H_2O \cdot Si_2O_7H_6$	-19.0
$NaCl \cdot 10H_2O + Si_2O_7H_6 \rightarrow NaCl \cdot 10H_2O \cdot Si_2O_7H_6$	-22.0
$NaCl \cdot 18H_2O + Si_2O_7H_6 \rightarrow NaCl \cdot 18H_2O \cdot Si_2O_7H_6$	-15.9

При взаємодії гексагідратованої молекули хлориду натрію з молекулами ортосилікатної та дисилікатної кислоти енергія дещо менша, ніж у випадку гідратованої десятьма молекулами структури через меншу кількість міжатомних контактів. Перехід до гідратації вісімнадцятьма молекулами знову зменшує енергію взаємодії через те, що друга та третя гідратні оболонки заважають безпосередньому контакту йона натрію з поверхневим атомом кисню.

З результатів квантово-хімічного дослідження гідролітичної дисоціації молекул хлориду натрію та адсорбції гідратованих комплексів поверхнею високодисперсного кремнезему можна зробити такі висновки. Гідролітична дисоціація молекули хлориду натрію може відбуватися при взаємодії з шістьма молекулами води. У водному розчині гідратовані молекули хлориду натрію існують у вигляді стійких асоціативних комплексів, що не руйнуються навіть при збільшенні кількості молекул води до вісімнадцяти. Адсорбція хлориду натрію поверхнею кремнезему із газової фази та з розчину здійснюється через взаємодію йону натрію з атомом кисню силанольної групи, йон хлору при цьому взаємодіє з атомом водню силанольної групи. Частинки кремнезему мають мембранні властивості, що проявляються у наявності потенціального бар'єру, що розділяє локальні мінімуми, які відповідають структурам з малою та великою відстанню між гідратованими проти-йонами, розміщеними по різні боки від кільцевої структури кремнезему. Ентальпія адсорбції поверхнею кремнезему гідратованого десятьма молекулами води асоціативного комплексу хлориду натрію більша за ентальпії адсорбції комплексу з 18 молекулами води, що може свідчити про витіснення йонів натрію і хлору з координаційної сфери атома силіцію.

Автори щиро дякують професору М.У. Шмідту (університет штату Айова, Еймс, США) та професору А.А. Грановському (Московський державний університет, Росія) за надання програми GAMESS (версія 6.3).

РЕЗЮМЕ. Неэмпирическим и полуэмпирическим (РМЗ) методами ССП МО ЛКАО проведены квантово-химические расчеты пространственного строения и энтальпии образования гидратированных комплексов хлорида натрия на поверхности наночастиц кремнезема. Исследован механизм гидролитической диссоциации молекулы хлорида

натрия и показаны наиболее вероятные пути адсорбции ассоциативных гидратированных комплексов на поверхности высокодисперсного кремнезема.

SUMMARY. Quantum chemical calculations have been made of geometry and enthalpy of formation of sodium chloride hydrated complexes on the surface of silica nanoparticles by SCF MO LCAO ab initio and semi-empirical (PM3) methods. The mechanism of hydrolytic dissociation of sodium chloride molecule has been studied and the most proper ways of adsorption of associative hydrated complexes on high disperse silica surface have been demonstrated.

1. *Химия поверхности кремнезема* / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев, 2001.
2. *Чуйко А.А., Горлов Ю.И.* Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -К.: Наук. думка, 1992.
3. *Кремнеземы в медицине и биологии* / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев; Ставрополь, 1993.
4. *Yamabe Sh., Kouno H., Matsumura K.* // J. Phys.

- Chem. B. -2000. -**104**, № 44. -P. 10242—10252.
5. *Jungwirth P.* // Ibid. -2000. -**104**, № 1. -P. 145—148.
 6. *Mizoguchi A., Ohshima Y., Endo Y.* // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -**125**, № 7. -P. 1716, 1717.
 7. *Vermillion K.E., Florin P., Grandinetti P.J.* // J. Phys. Chem. -1989. -**108**, № 17. -P. 7274—7285.
 8. *Fetteira A.M., Kurtz H.A.* // Ibid. A. -2000. -**104**, № 20. -P. 4796—4800.
 9. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. -1993. -**14**, № 11. -P. 1347—1363.
 10. *Tomasi J., Persico M.* // Chem. Rev. -1994. -**94**, № 6. -P. 2027—2097.
 11. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. -1989. -**10**, № 2. -P. 209—220.
 12. *Stewart J.J.P.* // Ibid. -1989. -**10**, № 2. -P. 221—264.
 13. *Пилипенко А.Т., Заец В.А., Хаврюченко В.Д., Фалендыш Е.Р.* // Журн. структур. химии. -1987. -**28**, № 5. -С. 155—156.
 14. *Brothers E.N., Nevs K.M.* // J. Phys. Chem. B. -2002. -**106**, № 10. -P. 2779—2785.
 15. *Синюков В.В.* Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. -М.: Наука, 1976.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшла 28.05.2004

УДК 541.183

Л.А. Белякова, Д.Ю. Ляшенко, А.М. Варварин, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча, А.Ф. Дэнил де Намор

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНЕЗЕМА С ТОЗИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ *

С помощью ИК-спектроскопии, а также качественного и количественного анализа поверхностных химических соединений изучено взаимодействие моно-тозил- β -циклодекстрина и бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) с аминопропилкремнеземами, отличающимися концентрацией аминогрупп и пористой структурой. Установлены оптимальные условия химического взаимодействия тозил- β -циклодекстринов с аминопропильными группами поверхности органокремнеземов. Синтезированы органокремнеземы, отличающиеся функциональными заместителями верхнего края химически закрепленных молекул β -циклодекстрина.

β -Циклодекстрины (β -CD) [1,2] обладают уникальной способностью образовывать стабильные комплексы включения с различными молекулами или ионами [3]. Это свойство широко используется для изменения растворимости и биодоступности биологически активных и лекарственных соединений, получения сенсоров, высокоактивных катализаторов и селективных адсорбентов [4—7]. Известно применение для этих целей водонерастворимых производных β -CD [8, 9]. Более перспективным направлением

представляется иммобилизация β -CD на поверхности неорганических носителей, так как они имеют ряд преимуществ по сравнению с полимерными матрицами, модифицированными циклодекстринами, главное из которых — быстрое установление адсорбционного равновесия.

Существует четыре варианта иммобилизации активного соединения на поверхности оксидных носителей [10]: 1) взаимодействие немодифицированного активного соединения с немодифицированным носителем; 2) взаимодействие

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии".

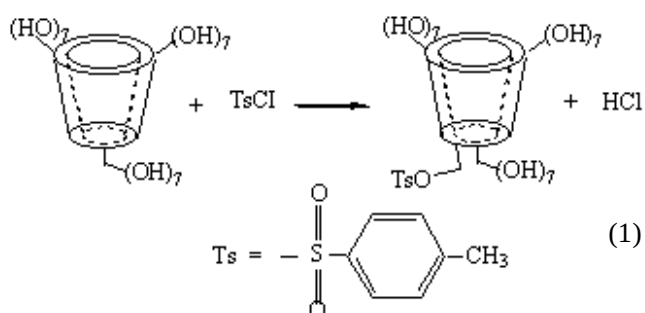
немодифицированного активного соединения с модифицированной поверхностью носителя; 3) взаимодействие модифицированного активного соединения с исходным носителем; 4) взаимодействие модифицированных активного соединения и поверхности носителя подходящими функциональными группами, способными к образованию между собой химической связи. Мы выбрали последний вариант.

В настоящей работе изучено взаимодействие поверхности высокодисперсных кремнезёмов, модифицированных аминопропильными группами, с двумя модифицированными β -CD, содержащими тозилные группы или одновременно тозилные и бромацетильные группы.

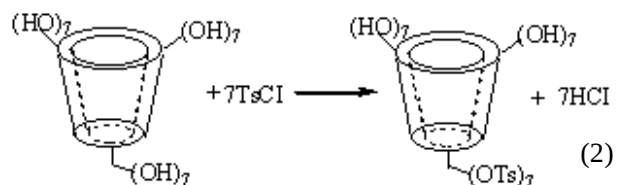
В качестве исходных кремнезёмов были использованы две разновидности аморфного диоксида кремния: мезопористый силохром С-120 и непористый аэросил А-300 (табл. 1). β -Циклодекстрин фирмы Fluka со степенью чистоты 99 % использовали без дополнительной очистки. γ -Аминопропилтриэтоксисилан (Реахим) перегоняли под вакуумом непосредственно перед использованием. Толуол, ацетон, диметилформамид (ДМФА), триэтиламин, пиридин квалификации ч.д.а. сушили от воды с помощью молекулярных сит. Контроль за протеканием химического модифицирования β -циклодекстрина и поверхности кремнезёма осуществляли с помощью ИК-спектрального, элементного и термogrавиметрического анализа, а также потенциометрического титрования и химического анализа поверхностных соединений для всех исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции.

Нами были синтезированы два модифицированных β -циклодекстрина. Синтез моно-тозил- β -циклодекстрина (Ts- β -CD) осуществляли хими-

ческим взаимодействием β -CD (4.6 ммоль), предварительно высушенного в вакууме при 105 °С в течение 18 ч, с раствором *n*-толуолсульфонил хлорида (2.3 ммоль) в сухом пиридине при 2—4 °С в течение 8 ч [11]. Выход моно-тозил- β -циклодекстрина составил 38 %. Протекание химической реакции с участием первичной гидроксильной группы нижнего края конусообразной молекулы β -CD было доказано с помощью ИК-спектроскопии, термогравиметрии и элементного анализа (табл. 2):



Второй модифицированный β -CD получали путем двухстадийной химической реакции. Первая стадия заключалась в вовлечении всех семи первичных гидроксильных групп нижнего края молекулы β -CD в реакцию с *n*-толуолсульфонил хлоридом:



Для этого *n*-тозилхлорид (7.0 ммоль) в 6 мл пиридина прибавляли к раствору β -CD (1.0 ммоль) в 27 мл пиридина и выдерживали реакционную смесь в течение 24 ч при комнатной температуре [12]. Выход гептакис-(6-О-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) составил 73 %.

Полученный продукт сушили в вакууме при 100 °С в течение 3 ч. 0.5 Ммоль гептакис-(6-О-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) растворяли в 20 мл ДМФА, к полученному раствору добавляли 0.14 г триэтиламина и смесь охлаждали до 0—2 °С [13]. При интенсивном перемешивании в атмосфере сухого азота 5.0 ммоль бромацетилбромида, растворенного в 10 мл ДМФА, постепенно прикапывали к раствору гептакис-(6-О-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) в тече-

Т а б л и ц а 1

Некоторые физико-химические параметры используемых кремнезёмных носителей

Кремнезёмный носитель	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр пор, нм	Концентрация свободных силанольных групп, ммоль/г	
			потенциометрическое титрование	хемосорбция диметилхлорсилана
Силовхром С-120	118	40	0.50	0.45
Аэросил А-300	300	—	0.95	0.87

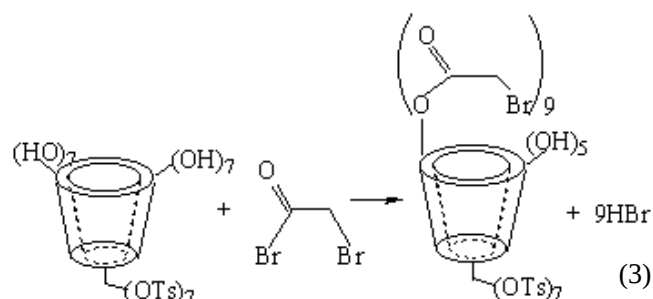
Т а б л и ц а 2

Результаты элементного анализа модифицированных β -циклодекстринов

β -Циклодекстрин	Химический состав	Молекулярная масса	Содержание химических элементов *, %			
			C	H	S	Br
Моно-6- <i>n</i> -толуолсульфонил- β -циклодекстрин	$C_{49}H_{75}O_{37}S$	1287.0	45.5 (45.68)	5.67 (5.83)	2.39 (2.49)	—
Гептакис-(6-О-(<i>n</i> -тозил- β -циклодекстрин)	$C_{91}H_{112}O_{49}S_7$	2213.7	49.51 (49.33)	5.23 (5.05)	10.05 (10.12)	—
Бромпроизводное гептакис-(6-О-(<i>n</i> -тозил- β -циклодекстрина)	$C_{105}H_{119}O_{56}S_7Br_7$	3060.35	41.81 (41.17)		7.93 (7.32)	22.95 (18.28)

* Рассчитанное количество элементов указано в скобках.

ние 2 ч. Реакционную смесь выдерживали в атмосфере азота при перемешивании в течение 11 ч. Затем отгоняли растворитель, продукт выливали в ледяную воду, осадок отфильтровывали и сушили. Реакция гептакис-(6-О-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) с бромоацетилбромидом осуществляется в соответствии со следующей схемой:



На основании данных элементного анализа (табл. 2) можно предположить, что в реакции приняли участие все вторичные OH-группы гептакис-(6-О-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) в положении 2 и две гидроксильные группы в положении 3. Выход бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил- β -циклодекстрина) — Ts-Br- β -CD составляет 54.5 %.

Аминопропилкремнеземы получали жидкофазным модифицированием высокодисперсного кремнезема, предварительно прогретого при 400 °С в течение 2 ч, раствором свежеперегнанного γ -аминопропилтриэтоксисилана в безводном толуоле по методике, описанной в работе [10]. Результаты количественного анализа полученных аминопропилкремнеземов представлены в табл. 3.

Известно, что гомогенная реакция между ами-

нореагентами и тозилсодержащими соединениями осуществляется уже при 60—70 °С в водной среде с pH 11.5 [8]. Однако тозил- β -циклодекстрины плохо растворяются в воде, а аминопропилкремнеземы при pH > 10 заметно разрушаются; поэтому тозил- β -циклодекстрины растворяли в безводном ДМФА, а pH раствора поддерживали в интервале 7—9. Поскольку на поверхности кремнезема химические реакции осуществляются, как правило, в более жестких условиях, чем в растворах, то взаимодействие аминопропилкремнезема с тозил- β -циклодекстринами изучали: 1) при 60 °С, растворитель — диметилформамид; 2) при температуре кипения ДМФА (153 °С); 3) при 60 °С в присутствии триэтиламина как катализатора реакции [10]; 4) при 60 °С, растворитель — пиридин (табл. 3).

Химическое взаимодействие моно-тозил- β -циклодекстрина с аминопропилкремнеземами наблюдается уже при 60 °С (табл. 3). Об этом свидетельствует увеличение содержания органической фазы в модифицированных кремнеземах по сравнению с исходными аминопропилкремнеземами. Повышение температуры реакции приводит к небольшому увеличению содержания органической фазы в поверхностном слое аминопропилкремнезема. Увеличение концентрации аминопропильных групп на поверхности аминосилосилохромов практически не влияет на содержание органической фазы при температуре реакции 60 °С, а при повышении температуры реакции до 153 °С содержание органической фазы для аминопропилсилохрома с концентрацией аминопропильных групп 0.39 ммоль/г даже ниже, чем в случае органосилохрома с концентрацией аминопропильных групп 0.20 ммоль/г.

Т а б л и ц а 3

Результаты количественного анализа поверхностного слоя аминопропилкремнезёмов до и после взаимодействия с модифицированными β -циклодекстринами

Кремне-земный носитель	Содержание аминопропильных групп в аминопропилкремнезёмах, ммоль/г	Модифицированный β -CD	Температура взаимодействия с β -CD, °C	Содержание органической фазы после взаимодействия с β -CD, мг/г	Содержание химических элементов, %				
					C	N	H	Br	S
C-120	0.20	—	—	—	0.72	0.28	0.16		
	0.39	—	—	—	1.40	0.55	0.31		
A-300	0.71	—	—	—	2.56	0.99	0.57		
C-120	0.20	Ts- β -CD ¹ *	60	40.0	2.03	0.28	0.34		
	0.20	Ts- β -CD ²	153	68.0	2.70	0.56	0.39		
	0.39	Ts- β -CD ²	153	44.5	2.84	1.10	0.51		
	0.39	Ts- β -CD ³	60	34.8	1.92	0.53	0.38		
	0.20	Ts- β -CD ⁴	60	42.0	2.10	0.30	0.35		
	0.71	Ts-b-CD ¹	60	90.0	4.72	1.00	0.87		
A-300	0.71	Ts- β -CD ²	153	103.4	6.18	1.97	1.08		
	0.71	Ts-Br- β -CD ¹	60	116.0	5.59	1.97	0.94	1.90	0.60
	0.71	Ts-Br- β -CD ⁴	60	117.5	5.54	1.97	0.88	2.00	0.61

* 1–4 — номера методик модифицирования аминопропилкремнезёмов β -циклодекстринами.

Кроме того, взаимодействие аминопропилкремнезёмов с моно-тозил- β -циклодекстрином при 153 °C сопровождается окрашиванием твердой фазы в желтый цвет. Эти результаты могут свидетельствовать о протекании на поверхности кремнезёма побочных процессов как с повышением температуры, так и с увеличением содержания аминопропильных групп в органо кремнезёмах. Побочным процессом может быть образование на поверхности аминопропилкремнезёмов сложных оснований Шиффа, которые имеют желтый цвет, например, как при взаимодействии с салициловым альдегидом [10]. В нашем случае основания Шиффа могут образовываться вследствие реакции аминопропильных групп с диметилформамидом.

Добавление к реакционной смеси триэтиламина практически не оказывает влияния на степень прививки моно-тозил- β -циклодекстрина к поверхности аминопропилкремнезёмов (табл. 3). Вместе с тем органо кремнезём не изменяет цвет, что может свидетельствовать об отсутствии побочных процессов. Аналогичным образом осуществляется взаимодействие аминопропилкремнезёмов с Ts- β -CD в пиридине.

Результаты элементного анализа (табл. 3) показывают увеличение содержания углерода в твердой фазе после взаимодействия аминопропилкремнезёмов с Ts- β -CD. Содержание азота в органо кремнезёмах не изменяется. Отсутствие серы в модифицированных моно-тозил- β -циклодекстрином кремнезёмах свидетельствует об участии тозильной группы в реакции электрофильного замещения с аминопропильными группами поверхности кремнезёма. Подтверждением этому служат результаты, полученные методом ИК-спектроскопии.

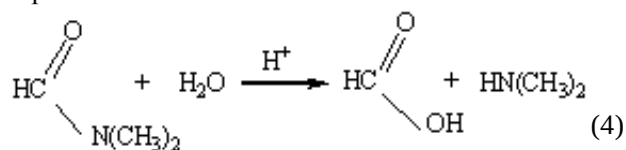
В ИК-спектре аминопропилкремнезёма регистрируются следующие полосы поглощения: 3375 и 3310 см^{-1} — валентные асимметричные и симметричные колебания связи N–H в первичной аминогруппе; 2930 и 2880 см^{-1} — валентные асимметричные и симметричные колебания связи C–H в аминопропильных группах; 1600 см^{-1} — деформационные колебания связи N–H в первичной аминогруппе; 1455 и 1395 см^{-1} — деформационные колебания связи C–H в метиленовых группах [14–16].

В ИК-спектре ДМФА присутствуют полосы поглощения 2940 и 2880 см^{-1} , которые отно-

сятся к валентным асимметричным и симметричным колебаниям связи C–H; интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1665 см⁻¹, которая принадлежит валентным колебаниям связи C=O в группах –C(O)–N= (полоса амид I); полоса 1510 см⁻¹ валентных колебаний связи C–N в N,N-дизамещенных амидах; в области 1500–1200 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения деформационных колебаний связи C–H [14, 15].

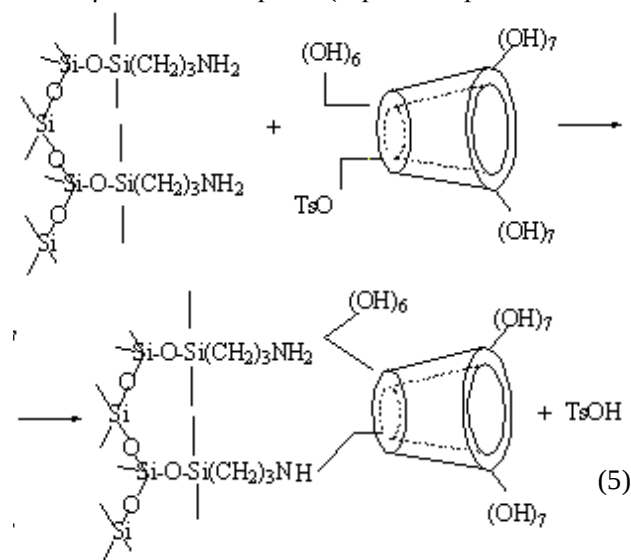
В ИК-спектре моно-тозил-β-циклодекстрина присутствуют полосы поглощения 1610 и 1510 см⁻¹ валентных колебаний связи C=C бензольного кольца. Кроме того, увеличивается интенсивность полосы поглощения 1380 см⁻¹, что можно объяснить наложением полосы поглощения валентных асимметричных колебаний связи S=O в R₁–O–SO₂–R₂-группе на полосу поглощения деформационных колебаний связи C–H β-циклодекстрина [14–16].

В ИК-спектре моно-тозил-β-циклодекстрина в ДМФА после проведения реакции жидкофазного модифицирования аминопропилкремнезема при 153 °С появляется широкая полоса поглощения с максимумом у 3450 см⁻¹ которая отсутствует в ИК-спектре моно-тозил-β-циклодекстрина в ДМФА после проведения реакции при 60 °С. Эту полосу поглощения, по-видимому, можно отнести к валентным колебаниям связи O–H гидроксильных групп молекул муравьиной кислоты (в виде димеров и/или комплексов с растворителем), которая может образовываться в результате кислотного гидролиза ДМФА под действием сильной *n*-толуолсульфокислоты [17] — продукта взаимодействия аминопропилкремнезема с моно-тозил-β-циклодекстрином:

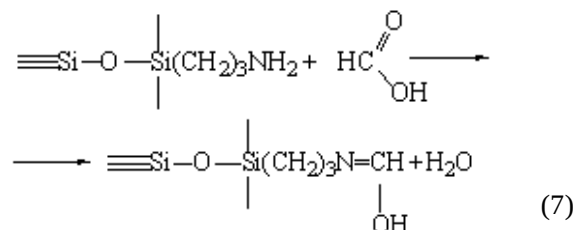
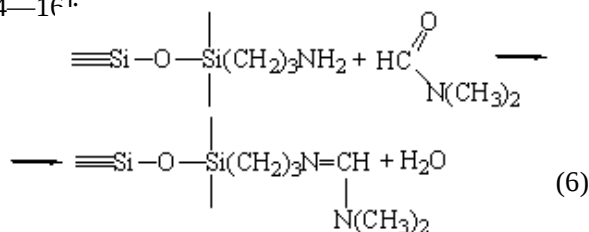


После контакта аминопропилкремнезема с раствором моно-тозил-β-циклодекстрина в ДМФА в его ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения, принадлежащие первичным аминогруппам, и появляются новые полосы поглощения: 1665 см⁻¹ (по-видимому, валентные колебания связи C=N), 1530 см⁻¹ (деформационные колебания связи N–H во вторичной аминогруппе). Увеличивается интенсивность всех полос поглощения, принадлежащих связи C–H. Такой ха-

рактер изменения ИК-спектра аминопропилкремнезема после контакта с раствором Ts-β-CD в ДМФА однозначно указывает на протекание трех параллельных реакций в поверхностном слое аминопропилкремнезема, а именно, основной реакции (схема (5)) прививки моно-тозил-β-циклодекстрина (переход первичной ами-



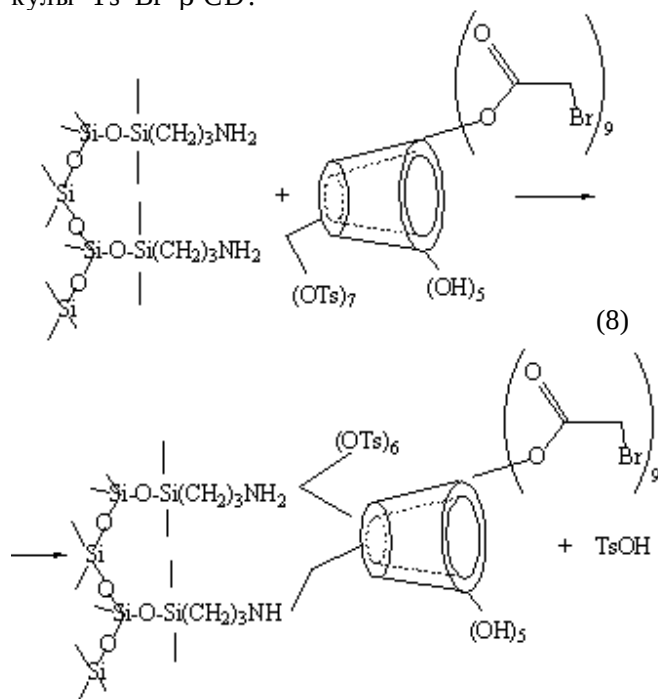
ногруппы во вторичную), а также образование на поверхности оснований Шиффа (схемы (6) и (7)) в результате прививки ДМФА и муравьиной кислоты (валентные колебания связи C=N) [14–16].



Вклад побочных процессов при 60 °С минимален, поэтому максимальная степень прививки моно-тозил-β-циклодекстрина составляет 0.03 ммоль/г. Учитывая посадочную площадку молекулы Ts-β-CD (3.41 нм²), рассчитанную с помощью программы Hyper Chem, емкость мононосителя адсорбированного моно-тозил-β-цикло-

декстрина на поверхности аминопропилсилохрома не превышает 0.05 ммоль/г. Таким образом, выход основного продукта реакции при модифицировании поверхности аминопропилсилохрома Ts-β-CD составляет примерно 60 %. С повышением температуры реакции образование оснований Шиффа становится, по-видимому, предпочтительным. Об этом свидетельствует более интенсивная окраска органокремнеземов и меньшее содержание органической фазы на поверхности (за счет большой разницы в массе прививаемых фрагментов β-циклодекстрина и оснований Шиффа).

Взаимодействие аминопропилкремнезема с бромпроизводным гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрина) может происходить с участием как тозилных, так и ацетилбромидных групп. С учетом особенностей протекания реакции электрофильного замещения протона аминопропильной группы взаимодействие Ts-Br-β-CD с поверхностью аминопропилаэросила проводили при 60 °С в течение 48 ч. В качестве растворителя использовали диметилформамид или пиридин. Данные количественного анализа модифицированных кремнеземов (табл. 3) свидетельствуют о преимущественном протекании реакции по тозилной группе нижнего края молекулы Ts-Br-β-CD:



Степень прививки бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрина) практически

не зависит от выбранного растворителя: в случае ДМФА она составляет 0.036 ммоль/г, а при использовании пиридина — 0.032 ммоль/г. В обоих случаях 0.028 (ммоль Ts-Br-β-CD)/г аминопропилкремнезема прививается по тозилной группе нижнего края молекулы бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрина) и только 0.008 и 0.004 ммоль/г — по ацетилбромидной группировке верхнего края Ts-Br-β-CD. Среднее количество атомов брома на одну привитую молекулу бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрина) составляет 7 и 8 (из девяти атомов брома в молекуле Ts-Br-β-CD) при использовании в качестве растворителя диметилформамида и пиридина соответственно. Посадочная площадка Ts-Br-β-CD равняется 6.51 нм², емкость адсорбционного монослоя 0.076 ммоль/г. Степень участия адсорбированного бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрина) в химической реакции с аминопропильными группами составляет 50 %.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована возможность химического закрепления на поверхности кремнеземов производных β-циклодекстринов. Установлены оптимальные условия химического закрепления на поверхности аминопропилкремнеземов моно-тозил-β-циклодекстрина и бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрина). В поверхностном слое модифицированных кремнеземов содержится примерно одинаковое количество привитых β-циклодекстриновых группировок, которые отличаются функциональными заместителями верхнего края молекулы β-CD. Это делает полученные органокремнеземы интересными объектами для сравнительного исследования их адсорбционной способности по отношению к ионам и молекулам.

РЕЗЮМЕ. Досліджено взаємодію моно-тозил-β-циклодекстрину і бромпохідного гептакис-(6-О-(*n*-тозил-β-циклодекстрину) з аморфними дисперсними аминопропилкремнеземами, що відрізняються поруватістю та вмістом аміногруп. Встановлено оптимальні умови хімічної взаємодії тозил-β-циклодекстринів з аминопропільними групами поверхні кремнеземів. Виявлено побічну реакцію (утворення основ Шиффа), яка здійснюється на поверхні аминопропилкремнеземів одночасно з хімічною іммобілізацією тозил-β-циклодекстринів.

SUMMARY. The interaction of mono-tosyl-β-cyclodextrin and bromine derivative of heptakis-(6-О-(*p*-tosyl-β-cyclodextrin) with amorphous disperse aminopropylsili-

cas which differ by porosity and content of amino groups was investigated. The optimal conditions of chemical reaction between tosyl- β -cyclodextrins and amino propyl groups of silica's surface were established. The side reaction (formation of Schiff bases) occurs simultaneously with chemical immobilization of tosyl- β -cyclodextrins on the surface of aminopropylsilicas.

1. Szejtli J. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1743—1753.
2. Khan A.R., Forgo P., Stine K.J., D'Souza V.T. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 1977—1996.
3. Hedges A.R. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.
4. Uekama K., Hirayama F., Irie T. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2045—2076.
5. Breslow R., Zhang B. // J. Amer. Chem. Soc. -1996. -**118**, № 35. -P. 8495—8496.
6. Maccarrone G., Rizzarelli E., Vecchio G. // Polyhedron. -2002. -**21**. -P. 1531—1536.
7. Lecnik O., Schmid M.G., Kappe C.O., Gubitz G. // Electrophoresis. -2001. -**22**. -P. 3198—3202.
8. Martel B., Leckchiri Y., Pollet A., Morcellet M. //

Eur. Polym. J. -1995. -**31**, № 11. -P. 1083—1088.

9. Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M. // Reactive and Functional Polymers. -2002. -**52**. -P. 117—125.
10. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
11. Gao X.M., Tong L.H., Inoue Y., Tai A. // Synthetic Communications. -1995. -**25**, № 5. -P. 703—710.
12. Yamamura H., Fujita K. // Chem. Pharm. Bull. -1991. -**39**, № 10. -P. 2505—2508.
13. Gong Y., Xue G., Bradshaw J.S. et al. // J. Heterocyclic Chem. -2001. -**38**. -P. 1317—1321.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
15. Duncan A.B.F., Gordy W., Jones R. N. et al. Chemical Applications of Spectroscopy / Ed. W. West. -New York: Interscience Publishers, 1956.
16. Smith A.L. Applied Infrared Spectroscopy. -New York: John Wiley and Sons, 1979.
17. Ternay A.L. Contemporary Organic Chemistry. -Philadelphia: W.B. Saunders Company, 1979.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев
Университет Сюррей, Великобритания

Поступила 12.05.2004

УДК 546.562:547.288.3 + 544.472.3:546.262.3-91

В.К. Яцимирський, Л.П. Олексенко, В.Я. Зуб, В.Ф. Шульгін, І.В. Кузьмич, К.Д. Мельникова КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ БІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ МІДІ (II) З АЦИЛДИГІДРАЗОНАМИ ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНУ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СО

Досліджено каталітичну активність масивних і нанесених на SiO_2 біадерних комплексів міді (II) з ацилдігідразонами трифторацетилацетону в реакції окиснення СО. Методами ДТА, ЕПР і ЕСДВ встановлено залежність каталітичної активності комплексних сполук міді від ступеня розкладання комплексів та зміни валентного і координаційного стану йонів міді в ході каталітичної реакції. Показано, що активні центри досліджених каталізаторів містять йони Cu (II) з плоскочватратною геометрією та йони Cu (I) у певному співвідношенні.

Мідьвмісні каталізатори останнім часом привертають велику увагу при вивченні багатьох каталітичних реакцій [1—6], зокрема, реакції окиснення монооксиду вуглецю — однієї з найважливіших реакцій екологічного каталізу. Особливий інтерес при цьому викликають мідьвмісні цеолітні каталізатори, що пов'язано з можливістю реалізації в цих системах певного валентного і координаційного стану йонів міді. Проведене нами раніше вивчення каталітичних властивостей мідьвмісних цеолітів Cu/ZSM-5 і Cu/еріоніту в реакції окиснення СО [7] показало, що різниця в каталітичній актив-

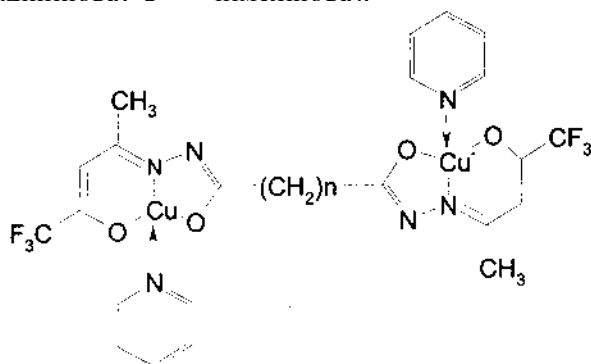
ності цих цеолітних систем обумовлена особливостями стану фіксованих в них катіонів міді. Було встановлено, що в складі активних центрів мідьвмісних цеолітів містяться як катіони Cu^{2+} , так і катіони Cu^+ . При цьому, згідно з ЕПР спектрами, у випадку більш активної системи Cu/ZSM-5 реалізується значна спінова обмінна взаємодія між йонами міді, що, можливо, обумовлене наявністю поліадерних асоціатів йонів Cu^{2+} у ньому.

Слабка обмінна взаємодія між парамагнітними центрами, яка реалізується за рахунок делокалізації спінової густини через ланцюжок

© В.К. Яцимирський, Л.П. Олексенко, В.Я. Зуб, В.Ф. Шульгін, І.В. Кузьмич, К.Д. Мельникова, 2005

σ -зв'язків поліметиленового місточка, була зафіксована методом ЕПР для біядерних комплексів міді (II) з тридентатними біциклічними лігандами, з'єднаними між собою поліметиленовими місточками [8—12], зокрема, з ацилдигідразонами фторованих β -дикетонів.

У даній роботі описані результати дослідження каталітичної активності в реакції окиснення CO біядерних комплексів міді (II) з ацилдигідразонами трифторацетилацетону загальної формули $[\text{Cu}_2\text{L}^n \cdot 2\text{Py}]$ (де H_4L^n — ацилдигідрозон трифторацетилацетону і аліфатичної дикарбонової кислоти, n — число метиленових ланок у вуглеводневому радикалі кислоти: 1 — малоніва; 2 — янтарна; 3 — глутарова; 4 — аліпінова; 5 — пімелінова):



Біядерні комплекси міді (II) з ацилдигідразонами трифторацетилацетону отримані за методикою [12], яка аналогічна розробленій раніше для ацетилацетону [9]. Ацилдигідрозони трифторацетилацетону синтезовані при конденсації дигідразидів відповідних дикарбонових кислот з трифторацетилацетоном. Для цього до суспензії 10 ммоль дигідразиду в 50 мл метанолу додавали 20 ммоль трифторацетилацетону. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі 48 год. Для одержання комплексу до отриманого розчину додавали розчин 20 ммоль ацетату міді (II) в мінімальному об'ємі 20 %-го аміаку. Вилучений осад витримували 24 год під маточним розчином, відфільтровували, промивали водою і етиловим спиртом. Отримані комплекси висушували спочатку на повітрі, а потім в ексикаторі над CaCl_2 . Комплекси з піридином одержані випаровуванням піридинового розчину аміачних аддуктів при кімнатній температурі.

Для отримання нанесених каталізаторів в якості носія використовували діоксид кремнію (силохром С-120 з питомою поверхнею $112 \text{ м}^2/\text{г}$). Нанесені каталізатори одержані методом просо-

чування носія із розчинів комплексів міді в піридині. Вихідна кількість комплексу міді $[\text{Cu}_2\text{L}^n \cdot 2\text{Py}]$ в нанесеному каталізаторі складала 0.25 г на 1 г носія.

Каталітичну активність масивних та нанесених каталізаторів на основі біядерних комплексних сполук міді (II) в реакції окиснення монооксиду вуглецю вивчали в проточному реакторі з хроматографічним контролем складу реакційної суміші. Аналіз газів (O_2 , CO, CO_2) проводили з використанням детектора по теплопровідності. Каталітичну активність досліджували при атмосферному тиску в інтервалі температур 20—300 °C в реакційній газовій суміші з надлишком кисню (1 % CO + 20 % O_2 + 79 % He). Витрата газової суміші складала 0.1 л/хв. Наважка каталізатора була 0.25 г.

Дослідження каталітичної активності нанесених каталізаторів проводили після попереднього тренування зразків при 300 °C на повітрі протягом 1 год. Співставлення каталітичної активності зразків здійснювали за температурними залежностями ступеня перетворення CO і температурами, при яких досягались 20-, 30-, 45- і 100 %-й ступінь перетворення CO в CO_2 ($T_{20\%}$, $T_{30\%}$, $T_{45\%}$ і $T_{100\%}$).

Термогравіметричне дослідження біядерних комплексів міді проводили на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей. Температуру в печі підвищували з лінійною швидкістю 2.5 °C/хв в інтервалі 25—500 °C; еталон — прожарений оксид алюмінію. Спектри ЕПР записані на спектрометрі PC100.X фірми ADANI в X-діапазоні з частотою СВЧ випромінювання 9480 МГц. Спектри ЕПР реєстрували для зразків у полікристалічному стані і в розчинах у хлороформі при температурах 20 °C. Контроль магнітного поля здійснювали за ядерним магнетометром. Електронні спектри дифузного відбиття були записані на спектрометрі Specord M-40 в інтервалі 12000—32000 см^{-1} .

Вивчення каталітичної активності біядерних комплексів міді в реакції окиснення CO показало, що в реакційній газовій суміші, збагаченій киснем, сполуки $[\text{Cu}_2\text{L}^n \cdot 2\text{Py}]$ виявляють високу каталітичну активність при температурах 150—250 °C. Залежності ступеня перетворення CO від температури для отриманих комплексних сполук міді (II) в першому і в другому циклах наведені в табл. 1.

Як видно з наведених даних, на температурних залежностях при підвищенні температури для каталізаторів $[\text{Cu}_2\text{L}^n] \cdot 2\text{Py}$ спостерігається

Т а б л и ц я 1

Термічна стійкість і каталітична активність комплексних сполук міді $\text{Cu}_2\text{L}^n\cdot 2\text{Py}$

Комплекс	Δm , %	T_{min} , за ДТА, °C	T_x %, °C (I цикл каталізу)				$T_{100\%}$, °C (II цикл)
			$x=20$	$x=30$	$x=45$	$x=100$	
$[\text{Cu}_2\text{L}^1\cdot\text{Py}\cdot\text{H}_2\text{O}]$	15.5	110–185	195	210	228	240	220
$[\text{Cu}_2\text{L}^2\cdot 2\text{Py}]$	22.6	180–225	185	193	198	202	249
$[\text{Cu}_2\text{L}^3\cdot 2\text{Py}]$	22.2	130–180	135	145	146	150	155
$[\text{Cu}_2\text{L}^4\cdot 2\text{Py}]$	21.7	165–202	170	183	195	222	208
$[\text{Cu}_2\text{L}^5\cdot 2\text{Py}]$	21.3	145–210	153	158	165	169	169

стрибоподібне збільшення ступеня перетворення СО. Крім цього, при подальшому зниженні температури спостерігається гістерезис швидкості реакції, що може свідчити про зміну стану поверхні каталізатора в ході каталітичної реакції.

Згідно з даними термогравіметричного аналізу (табл. 1) досліджених біядерних комплексів міді (II), в інтервалі температур 110–250 °C відбувається виділення води (для комплексу на основі ацилдигідрозона маленової кислоти) і відщеплення молекул піридину. Різка збільшення втрати маси (Δm) на кривих ТГ та наявність екзотермічних піків на кривих ДТА при температурах вище 250 °C пов'язане з розкладом комплексів.

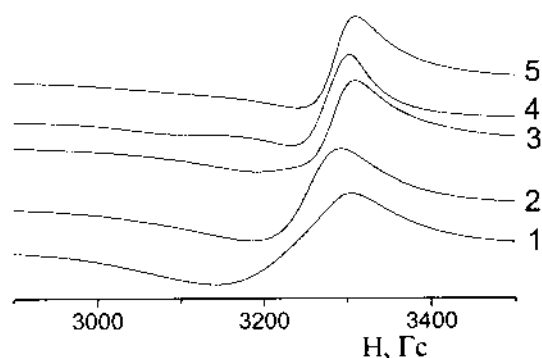
Співставлення температур, що відповідають 20, 30, 45 і 100 %-му перетворенню СО в каталітичній реакції і температур десольватації досліджених комплексів міді, які відповідають втраті маси на кривій ТГ за рахунок відщеплення молекул піридину, показало, що для всіх каталізаторів різке підвищення ступеня перетворення СО пов'язане з частковим або повним відривом лігандів ($T=110\text{--}225$ °C). При цьому у випадку каталізаторів Cu_2L^1 і Cu_2L^4 повне перетворення СО фіксується при температурах вищих, ніж температури відщеплення лігандів, що свідчить про частковий розклад цих комплексів одночасно з десольватацією в ході каталітичної реакції. Належить відмітити більш високу каталітичну активність комплексів $\text{Cu}_2\text{L}^n\cdot 2\text{Py}$ ($n=2, 3, 5$) при співставленні її з активністю координаційних сполук, які частково розклалися, що може обумовлюватися наявністю координаційно-ненасичених катіонів міді (II). Найбільшу каталітичну активність в реакції

окиснення СО має комплекс $\text{Cu}_2\text{L}^3\cdot 2\text{Py}$. Температура повного перетворення СО для нього складає 150 °C.

Різниця в каталітичній активності досліджених систем з $n=1\text{--}5$ спостерігається і при випробуванні їх в циклічному режимі роботи: проведення другого циклу каталізу на комплексі Cu_2L^2 приводить до зменшення його активності на відміну від Cu_2L^1 і Cu_2L^4 , для яких спостерігається підвищення активності. Слід відзначити стійку каталітичну активність сполук Cu_2L^3 і Cu_2L^5 у багатоцикловому режимі роботи каталізатора.

Різний характер виявлення активності досліджених сполук у першому циклі каталізу і в багатоцикловому режимі роботи може бути також обумовлений, окрім різної термічної стійкості, зміною координаційного і валентного стану йонів міді в ході каталітичної реакції. Електронний стан йонів міді в масивних каталізаторах на основі біядерних комплексних сполук міді (II) до і після каталізу вивчено методами ЕПР і ЕСДВ. Спектри ЕПР полікристалічних зразків (рисунок) мають форму обмінно-звуженої асиметричної лінії, що вказує на наявність у полікристалічних зразках обмінної взаємодії між сусідніми йонами міді (II).

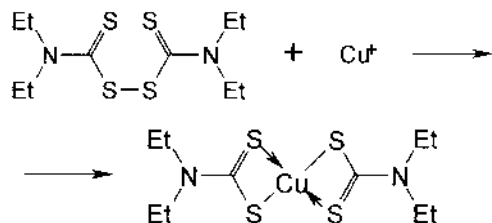
У спектрах дифузного відбиття вихідних комплексів міді присутні смуги поглинання при 17000–17500 і 27000–28000 cm^{-1} . Відомо [13],



Спектри ЕПР біядерних комплексів міді (II) з ацилдигідрозонами трифторацетилацетону $\text{Cu}_2\text{L}^n\cdot 2\text{Py}$, що одержані з аліфатичних дикарбонових кислот: 1 — маленової; 2 — янтарної; 3 — глутарової; 4 — адипінової; 5 — пімелінової.

що поглинання в області до 20000 см^{-1} характерне для плоскоквадратних хромофорів CuN_2O_2 (симетрія D_{2h}), тому менш інтенсивні смуги поглинання при $17000\text{—}17500\text{ см}^{-1}$ відносяться до $d\text{--}d$ переходів у плоско-квадратних комплексах міді (II). Більш інтенсивні смуги поглинання в області $27000\text{—}28000\text{ см}^{-1}$ відповідають смугам переносу заряду.

Прояви слабкої обмінної взаємодії між парамагнітними центрами фіксуються в спектрах ЕПР зразків Cu_2L^n і після каталізу — про це свідчить незмінність форми спектрів ЕПР. Проте інтенсивність спектрів після каталізу значно знижується. Причиною цього може бути часткове відновлення йонів міді Cu^{2+} до Cu^+ в ході каталізу. Дійсно, проведена після каталізу якісна реакція на наявність йонів Cu (I) у зразках з розчином тетраетилтіурамдисульфиду в хлороформі дозволила отримати характерний ЕПР спектр діетилдитіокарбамату Cu (II), що свідчить про часткове відновлення Cu (II) до Cu (I) у процесі каталізу.



Електронні спектри досліджених зразків після проведення каталітичної реакції суттєво змінюються і мають дифузний характер, що може свідчити про утворення кластерів, які містять мідь (II) і мідь (I).

Для вивчення впливу валентного і координаційного стану йонів міді на формування активних центрів і каталітичну активність в реакції окиснення CO комплексних сполук міді на основі ацилдигідразонів трифторацетилацетону були досліджені каталізatori на їх основі, нанесені на SiO_2 .

Дослідження каталітичної активності нанесених на сілохром біядерних комплексів міді, попередньо сформованих при $250\text{—}300\text{ }^\circ\text{C}$, показало, що порівняно з вихідними комплексами нанесені системи мають меншу каталітичну активність (табл. 2). Температури повного перетворення для нанесених каталізаторів вище, інколи значно, що може бути обумовлено частковим розкладом органічної частини комплексних сполук у процесі формування зразків. Порівняно низька каталітична активність

Т а б л и ц я 2

Каталітична активність нанесених каталізаторів $[\text{Cu}_2\text{L}^n\cdot 2\text{Py}]/\text{SiO}_2$

Комплекс	$T_{100\%},\text{ }^\circ\text{C}$	
	I цикл	II цикл
$[\text{Cu}_2\text{L}^1\cdot \text{Py}\cdot \text{H}_2\text{O}]/\text{SiO}_2$	248	244
$[\text{Cu}_2\text{L}^2\cdot 2\text{Py}]/\text{SiO}_2$	293	306
$[\text{Cu}_2\text{L}^3\cdot 2\text{Py}]/\text{SiO}_2$	181	180
$[\text{Cu}_2\text{L}^4\cdot 2\text{Py}]/\text{SiO}_2$	237	284
$[\text{Cu}_2\text{L}^5\cdot 2\text{Py}]/\text{SiO}_2$	291	295

нанесених каталізаторів може бути викликана також відносно низьким вмістом йонів міді (II) при переважному вмісті йонів Cu^+ , отриманих при відновленні йонів міді Cu^{2+} в ході каталітичної реакції.

Слід відзначити, що, як і у випадку масивних каталізаторів, для нанесених зразків максимальну активність має $\text{Cu}_2\text{L}^3/\text{SiO}_2$. Це дозволяє передбачити, що більш висока каталітична активність даного комплексу може бути обумовлена оптимальною відстанню $\text{Cu}\dots\text{Cu}$.

Таким чином, проведені дослідження показали, що біядерні комплекси міді (II) проявляють високу каталітичну активність в реакції окиснення CO , яка контролюється їх термічною стійкістю та наявністю слабкої обмінної взаємодії. Наявність гістерезису на кривих ступеня перетворення від температури свідчить про зміну складу і стану поверхні каталізатора в ході каталітичної реакції. При цьому встановлено, що температура повного перетворення залежить від числа метиленових кілець у вуглеводневому радикалі аліфатичної дикарбонової кислоти в $[\text{Cu}_2\text{L}^n\cdot 2\text{Py}]$.

Методами ЕПР і ЕСДВ вивчено електронний стан йонів міді в масивних і нанесених каталізаторах, а також досліджено вплив валентного і координаційного стану йонів міді на формування активних центрів і каталітичну активність у реакції окиснення CO . Співставлення каталітичної активності масивних і нанесених каталізаторів показало, що сприятливими для каталізу є активні центри, які містять йони міді в різних валентних станах — Cu (II) з плоскоквадратною геометрією та йони міді Cu (I) при певному співвідношенні Cu (II)/ Cu (I).

РЕЗЮМЕ. Исследована каталитическая активность массивных и нанесенных на SiO_2 биядерных комплек-

сов меди (II) с ацилдигидразонами трифторацетилацетона в реакции окисления CO. Методами ДТА, ЭПР и ЭСДО установлена зависимость каталитической активности комплексных соединений меди от степени разложения комплексов и изменения валентного и координационного состояния ионов меди в ходе каталитической реакции. Показано, что активные центры исследованных катализаторов содержат ионы Cu (II) с плоскоквадратной геометрией и ионы Cu (I) в определенном соотношении.

SUMMARY. Catalytic activity of massive and supported on the base of SiO₂ the binuclear copper (II) complexes with acyldihydrazons of trifluoroacetylacetone was investigated for CO oxidation. The dependence of catalytic activity of copper complex compounds from degree of decomposition complexes and change of valence and coordination state of copper ions during catalytic reaction was established by DTA, EPR and ESDR methods. It was shown, that active centers of investigated catalysts contain ions of Cu (II) with square planar geometry and ions of Cu (I) in certain relation.

1. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980.
2. Anpo M., Matsuoka M., Shioya Y. et al. // J.

Phys.Chem. -1994. -98. -P. 5744.

3. Oleksenko L.P., Telbiz G.M., Yatsimirsky V.K., Kuzmich I.V. // Adsorption Science & Technology. -1999. -17, № 7. -P. 545—555.
4. Kucherov A.V., Slinkin A.A., Goryashenko S.S. et al. // J. Catal. -1989. -118, № 3. -P. 459.
5. Ионе К.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. -1976. -№ 4. -С. 74—78.
6. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. // Успехи химии. -1983. -52, № 12. -С. 1921—1973.
7. Олексенко Л.П., Кузьмич И.В., Яцимирский В.К., Зуб В.Я. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -36, № 5. -С. 301—306.
8. Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В. // Неорганические материалы. -1994. -30, № 11. -С. 1424—1428.
9. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. // Докл. АН СССР. -1988. -303. -С. 139—144.
10. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. // Журн. неорганической химии. -2000. -45, № 6. -С. 1010—1015.
11. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Э.А., Ракитин Ю.В. // Изв. РАН. Сер. хим. -2001. -№ 5. -С. 777—783.
12. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д. и др. // Там же. -2001. -№ 4. -С. 585—589.
13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир. -1987. -Т. 2.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Таврійський національний університет

Надійшла 21.05 2004

УДК 544.77.051.7

О.О. Стрельцова, О.В. Волювач

РОЗЧИННІСТЬ *n*-ДЕКАНУ В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ПАР

Вивчено фізико-хімічні закономірності процесу розчинення *n*-декану у водних розчинах катіонних і аніонних ПАР у широкій області їх концентрацій. Показано доцільність використання формального кінетичного рівняння реакції другого порядку для опису кінетики процесу розчинення *n*-декану у водних розчинах індивідуальних ПАР у "предміцелярній" області. Розраховано константи розподілу *n*-декану між міцелами і водою, а також вільну енергію Гіббса сольобілізації.

Питання про вплив природи і концентрації поверхнево-активних речовин (ПАР) на розчинність практично нерозчинних у воді алканів, на жаль, поки що до кінця не вирішено [1]. Дослідження процесу розчинення насичених вуглеводнів у водних розчинах ПАР необхідно не тільки для подальшого розвитку теорії розчинення речовин, але і дуже важливо в прикладному аспекті, зокрема для пошуку ефективного фізико-хімічного методу вилучення поверхнево-активних забруднювачів із стічних

вод, видобутку газу з природних газових гідратів, третинного видобутку нафти з виснажених шарів [2, 3].

Метою даної роботи було вивчення основних фізико-хімічних закономірностей процесу розчинення *n*-декану у водних розчинах індивідуальних йоногенних ПАР.

Як об'єкти дослідження були використані катіонні (броміди алкілпіридинію — БАП) і аніонні (алкілсульфати натрію — АСН) ПАР з числом атомів вуглецю у вуглеводневому ра-

© О.О. Стрельцова, О.В. Волювач, 2005

дикалі від 10 до 18, тобто броміди децил- (БДП), додецил- (БДДП), тетрадецил- (БТДП), гексадецилпіридинію (БГДП) і децил- (ДСН), додецил- (ДДСН), тетрадецил- (ТДСН), гексадецилсульфати (ГДСН) натрію.

Водні розчини ПАР з визначеною концентрацією $((0.1\text{—}15.1)\cdot 10^{-3}$ моль/дм³) розливали у колби по 25 мл і додавали у кожен з них все зростаючу кількість *n*-декану. (Декан використовували у вигляді 0.058 % емульсії, яку одержували шляхом ультразвукового диспергування у дистильованій воді на установці УЗДН-2Т з робочою частотою 44 кГц). Колби струшували протягом 3.5 год (за винятком деяких оговорених випадків), після чого 2 год (цього часу було достатньо для встановлення рівноваги в системах водний розчин ПАР—*n*-декан) видержували в термостаті при температурі 313 К. Розчинність *n*-декану у водних істинно-розчинних і міцелярних розчинах БАП і АСН визначали турбідиметричним методом [4].

Експериментально встановлено, що розчинність *n*-декану у водних розчинах БАП і АСН в області концентрацій нижчих за критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) суттєво зростає у порівнянні з його розчинністю у чистій воді [5] (табл. 1). Підвищення розчинності *n*-алкану у водних розчинах досліджуваних індивідуальних ПАР у "предміцелярній" області обумовлено збільшенням розміру і кількості асоціатів [6], і взагалі це можна розглядати як результат гідротропного ефекту (структурних змін, що відбуваються у воді у присутності гідротропних агентів) [7].

Для опису кінетики процесу розчинення *n*-декану використовували формальне кінетичне рівняння реакції другого порядку [8]:

$$V = k(S_{\infty} - S_t)^2, \quad (1)$$

де V і k — відповідно швидкість і константа швидкості процесу розчинення; S_{∞} і S_t — відповідно гранична величина розчинності *n*-декану і величина його розчинності в момент часу t .

Початкова швидкість процесу розчинення у відповідності з рівнянням (1) дорівнює:

$$V_0 = kS_{\infty}^2. \quad (2)$$

Після інтегрування рівняння (1) отримуємо:

Т а б л и ц я 1

Значення розчинності *n*-декану (S_d) у водних розчинах БАП і АСН ($T=313$ К)

БАП	$C_{\text{БАП}} \cdot 10^3$, моль/дм ³	$S_d \cdot 10^3$, г/100 мл	АСН	$C_{\text{АСН}} \cdot 10^3$, моль/дм ³	$S_d \cdot 10^3$, г/100 мл
БДДП	3.00	0.90	ДДСН	2.07	0.17
	6.80*	2.60		8.00*	0.58
	15.10	12.80		14.00	8.16
БТДП	1.00	0.47	ТДСН	1.00	0.23
	—	—		4.00*	0.15
БГДП	0.26	0.04	ГДСН	0.10	0.82
	0.52*	0.58		0.21*	0.35
БОДП	1.54	2.34	ОДСН	0.40	0.23
	0.10	0.47		0.15	0.47
	0.20*	0.70		0.30*	0.47
	0.48	2.92		0.60	0.58

* ККМ.

Т а б л и ц я 2

Вплив природи ПАР на експериментальні та розрахункові значення величин граничної розчинності (S_{∞}^e , S_{∞}^p), початкової швидкості (V_0^e , V_0^p), константи швидкості процесу розчинення (k) *n*-декану і час досягнення рівноваги (t) в системі водний розчин ПАР—*n*-декан ($T=313$ К)

ПАР	$C_{\text{ПАР}} \cdot 10^4$	$S_{\infty}^e \cdot 10^5$	$S_{\infty}^p \cdot 10^5$	$V_0^e \cdot 10^9$	$V_0^p \cdot 10^9$	k , $\frac{\text{дм}^3}{\text{с} \cdot \text{моль}}$	t , год
	моль/дм ³			моль/(с·дм ³)			
БГДП	2.6	0.21	0.46	0.23	0.10	15.6	3.0
ГДСН	1.0	5.76	6.00	2.20	0.08	13.9	2.5
ОДСН	1.5	3.30	4.00	6.70	0.19	13.9	2.5

$$S_t = S_{\infty} \frac{kS_{\infty}t}{1 + kS_{\infty}t}, \quad (3)$$

або в лінійному вигляді:

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{k(S_{\infty})^2} + \frac{t}{S_{\infty}}. \quad (4)$$

За допомогою рівняння (4) розраховували початкову швидкість (V_0^p , моль/(с·дм³), константу швидкості (k , дм³/(моль·с)) процесу розчинення, а також величини граничної розчинності *n*-декану (S_{∞}^p , моль/дм³), що співпадає з експериментально одержаними величинами (S_{∞}^e , моль/дм³) (табл. 2).

Кінетичні дослідження розчинності *n*-декану у водних розчинах індивідуальних ПАР з

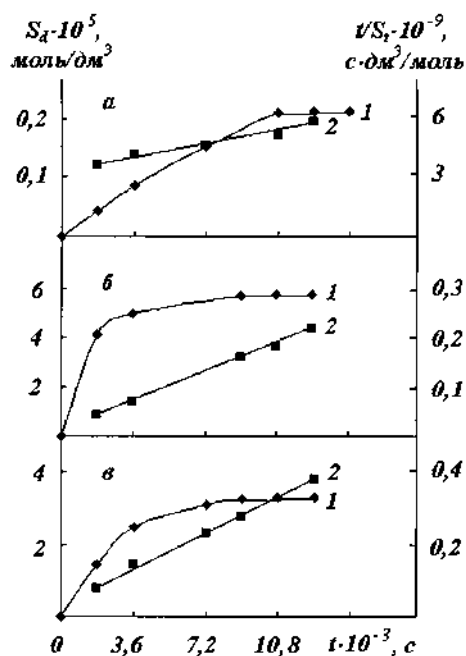


Рис. 1. Кінетична (1) та лінійна кінетична (2) криві розчинності *n*-декану у водних розчинах БГДП (а), ГДСН (б); ОДСН (в).

концентрацією нижче за ККМ показали, що для повного його розчинення, наприклад, у водних розчинах БГДП (рис. 1, а, крива 1) необхідно 3 год, а у водних розчинах ГДСН (рис. 1, б, крива 1) і ОДСН (рис. 1, в, крива 1) достатньо 2.5 год. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу в молекулі АСН на дві метиленові групи початкова швидкість процесу розчинення *n*-декану збільшується (табл. 2).

Цікава картина спостерігається при розчиненні *n*-декану у водних розчинах БАП і АСН при концентраціях, що дорівнюють ККМ і вище за ККМ: у гомологічному ряді бромідів алкілпіридинію значення розчинності *n*-декану з підвищенням їх концентрації лінійно зростає, а в гомологічному ряді алкілсульфатів натрію ця закономірність дещо порушується, мабуть, внаслідок структурних змін, пов'язаних зі зміною розміру міцел.

Для оцінки сольобілізуючої здатності досліджуваних водних міцелярних розчинів ПАР використовували величину мольної сольобілізації (S_m), що є відношенням кількості моль *n*-алкану до одиниці моль міцелярного ПАР. Експериментально встановлено, що величина S_m суттєво залежить від природи ПАР і довжини його вуглеводневого радикалу (рис. 2). При однаковій довжині вуглеводневого радикалу вод-

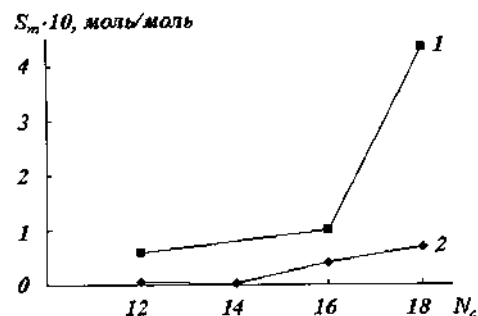


Рис. 2. Залежність мольної сольобілізації (S_m) *n*-декану від числа атомів вуглецю (N_c) у вуглеводневих радикалах БАП (1) і АСН (2).

ні розчини катіонних ПАР в області концентрацій, вищих за ККМ, мають у порівнянні з водними розчинами аніонних ПАР більшу сольобілізуючу здатність. У гомологічних рядах ПАР з ростом довжини вуглеводневого радикалу величина S_m збільшується, особливо після тих ПАР, значення адсорбційно-міцелярного енергетичного співвідношення (АМЕС) (АМЕС — відношення вільної енергії Гіббса адсорбції на межі розподілу фаз до вільної енергії Гіббса міцелоутворення) яких близьке або дорівнює одиниці [9]. У випадку катіонних ПАР мова йде про БГДП, а у випадку аніонних — про ТДСН.

Факт мимовільного енергетично вигідного перебігання процесу розчинення *n*-декану у водних міцелярних розчинах БАП і АСН підтверджений проведеними розрахунками зміни вільної енергії Гіббса сольобілізації ($\Delta G_{\text{сол}}^0$) (табл. 3), що характеризує виграш енергії при переході *n*-декану з об'єму водного розчину ПАР у міцели:

$$\Delta G_{\text{сол}}^0 = -RT \ln K_p, \quad (5)$$

де R — універсальна газова постійна; T — абсолютна температура; K_p — константа розпо-

Т а б л и ц я 3

Вплив природи ПАР на константу розподілу (K_p) *n*-декану між міцелами і водою та величину вільної енергії Гіббса сольобілізації ($\Delta G_{\text{сол}}^0$)

ПАР	$K_p \cdot 10^{-3}$	$-\Delta G_{\text{сол}}^0$, кДж/моль
БГДП	17.3	25.4
БОДП	28.1	26.6
ГДСН	14.7	25.0
ОДСН	22.9	26.1

ділу *n*-декану між міцелами і водою, $K_p = C_1/C_2$ [10] (C_1 — концентрація *n*-декану в міцелах, C_2 — його концентрація у воді (моль/1000 г)).

Великі розрахункові значення константи розподілу свідчать про те, що солубілізаційна рівновага зміщена у бік міцелярної фази.

Вивчені фізико-хімічні закономірності процесу розчинення *n*-декану у водних розчинах індивідуальних ПАВ можуть бути використані при впровадженні у практику очистки стічних вод, перш за все, нафтодобувної та нафтопереробної промисловостей, які містять в якості основних забруднювачів ПАВ різної природи і алкани.

РЕЗЮМЕ. Изучены физико-химические закономерности процесса растворения *n*-декана в водных растворах катионных и анионных ПАВ в широкой области их концентраций. Показана целесообразность использования формального кинетического уравнения реакции второго порядка для описания кинетики процесса растворения *n*-декана в водных растворах индивидуальных ПАВ в "предмицеллярной" области. Рассчитаны константы распределения *n*-декана между мицеллами и водой, а также свободная энергия Гиббса солубилизации.

SUMMARY. The physicochemical legitimacies of process of dissolution of *n*-decane in aqueous solutions of cationic and anionic surfactants in wide field of their con-

centrations are investigated. The expediency of usage of the formal kinetic equation of second-order reaction for exposition of process kinetics of dissolution of *n*-decane in aqueous solutions individual surfactants in field "under micellizations" is shown. Are calculated a constants of allocation of *n*-decane between micelles and water, and also change of a free energy of the Gibbs of solubilization.

1. *Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии* / Под ред. К. Миттела. -М.: Химия, 1980.
2. *Фукс Г.И.* Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов. -М.: Знание, 1984.
3. *Миргород Ю.А.* // Журн. физ. химии. -2001. -75, № 3. -С. 417—420.
4. *Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ* / Под ред. Р.Э. Неймана. -М.: Высш. шк., 1972.
5. *Sutton C., Calder J.* // Environ Sci. and Technol. -1974. -8, № 7. -Р. 654—657.
6. *Костова Н.З., Маркина З.Н., Ребиндер П.А., Кузьмина А.Е.* // Коллоид. журн. -1971. -33, № 1. -С. 79—86.
7. *Вережников В.Н.* Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. -Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1984.
8. *Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М.* // Коллоид. журн. -1983. -45, № 3. -С. 403—408.
9. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1985. -28, № 4. -С. 62—66.
10. *Арутюнян Р.С., Бабаханян А.В., Пирумян Г.П., Бабаян В.О.* // Коллоид. журн. -1988. -50, № 5. -С. 979—982.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

Надійшла 25.10.2004

УДК 541.49.267'96

О.А. Серета, О.Я. Борова, Д.І. Семенишин

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТИЛАМІН ГЕКСАЦІАНОРУТЕНАТУ (II)

Проведено синтез та фізико-хімічне дослідження метиламін гексаціанорутенату (II) складу $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{H}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що утворення онієвого катіону відбувається за рахунок протонізації аміногрупи. Визначено послідовність фізико-хімічних процесів, які протікають при термічному розкладі ціанідного комплексу. Обчислено кінетичні параметри для першої та другої стадій термолізу комплексу.

Ціанідні комплекси перехідних металів займають особливе місце в сучасній координаційній хімії. Ці сполуки застосовують як реагенти в аналітичній хімії, інгібітори корозії, ефективні сорбенти тощо. Особливу увагу до себе привертають ціанідні комплекси рутенію (II) з органічними N-, P-, S-, O-вмісними сполуками.

Азотовмісні речовини з гексаціанорутенат-

ною (II) кислотою утворюють комплексні сполуки, в яких вони виступають катіонами. Останнім часом в літературі [1—5] описуються онієві гексаціанорутенатні комплекси складу $[\text{AH}]_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}$, де А — діетиламін, $x=2$; бензиламін, 2-амінопіридин, $x=0$; $[\text{AH}]_2\text{H}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}$, де А — етилендіамін, $x=0$; *o*-толідін, *m*-ксилідін, $x=1$; $(\text{AH})_3\{\text{H}[\text{Ru}(\text{CN})_6]\}_2$,

© О.А. Серета, О.Я. Борова, Д.І. Семенишин, 2005

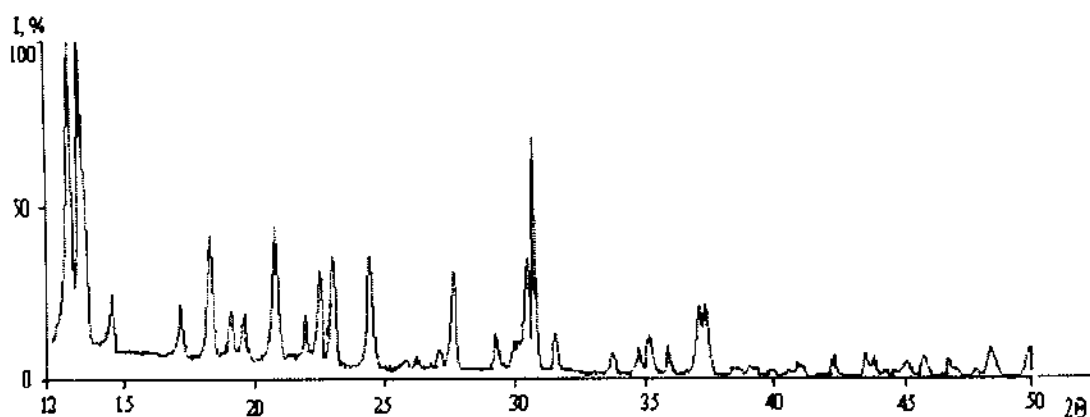


Рис. 1. Дифрактограма метиламін гексаціанорутенату (II).

де А — гексаметилендіамін. Ці сполуки досліджувались елементним аналізом, методами ІЧ-спектроскопії, дифрактометрії та термogrавиметрії.

Метою роботи є синтез та фізико-хімічне дослідження метиламін гексаціанорутенату (II). Синтез комплексу проводили згідно з методикою [5] нейтралізацією гексаціанорутенатної (II) кислоти водним розчином метиламіну. За результатами елементного аналізу встановлено склад комплексу: $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{H}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Дифрактограму комплексу знімали на апараті ДРОН-3М на $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. ІЧ-спектр поглинання синтезованої сполуки отримували на спектрофотометрі Spesord-M80 у діапазоні $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ з використанням таблеток зразків з KBr, а дериватограму — на дериватографі Q-1500 системи Паулік-Паулік-Ердей в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 град/хв в атмосфері азоту. Як еталон використовували оксид алюмінію. Маса зразка складала 100 мг , чутливість ДТА — 100 мВ , ДТГ — 250 мВ .

Для синтезованого комплексу в низькочастотній ділянці спектра спостерігаються валентні коливання зв'язку рутеній—вуглець ($\nu(\text{Ru—C}) = 532, 550, 560\text{ см}^{-1}$) і деформаційні коливання кутів рутеній—вуглець—азот ($\delta(\text{Ru—C}\equiv\text{N}) = 412, 425\text{ см}^{-1}$). При $2060, 2090\text{ см}^{-1}$ проявляються інтенсивні смуги поглинання валентних коливань ціаногрупи $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. У високочастотній ділянці ($2750\text{—}3010\text{ см}^{-1}$) виявлені валентні симетричні та асиметричні коливання $\nu_{s,as}(\text{N—H})$ протонуваних аміногруп NH_3^+ . Для солей первинних амінів в області $1820\text{—}2220\text{ см}^{-1}$ характерні коливання протонуваних аміногруп середньої інтенсивності, які відсутні в солях вторинних і тре-

тинних амінів [6]. У спектрі комплексу ця смуга присутня при значенні хвильового числа 1850 см^{-1} , що додатково підтверджує утворення онієвої солі. Смуги поглинання деформаційних коливань $\delta_{as}(\text{N—H})$ і $\delta_s(\text{N—H})$ протонуваних аміногруп спостерігаються в ділянках $1455\text{—}1615$ і $1345\text{—}1412\text{ см}^{-1}$ відповідно, а смуги валентних коливань $\nu(\text{C—N})$ — $1005\text{—}1264\text{ см}^{-1}$. Молекули кристалізаційної води дають дві смуги поглинання $\nu_{s,as}(\text{OH})$ при $3190\text{—}3500\text{ см}^{-1}$ та $\delta(\text{HOH})$ при $1625, 1632\text{ см}^{-1}$.

На рис. 1 зображена дифрактограма метиламін гексаціанорутенату (II). На основі розрахунку дифрактограми комплексу зроблено висновок, що утворена сполука є індивідуальною речовиною.

Дериватограма комплексу зображена на рис. 2, а її розрахунок наведений в табл. 1.

Як видно з дериватограми, термоліз метил-

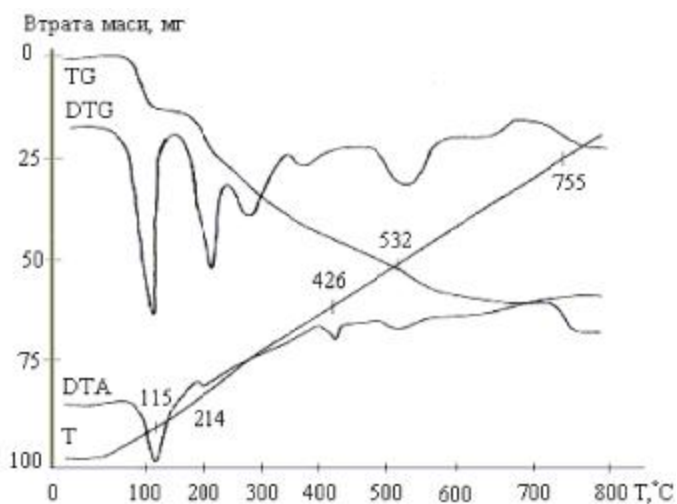


Рис. 2. Дериватограма метиламін гексаціанорутенату (II).

Т а б л и ц я 1

Розрахунок дериватограми метиламін гексаціанорутенату (II)

Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %		Продукти виділення і залишок
	$\Delta m_{\text{екс}}$	$\Delta m_{\text{теор}}$	
40–152	13.50	13.66	3H ₂ O
152–272	13.00	13.17	H ₂ O + 2NH ₃
272–370	14.00	13.93	C ₂ H ₄ + HCN
370–650	20.50	20.51	3HCN
650–800	7.50	7.09	N ₂
	68.50	68.36	Залишок: Ru + 2C

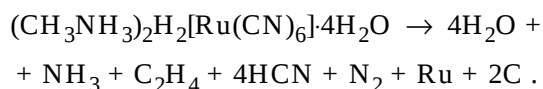
амін гексаціанорутенату (II) є багатостадійним. Перша стадія відповідає видаленню трьох молекул кристалізаційної води. Дегідратація комплексу проходить за негідролітичним механізмом і не супроводжується руйнуванням комплексу. Низька температура відщеплення води вказує на її кристалізаційну природу.

На другій стадії відбувається відщеплення ще однієї молекули води та починає розкладатись онієвий катіон з виділенням аміаку. Відщеплення води при вищих температурах (≈200 °C) вказує на те, що вона входить у кристалічну ґратку даного комплексу, очевидно, у вигляді катіону H₃O⁺. Тому склад комплексу можна записати у вигляді (CH₃NH₃)₂H₃OH[Ru(CN)₆]·3H₂O. Наявність аміаку в продуктах термолізу встановлено якісною реакцією з реактивом Неслера при нагріванні зразка комплексу до температури 200–220 °C в трубчатій печі в атмосфері азоту.

На третій стадії проходить глибший розклад органічного катіону і починається розклад H₄[Ru(CN)₆] з виділенням HCN. Хроматографічним аналізом, який здійснювали на хроматографі ЛХМ-72 з колонкою (l=1 м, d=4 мм), заповненою молекулярними ситами NaX, в газоподібних продуктах розкладу встановлено наявність етилену. На третій та четвертій стадіях відбувається подальше руйнування гексаціанорутенатної (II) кислоти, схеми розкладу якої описані в роботі [5]. П'ята стадія відповідає руйнуванню Ru₂[Ru(CN)₆] з виділенням азоту.

Рентгенографічним методом підтверджено наявність вуглецю у формі графіту та металевого рутенію у залишках термолізу.

Хороша кореляція між експериментальною і теоретично розрахованою втратою маси дозволяє зробити висновок про те, що термоліз комплексу проходить за запропонованою схемою:



Розрахунок кінетичних параметрів (порядок реакції *n*, передекспоненційний множник *Z*, енергія активації *E*, константа Ареніуса *k*_{ар}) для I і II стадій термолізу комплексу проводили за методикою [7] з використанням програмного пакета MathCAD-7.0 на основі модифікованого кінетичного рівняння в поєднанні з методом найменших квадратів. Результати розрахунку наведені в табл. 2.

Т а б л и ц я 2

Кінетичні параметри термічного розкладу метиламін гексаціанорутенату (II)

Стадія	<i>E</i> , кДж	<i>n</i>	<i>Z</i>	<i>k</i> _{ар}
I	58	0.73	3.7·10 ⁷	0.145
II	149	1.69	5.8·10 ¹⁵	0.290

Низька енергія активації для дегідратації комплексу узгоджується з даними енергії активації, поданими в літературі [4] для відщеплення молекул кристалізаційної води, які є в межах 50–80 кДж/моль. Енергія активації піролізу органічного катіону співпадає із значеннями енергії активації для інших рутеноціанідних комплексів [4].

Порівняння ІЧ-спектрів діетиламін-, діетилентриамін-, етилендіамін гексаціанорутенатів (II) [2] зі спектром синтезованого комплексу дозволило виявити, що природа аліфатичних амінів мало впливає на частоту *ν* (C≡N) ціанідного аніону. При збільшенні значення *pK*_б аліфатичних амінів максимальне значення *ν* (C≡N) змінюється мало і лежить в межах 2050–2060 см⁻¹.

Термічний розклад метиламін гексаціанорутенату (II) подібний до термодеструкції перелічених вище комплексів [3], але відрізняється від них меншою стійкістю, оскільки його температура початку розкладу є значно нижчою. Онієві рутеноціанідні комплекси за термічною стійкістю можна розташувати в наступний ряд: діетиламін (165) > діетилентриамін (160) > етилендіамін (150) > метиламін (140 °C).

РЕЗЮМЕ. Проведены синтез и физико-химическое исследование метиламин гексацианорутената (II) состава $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{H}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что образование ониевого катиона происходит за счет протонизации аминогруппы. Определена последовательность физико-химических процессов, которые протекают при термическом разложении комплекса. Рассчитаны кинетические параметры для первой и второй стадий термоллиза комплекса.

SUMMARY. Both synthesis and physic-chemical investigation for methylamine hexacyanoruthenate (II) have been carried out. It has been discovered that complex formation occurred via protonation of amino group. The succession of physic-chemical processes taking place during thermal decomposition of cyanide complex has been determined. The kinetic constants for first and second stages thermal decomposition has been calculated.

Національний університет "Львівська політехніка"

1. Семенишин Д.І. // Укр. хім. журн. -1997. -**63**, № 11. -С. 10—13.
2. Семенишин Д.І., Борова О.Я. // Пр. наук. тов.-ва ім. Т. Шевченка. -1997. -**1**. -С. 213—218.
3. Семенишин Д.І. // Укр. хім. журн. -1997. -**63**, № 8. -С. 80—85.
4. Семенишин Д.І. // Вісн. держ. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технол. речовин та їх застосування. -1997. -№ 316. -С. 56—59.
5. Борова О.Я., Черватюк О.А., Кочубей В.В. // Там же. -2003. -№ 488. -С. 42—45.
6. Charles J. Pouchert The Aldrich Library of Infrared Spectra. -Ed. III. -1981. -Р. 1867.
7. Семенишин Д.І., Кочубей В.В., Борова О.Я., Возняк З.Р. // Координац. химия. -2003. -**29**, № 3. -С. 209—212.

Надійшла 01.04.2004

УДК 541.651+547.812.5+547.818.1

А.Я. Ильченко

НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

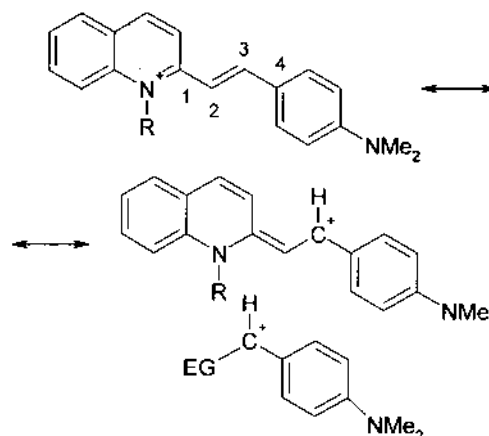
Показано, что квантово-химическим методом Паризера–Парра–Попла с новыми параметрами можно получить максимумы поглощения несимметричных полиметиновых красителей (красителей-стирилов, цианиновых и мероцианиновых красителей), практически совпадающие с экспериментальными.

Полиметиновые красители приобретают все более важное значение в современных информационных технологиях [1, 2], лазерной технике [3, 4], кинофотографии [5–8]. Постоянно возрастают требования к их свойствам, в частности к положению максимумов поглощения, определяющих цвет красителей. Поэтому установление зависимости окраски красителей от их строения и надежное предвидение их спектров поглощения имеет важное не только теоретическое, но и практическое значение.

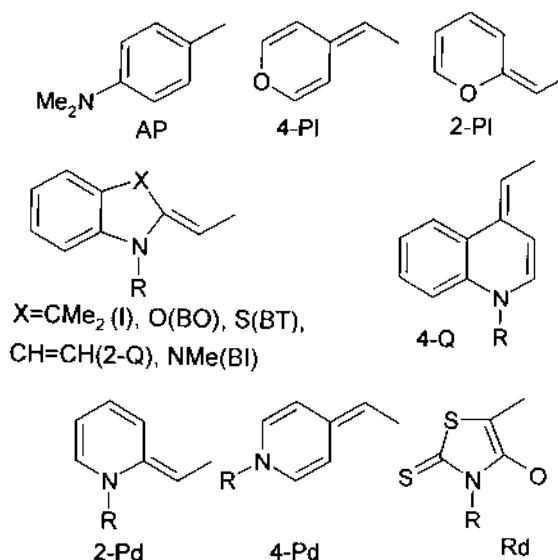
Развитие теории цветности органических красителей дало возможность установить ряд закономерностей, позволяющих определять положение полос поглощения полиметиновых красителей [9–13]. Для интерпретации и обоснования этих закономерностей обычно используются квантово-химические методы в различных приближениях. Наиболее пригодным для этой цели является метод Паризера–Парра–Попла (метод ППП) [5, 10, 12]. Однако в рамках метода ППП важной проблемой является установление исходных параметров расчета для достижения удовлетворительных результатов. Нами подробно рассмотрен этот вопрос в предыдущей работе этой серии и предложен новый метод выбора параметров расчета, позволяющий определять максимумы поглощения симметричных полиметиновых красителей, практически совпадающие с экспериментально наблюдаемыми [14]. В настоящей работе рассмотрены особенности выбора параметров метода ППП, позволяющие получать в результате расчета максимумы поглощения несимметричных полиметиновых красителей.

Красители-стирилы. Для удобства записей формул полиметиновых красителей представим их в виде граничных структур с положитель-

ным зарядом в мезоположении, например, для красителя-стирила:



Для различных концевых групп (EG) рассматриваемых нами красителей введем следующие краткие обозначения:



Тогда формулы всех полиметиновых красителей можно кратко записывать в виде формул $EG_1-C(H)^+-EG_2$, например, для красителей-стирилов — $EG_1-C(H)^+-AP$, для симметричных красителей — $EG_1-C(H)^+-EG_1$. Для каждой концевой группы можно оценить ее спектральную длину по формуле:

$$\lambda_o(EG) = 0.5(\lambda_{\max}-50) \text{ нм},$$

где $\lambda_{\max}$ — максимум поглощения симметричного красителя $EG-C(H)^+-EG$.

Несимметричные полиметиновые красители, как правило, имеют максимумы поглощения λ , смещенные в коротковолновую сторону на величину $\Delta\lambda$ (девиация), по сравнению со средней арифметической величиной, вычисленной из двух максимумов поглощения соответствующих симметричных красителей:

$$\Delta\lambda = 0.5(\lambda_{\max,1} + \lambda_{\max,2}) - \lambda.$$

Величины девиаций зависят от разности электронодонорностей концевых групп. Для количественной оценки электронодонорностей концевых групп используем шкалу D , предложенную нами в работе [15].

При квантово-химических расчетах максимумов поглощения красителей-стирилов методом ППП нами использованы в основном те же параметры, которые применялись нами в работе [14] для симметричных красителей. Только параметры I_p для гетероатомов несколько из-

менены для учета влияния девиаций, а именно: для более электронодонорных концевых групп они уменьшены, а для менее электронодонорных — увеличены.

В табл. 1 приведены экспериментальные и рассчитанные максимумы поглощения и другие спектральные характеристики красителей-стирилов.

Ранее [15] нами найдено, что девиации несимметричных красителей, в том числе и красителей-стирилов, могут быть оценены по эмпирическому уравнению:

$$\Delta\lambda = 36(\Delta D)^2 - (\Delta D)^3,$$

где ΔD — разность электронодонорностей двух концевых групп несимметричного красителя. Это уравнение можно использовать для оценки спектральной длины концевых групп в несимметричных красителях по уравнению:

$$\lambda(EG) = \lambda_o(EG) - 18(\Delta D)^2 + 3(\Delta D)^3.$$

Это позволяет оценивать максимум поглощения несимметричного красителя по формуле:

$$\lambda = \lambda(EG_1) + \lambda(EG_2) + 50 \text{ нм}.$$

Например, для красителя-стирила $BT-C(H)^+-AP$ по этим формулам можно найти максимум поглощения 524.62 нм (экспериментальное значение 525 нм). Таким образом, спектральная длина концевой группы $\lambda_o(EG)$ максимальна в симметричных красителях, а в несимметричных она

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики красителей-стирилов

Краситель	Концевая группа EG	Спектральная длина $\lambda_o(EG)$, нм	λ , нм		Параметры, эВ			D	Заряд на $C_6H_4NMe_2$, Q
			Эксперимент	Расчет	I_N	I_O	I_S		
1	AP	280	610	609.6	17.20			0.00	0.396
2	4-Pl	278.5	594	594.2	18.56	32.76		0.67	0.296
3	2-Pl	309	610	610.2	18.91	32.41		0.98	0.289
4	I	250	545	544.9	17.23, 19.27			1.00	0.284
5	BO	217.5	500	499.9	20.83, 19.76	24.78		1.45	0.252
6	BT	254	525	525.4	16.94, 20.20		15.56	1.48	0.160
7	2-Q	277	530	528.3	19.00, 19.20			1.77	0.193
8	4-Q	328	550	548.9	18.85, 19.50			2.02	0.183
9	2-Pd	257.5	470	469.7	17.39, 19.31			2.30	0.158
10	4-Pd	277.5	483	482.7	17.70, 19.56			2.37	0.150
11	Rd	245	466	466.0	19.65	14.55		2.20	0.138
12	BI	224	414	413.7	16.15, 21.70			2.50	0.093

уменьшается, причем тем больше, чем больше разность электронодонорностей концевых групп.

Результаты квантово-химических расчетов молекул красителей-стирилов методом ППП оказались возможным использовать для оценки электронодонорности D концевой группы. Найдено, что положительный π -электронный заряд Q на концевой группе AR , то есть на группе $C_6H_4N(CH_3)_2$, постепенно уменьшается с увеличением электронодонорности другой концевой группы (см. табл. 1). Найдена корреляционная зависимость между электронодонорностью D концевой группы в красителе-стириле и положительным зарядом Q на диметиламинофенильной группе:

$$D = 3.581 - 8.914Q; \quad n=12;$$

коэффициент корреляции $R=0.986$.

В монографии [13] приведен другой способ оценки электронодонорности концевых групп с помощью параметра Φ_o . Нами найдено, что электронодонорности по шкале D и параметры Φ_o находятся в корреляционной зависимости:

$$\Phi_o = 16.88 + 23.86D; \quad n=10; \\ R=0.954.$$

В табл. 2 приведены для сравнения заряды на атомах полиметиновой цепи, порядки связей в цепи (выше указаны номера атомов) и энергии высших заполненных ($E_{ВЗМО}$) и низших вакантных ($E_{НВМО}$) молекулярных орбиталей некоторых красителей-стирилов в порядке возрастания электронодонорностей их концевых групп. Из таблицы видно, что по мере увеличения электронодонорностей концевых групп существенно уменьшаются заряды q_3 , порядки связей полиметиновой цепи с гетероостатками и увеличивается порядок центральной двойной связи.

Несимметричные цианиновые красители. В табл. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные методом ППП максимумы поглощения несимметричных цианиновых красителей $EG_1-C(H)^+-EG_2$ с двумя гетероциклическими кон-

Т а б л и ц а 2

Заряды на атомах (q), порядки связей (p) и энергии орбиталей (E , эВ) красителей-стирилов

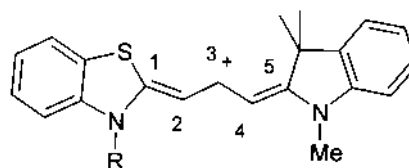
Краситель	q_2	q_3	$p_{1,2}$	$p_{2,3}$	$p_{3,4}$	$E_{ВЗМО}$	$E_{НВМО}$
4	-0.126	+0.167	0.598	0.694	0.641	-12.752	-8.480
5	-0.139	+0.211	0.577	0.711	0.505	-13.183	-8.623
6	-0.119	+0.130	0.494	0.772	0.457	-12.779	-8.293
7	-0.129	+0.156	0.492	0.763	0.471	-12.689	-8.451
9	-0.141	+0.127	0.443	0.793	0.451	-12.644	-7.995
10	-0.099	+0.119	0.457	0.792	0.448	-12.510	-8.013
12	-0.117	+0.061	0.379	0.836	0.417	-12.894	-7.736

Т а б л и ц а 3

Спектральные характеристики несимметричных цианиновых красителей

Краситель	Концевые группы		λ , нм		Параметры, эВ		
	EG_1	EG_2	Эксперимент	Расчет	I_N	I_O	I_S
13	I	BO	508	508.0	20.60, 21.41	25.46	
14	I	BT	542	542.1	20.00, 18.4		16.67
15	I	2-Q	561	561.1	19.62, 20.28		
16	I	2-Pd	509	509.1	20.00, 18.80		
17	I	4-Pd	525	525.2	19.95, 19.05		
18	I	BI	463	462.6	21.14, 17.48		
19	2-Q	BT	578	578.1	20.50, 18.55		17.05
20	2-Q	2-Pd	577	577.4	20.90, 19.20		
21	2-Q	4-Pd	597	597.0	21.00, 19.30		

цевыми группами, например, красителя $BT-C(H)^+-I$:



Из табл. 3 видно, что при соответствующем выборе параметров расчета методом ППП могут быть получены максимумы поглощения и несимметричных цианиновых красителей, практически совпадающие с экспериментальными.

В табл. 4 для сравнения приводятся заряды на атомах полиметиновой цепи, порядки связей в цепи и энергии молекулярных орбиталей для

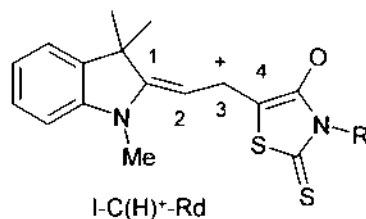
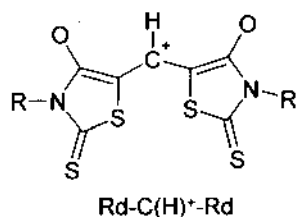
Т а б л и ц а 4

Заряды на атомах (q), порядки связей (p) и энергии орбиталей (E , эВ) цианиновых красителей

Концевые группы		q_2	q_3	q_4	$p_{1,2}$	$p_{2,3}$	$p_{3,4}$	$p_{4,5}$	$E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НВМО}}$
EG ₁	EG ₂									
I	I	-0.140	+0.175	-0.140	0.660	0.628	0.628	0.660	-12.908	-8.584
BO	BO	-0.158	+0.189	-0.158	0.658	0.631	0.631	0.658	-13.253	-8.526
BT	BT	-0.168	+0.134	-0.168	0.624	0.638	0.638	0.624	-12.506	-8.216
2-Q	2-Q	-0.164	+0.128	-0.164	0.597	0.644	0.644	0.597	-12.352	-8.348
BI	BI	-0.255	+0.073	-0.255	0.529	0.658	0.658	0.529	-12.022	-7.419
BO	I	-0.131	+0.191	-0.154	0.626	0.658	0.597	0.704	-13.191	-8.620
BT	I	-0.143	+0.149	-0.150	0.577	0.688	0.576	0.712	-12.754	8.395
2-Q	I	-0.148	+0.147	-0.148	0.552	0.696	0.575	0.707	-12.672	-8.469
BI	I	-0.141	+0.091	-0.162	0.430	0.780	0.504	0.783	-12.69	-7.908

симметричных и несимметричных цианиновых красителей. Из табл. 4 видно, что с увеличением электронодонорности концевой группы постепенно снижается порядок ее кратной связи и увеличивается порядок соседней связи с мезоатомом углерода в цепи, а для менее электронодонорной концевой группы, наоборот, увеличивается порядок кратной связи и уменьшается порядок ее связи с мезоатомом углерода в цепи.

Мероцианиновые красители, производные роданина. В настоящей работе методом ППП рассчитаны молекулы симметричного роданинового красителя $\text{RD-C(H)}^+-\text{RD}$ и несимметричных мероцианиновых красителей, производных роданина, например, красителя $\text{I-C(H)}^+-\text{RD}$:



Для расчета молекулы роданинового симметричного красителя (R — алкил) методом ППП нами предложены следующие параметры: $I_C=11.16$, $I_N=17.20$, $I_S=23.60$, $I_{S_2}=15.00$, $I_O=17.00$ эВ. Другие параметры приняты такими же, как в работе [14]. Для расчета молекул мероцианиновых красителей использованы параметры, приведенные в табл. 5, в которой пред-

Т а б л и ц а 5

Спектральные характеристики мероцианиновых красителей, производных роданина

Краситель	Концевые группы		λ , нм		Параметры, эВ		
	EG ₁	EG ₂	Эксперимент	Расчет	I_N	I_O	I_S
22	Rd	Rd	540	540.8	17.20	17.00	23.60, 15.00
23	AP	Rd	466	466.0	19.65	14.55	
24	I	Rd	503	503.6	20.40	18.10	
25	2-Q	Rd	568	568.3	20.04	17.56	
26	2-Pd	Rd	542	542.2	19.20	17.30	
27	BI	Rd	514	514.0	18.15	17.50	

ставлены также экспериментальные и найденные максимумы поглощения.

В табл. 6 приведены для сравнения заряды на атомах полиметиновой цепи, порядки связей в цепи и энергии молекулярных орбиталей. Из табл. 6 видно, что по мере возрастания электронодонорности концевой группы постепенно увеличивается отрицатель-

ный заряд на соседнем атоме полиметиновой цепи, увеличивается положительный заряд на соседнем с роданиновым ядром атоме углерода в цепи, уменьшаются порядки соседних с гетероостатками связей и возрастает порядок центральной связи полиметиновой цепи.

Общим результатом работы является то, что квантово-химический метод ППП с новыми

Т а б л и ц а 6

Заряды на атомах (q), порядки связей (p) и энергии орбиталей (E , эВ) мероцианиновых красителей, производных роданина

Краситель	q_2	q_3	$p_{1,2}$	$p_{2,3}$	$p_{3,4}$	$E_{ВЗМО}$	$E_{НВМО}$
24	-0.128	+0.221	0.739	0.560	0.678	-11.534	-6.852
25	-0.166	+0.182	0.606	0.637	0.630	-10.963	-6.710
26	-0.199	+0.167	0.561	0.666	0.611	-10.795	-6.338
27	-0.223	+0.148	0.508	0.698	0.589	-10.767	-6.153

параметрами позволяет получать максимумы поглощения, практически совпадающие с экспериментально наблюдаемыми, и, следовательно, пригоден для изучения и интерпретации спектров поглощения не только симметричных, но и несимметричных полиметиновых красителей.

РЕЗЮМЕ. Показано, що квантово-хімічним методом Парізера–Парра–Попла можна одержати максимуми поглинання несиметричних поліметинових барвників (барвників-стирилів, ціанінових та мероціанінових барвників), які практично збігаються з експериментальними.

SUMMARY. The absorption maximums of unsymmetric polymethine dyes (dyes-styryls, cyanine and merocyanine dyes), which are practically coincided with observed maximums, are shown to be found by quantummechanic Parizer–Parr–Pople methods with new parameters.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 02.08.2004

УДК 547.854

В.Д. Дяченко, А.Г. Постернак

СПОСОБ СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АЛКИЛТИО-7-АМИНО-6-ЦИАНО(ЭТОКСИКАРБОНИЛ)-5Н-ПИРАНО[2,3-*d*]ПИРИМИДИН-4(3Н)-ОНОВ

Многокомпонентной конденсацией тиобарбитуровой кислоты, альдегидов, малонитрила или цианоуксусного эфира, алкилгалогенидов и морфолина получены замещенные 2-алкилтио-7-амино-6-циано(этоксикарбонил)-5Н-пирано[2,3-*d*]пиримидин-4(3Н)-оны.

Интерес исследователей к барбитуровой и тиобарбитуровой кислотам обусловлен как широким спектром биологической активности производных этих кислот, так и возможностью получения на их основе других важных гетеро-

циклических систем [1, 2]. Продолжая изучение реакции Михаэля применительно к синтезу халькогеносодержащих гетероциклов [3—5], мы исследовали конденсацию тиобарбитуровой кислоты (I) с альдегидами (II а,б) и малонит-

1. Fabian J., Nakazumi H., Matsuoka M. // Chem. Rev. -1992. -92, № 6. -Р. 1197—1228.
2. Law K.Y. // Ibid. -1993. -93, № 1. -Р. 449—486.
3. Лазеры на красителях / Под ред. Ф.П. Шефера. -М.: Мир, 1976.
4. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. -К.: Наук. думка, 1994.
5. Tyutyulkov N., Fabian J., Mehlhorn A. et al. Polymethine dyes. Structure and properties. -Sofia: St Kliment Ohridski University Press, 1991.
6. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. -Л.: Химия, 1980.
7. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. -Л.: Химия, 1973.
8. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. -М.: Эдиториал УРСС, 2000.
9. Киприанов А.И. Введение в электронную теорию органических соединений. -К.: Наук. думка, 1975.
10. Griffiths J. Colour and constitution of organic molecules. -London: Academ. Press, 1976.
11. Киприанов А.И. Цвет и строение полиметиновых красителей. -К.: Наук. думка, 1979.
12. Fabian J., Hartmann H. Light absorption of organic colorants. Theoretical treatment and empirical rules. -Berlin: Springer, 1980.
13. Качковский А.Д. Строение и цвет полиметиновых красителей. -К.: Наук. думка, 1989.
14. Ильченко А.Я. // Журн. орг.-фарм химии. -2004. -2, № 1(6). -С. 45.
15. Ильченко А.Я. // Укр. хим. журн. -1976. -42, № 2. -С. 162.

© В.Д. Дяченко, А.Г. Постернак, 2005

рилом (III а) или циануксусным эфиром (III б) в этаноле при 20 °С в присутствии морфолина. Показано, что данное взаимодействие включает образование продуктов конденсации Кневенгеля [6] — α,β -непредельных нитрилов(эфиров) (IV), к которым по Михаэлю присоединяется тиобарбитуровая кислота (I). Образующиеся при этом соответствующие аддукты (V) способны к прототропной таутомерии, в ходе которой образуются соли (VI, VII). Аддукты Михаэля (VII а,б) выделены в свободном виде впервые.

Отметим, что ранее постулировалось образование аддуктов типа VII при взаимодействии барбитуровой кислоты с арилметилиденмалонитрилами [7, 8]. Введение в реакцию с α,β -непредельными нитрилами(эфирами) тиобарбитуровой кислоты приводило к образованию замещенных 7-амино-6-циано(этоксикарбонил)-5Н-пирано[2,3-*d*]пиримидин-2(1Н)-тионам [9, 10]. Выделить соответствующие аддукты Михаэля не удавалось, по-видимому, вследствие того, что реакцию проводили в кипящем растворителе [7—10].

Нами впервые показано, что проведение конденсации соединений I—III при 20 °С в ДМФА и последующее добавление в реакционную смесь алкилгалогенидов (VIII) приводит к образованию с количественным выходом органических сульфидов (IX—X), стабилизирующихся в виде 2-алкилтио-7-амино-6-циано(этоксикарбонил)-5Н-пирано[2,3-*d*]пиримидин-4(3Н)-онов (XI) (метод А). Последние образуются и при взаимодействии солей VII с алкилирующими агентами VIII в ДМФА при 20 °С (метод Б).

Значительная легкость образования гетероциклической системы XI в мягких условиях обусловлена делокализацией отрицательного заряда в интермедиатах IX в пределах 1,3-дикарбонильного фрагмента молекулы. В то же время в аддуктах Михаэля VI, VII отрицательный заряд делокализован по всему пиримидиновому ядру, что затрудняет гетероциклизацию в сторону замыкания пиранового цикла.

Спектральные характеристики подтверждают строение синтезированных соединений VII, XI. Так, характерным для спектров ПМР аддуктов Михаэля VII является наличие сигналов протонов этанового фрагмента в виде дублетов. В аналогичных спектрах пиранопиримидинов XI наблюдаются характерные сигналы протонов групп SCH_2 , NH_2 , C^4H , Ph, COOEt , NH, *i*-Pr и Y в соответствующих областях δ .

Таким образом, разработан эффективный метод синтеза ранее неизвестных замещенных 2-алкилтио-7-амино-6-циано(этоксикарбонил)-5Н-пирано[2,3-*d*]пиримидин-4(3Н)-онов с потенциальной фармакологической активностью, основанный на многокомпонентной конденсации тиобарбитуровой кислоты, альдегидов, малонитрила или циануксусного эфира, алкилгалогенидов и морфолина.

Спектры ПМР записаны на приборах Varian VXR-300 (300 МГц) — для соединения VII а, Bruker DRx500 (500.13 МГц) — для соединений VII б, XI а–д, Varian Mercury-400 (400.397 МГц) — для соединения XI в и Gemini-200 (199.975 МГц) — для соединения XI е в $\text{DMSO}-d_6$ (внутренний стандарт — Me_4Si). ИК-спектры зарегистрированы на спектрофотометре ИКС-40 в вазелиновом масле. Масс-спектры сняты на спектрометре Kratos MS-890 (70 эВ) с применением прямого ввода вещества в ионный источник. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент — смесь ацетон:гептан = 3:5, проявитель — пары йода.

Морфолиний 5-(1-фенил-2,2-дицианоэтил)-6-оксо-2-тиоксо-1Н,3Н-пиримидин-4-олат (VII а). К перемешиваемому раствору 1 мл (10 ммоль) бензальдегида (II а) в 20 мл абсолютного этанола при 20 °С прибавляли 0.66 г (10 ммоль) малонитрила III а и каталитическое количество (0.05 мл) морфолина, после чего перемешивали 10 мин до начала образования осадка бензилиденмалонитрила IV. Затем в реакционную смесь вносили 1.44 г (10 ммоль) тиобарбитуровой кислоты (I) и 0.87 мл (10 ммоль) морфолина, после чего перемешивали 5 ч. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и ацетоном. Выход 3.5 г (91 %), $T_{\text{пл}} = 233\text{—}235$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1667 (CONH), 2238 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3360 (NH). Спектр ПМР, δ , м.д., КССВ 3J , Гц: 3.11 т (4Н, CH_2NCH_2 , $J=3.82$), 3.78 т (4Н, CH_2OCH_2), 4.55 д [1Н, $\text{CH}(\text{CN})_2$, $J=11.92$], 5.97 д (1Н, CHPh), 7.21 м (3Н, Ph), 7.53 д (2Н, Ph, $J=7.88$), 10.79 ш.с (2Н, 2NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 298 (3), $[\text{M}+1 \text{ аниона}]^+$, 280 (4), 232 (38), 172 (11), 154 (39), 144 (32), 134 (25), 127 (51), 116 (27), 103 (56), 91 (15), 87 (65) $[\text{M}-1 \text{ катиона}]^+$, 76 (27), 66 (78), 57 (100), 51 (25), 42 (38), 38 (39).

Найдено, %: С 55.91; Н 5.02; N 18.04. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 56.09; Н 4.97; N 18.17.

Морфолиний 5-(1,1-дициано-3-метилбутил-2)-6-оксо-2-тиоксо-1Н,3Н-пиримидин-4-олат (VII б)

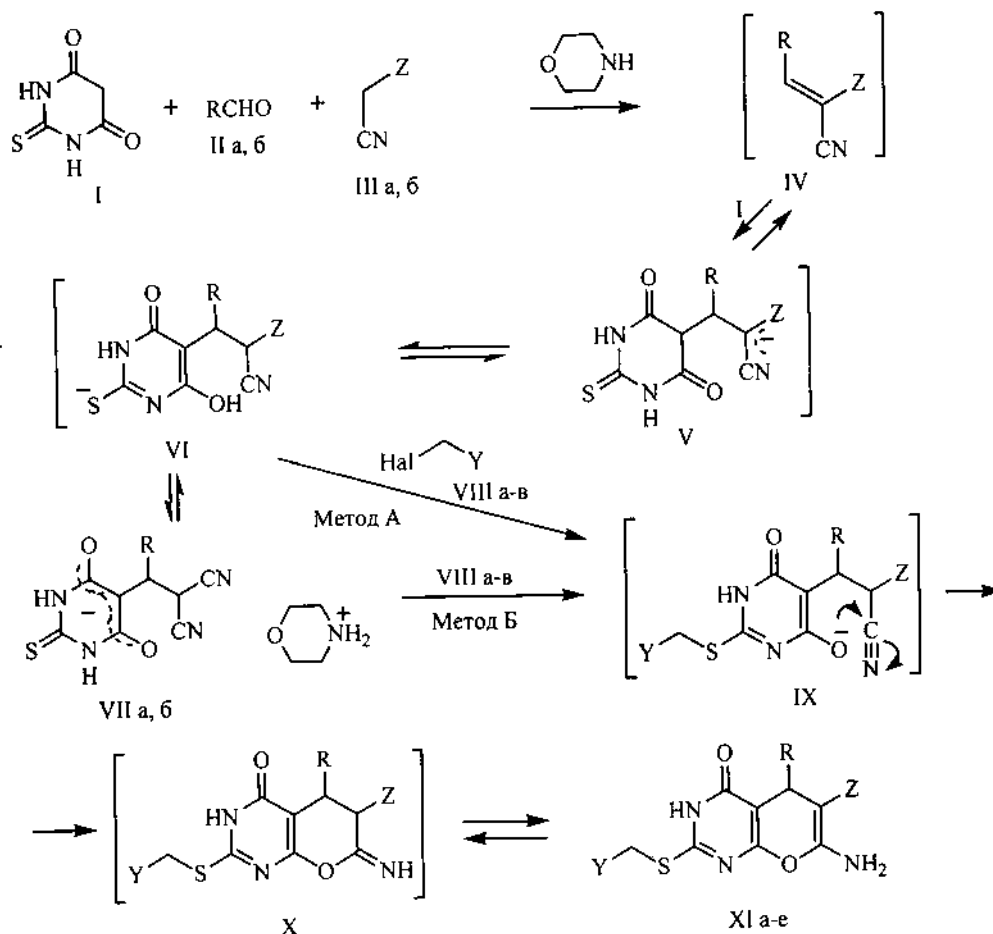
получен аналогично соединению VII а. При этом вместо бенzalдегида II а использовали соответственно изобутан II б и не наблюдалось образования осадка изопропилиденмалононитрила IV. Выход 3.3 г (94 %), $T_{пл} = 186-188^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1682 (CONH), 2236, 2252 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3348 (NH). Спектр ПМР, δ , м.д., КССВ 3J , Гц: 0.84 д и 0.96 д (по 3H, 2Me, $J=6.64$), 2.21 м [1H, $\text{CH}(\text{Me})_2$], 3.13 т (4H, CH_2NCH_2 , $J=4.78$), 3.24 д.д (1H, C^2H , $J=10.76$), 5.45 д [1H, $\text{CH}(\text{CN})_2$], 10.39 ш.с (2H, 2NH).

Найдено, %: С 51.14; Н 5.88; N 19.80. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 51.27; Н 6.02; N 19.93.

2-Алкилтио-7-амино-5-фенил(изопропил)-6-циано(этоксикарбонил)-5Н-тирано[2,3-*d*]пиримидин-4(3Н)-оны (XI а-е). А. К перемешиваемому раствору 10 ммоль альдегида (II) в 15 мл ДМФА при 20°C прибавляли 10 ммоль СН-

кислоты (III) и каталитическое количество (0.05 мл) морфолина, перемешивали 10 мин и вносили в реакционную смесь 1.44 г (10 ммоль) тиобарбитуровой кислоты (I) и 0.87 мл (10 ммоль) морфолина, после чего перемешивали 5 ч. Затем прибавляли 10 ммоль алкилгалогенида (VIII), перемешивали 1 ч и оставляли на сутки при комнатной температуре. Далее реакционную смесь разбавляли равным объемом воды и отфильтровывали образовавшийся осадок. Промывали водой, этанолом и гексаном.

Б. К перемешиваемому раствору 10 ммоль соли (VII) в 15 мл ДМФА при 20°C прибавляли 10 ммоль алкилгалогенида (VIII), перемешивали 5 ч и оставляли на сутки при этой же температуре. Затем реакционную смесь разбавляли равным объемом воды и отфильтровывали образовавшийся осадок. Промывали водой, этанолом и гексаном. Получали соединения XI,



II, VII а: R=Ph; б: R=*i*-Pr; III а: R=CN; б: R=CO₂Et; VIII а: Hal=Cl, Y=Ph; б: Hal=Br, Y=CH=CH₂; в: Hal=I, Y=Me; XI а: R=Ph, Z=CN; Y=Ph; б: R=Ph, Z=CN, Y=CH=CH₂; в: R=*i*-Pr, Z=CN, Y=Ph; г: R=*i*-Pr, Z=CN, Y=CH=CH₂; д: R=*i*-Pr, Z=CN, Y=Me; е: R=Ph, Z=CO₂Et, Y=CH=CH₂.

аналогичные по температурам плавления, данным хроматографии и ИК-спектроскопии полученным по методу А.

ХІ а. Выход, %, метод А/Б: 84/90, $T_{пл} = 237—239$ °С (из BuOH). ИК-спектр, ν , $см^{-1}$: 1648 (NH_2), 1684 (CONH), 2204 ($C\equiv N$), 3195, 3280, 3405 (NH_2). Спектр ПМР, δ , м.д., КССВ 3J , Гц: 4.34 с (2H, SCH_2), 4.41 с (1H, C^5H), 6.78 ш.с (2H, NH_2), 7.15—7.42 м (10H, 2Ph), 12.82 ш.с (1H, CONH).

Найдено, %: С 64.81; Н 3.99; N 14.38. $C_{21}H_{16}N_4O_2S$. Вычислено, С 64.93; Н 4.15; N 14.42.

ХІ б. Выход, %, метод А/Б: 85/92, $T_{пл} = 238—240$ °С (из AcOH). ИК-спектр, ν , $см^{-1}$: 1650 (NH_2), 1679 (CONH), 2205 ($C\equiv N$), 3188, 3300, 3459 (NH_2). Спектр ПМР, δ , м.д., КССВ 3J , Гц: 3.76 д (2H, SCH_2 , $J=7.04$), 4.39 с (1H, C^5H), 5.15 д (1H, $CH_2=$, $J_{уис} = 9.64$), 5.32 д (1H, $CH_2=$, $J_{транс} = 16.34$), 5.93 м (1H, =CH), 6.81 ш.с (2H, NH_2), 7.25 м (5H, Ph), 12.81 ш.с (1H, CONH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 339 (3) $[M+1]^+$, 338 (19) $[M]^+$, 337 (2) $[M-1]^+$, 261 (100) $[M-Ph]^+$, 220 (9), 162 (8), 140 (13), 102 (11), 86 (8), 77 (10), 66 (13), 51 (7), 44 (12), 41 (68), 39 (20).

Найдено, %: С 60.21; Н 4.05; N 16.42. $C_{17}H_{14}N_4O_2S$. Вычислено, %: С 60.34; Н 4.17; N 16.56.

ХІ в. Выход, %, метод А/Б: 68/77, $T_{пл} = 252—254$ °С (из BuOH). ИК-спектр, ν , $см^{-1}$: 1647 (NH_2), 1672 (CONH), 2211 ($C\equiv N$), 3150, 3294, 3415 (NH_2). Спектр ПМР, δ , м.д., КССВ 3J , Гц: 0.75 д и 1.03 д (по 3H, 2Me, $J=6.82$), 2.00 м $[1H, \underline{CH}(Me)_2]$, 3.29 д (1H, C^5H , $J=2.76$), 4.25 д и 4.29 д (по 1H, SCH_2 , $^2J=13.60$), 6.75 ш.с (2H, NH_2), 7.29 м (5H, Ph), 12.83 ш.с (1H, CONH).

Найдено, %: С 59.87; Н 5.01; N 15.73. $C_{18}H_{18}N_4O_2S$. Вычислено, %: С 61.00; Н 5.12; N 15.81.

ХІ г. Выход, %, метод А/Б: 74/76, $T_{пл} = 216—218$ °С (из BuOH). ИК-спектр, ν , $см^{-1}$: 1646 (NH_2), 1680 (CONH), 2200 ($C\equiv N$), 3187, 3300, 3444 (NH_2). Спектр ПМР, δ , м.д., КССВ 3J , Гц: 0.73 д и 1.03 д (по 3H, 2Me, $J=6.68$), 1.98 м $[1H, \underline{CH}(Me)_2]$, 3.28 д (1H, C^5H , $J=1.38$), 3.75 д (2H, SCH_2 , $J=6.20$), 5.15 д (1H, $CH_2=$, $J_{уис} = 10.30$), 5.31 д (1H, $CH_2=$, $J_{транс} = 16.86$), 5.92 м (1H, =CH), 6.74 ш.с (2H, NH_2), 12.79 ш.с (1H, CONH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 304 (5) $[M]^+$, 303 (4) $[M-1]^+$, 261 (100) $[M-CH(Me)_2]^+$, 220 (11), 162 (25), 145 (9), 133 (16), 66 (8), 60 (5), 52 (4), 41 (78), 39 (19).

Найдено, %: С 55.18; Н 5.21; N 18.35. $C_{14}H_{16}N_4O_2S$. Вычислено, %: С 55.25; Н 5.30; N 18.41.

ХІ д. Выход, %, метод А/Б: 68/70, $T_{пл} = 252—254$ °С (из AcOH). ИК-спектр, ν , $см^{-1}$: 1647 (NH_2), 1685 (CONH), 2207 ($C\equiv N$), 3210, 3306, 3412 (NH_2). Спектр ПМР, δ , м.д., КССВ 3J , Гц: 0.71 д и 1.02 д (по 3H, 2Me, $J=6.66$), 1.33 т (3H, $MeCH_2$, $J=6.53$), 1.99 м $[1H, \underline{CH}(Me)_2]$, 3.06 к (2H, SCH_2), 3.25 д (1H, C^5H , $J=2.74$), 6.78 ш.с (2H, NH_2), 12.76 ш.с (1H, CONH). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 292 (4) $[M]^+$, 291 (3) $[M-1]^+$, 277 (17), 249 (100) $[M-CH(Me)_2]^+$, 162 (28), 145 (10), 133 (11), 119 (8), 88 (6), 60 (17), 44 (10).

Найдено, %: С 53.35; Н 5.38; N 19.04. $C_{13}H_{16}N_4O_2S$. Вычислено, %: С 53.41; Н 5.52; N 19.16.

ХІ е. Выход 85 %, $T_{пл} = 230—232$ °С (из AcOH). ИК-спектр, ν , $см^{-1}$: 1645 (NH_2), 1680 (CONH), 1722 ($C=O$), 3212, 3300, 3418 (NH_2). Спектр ПМР, δ , м.д., КССВ 3J , Гц: 1.10 т (3H, Me, $J=6.76$), 3.74 д (2H, SCH_2 , $J=6.66$), 3.96 к (2H, OCH_2), 4.66 с (1H, C^5H), 5.14 д (1H, $CH_2=$, $J_{уис} = 10.26$), 5.31 д (1H, $CH_2=$, $J_{транс} = 16.76$), 5.91 м (1H, =CH), 7.16 м (5H, Ph), 7.58 ш.с (2H, NH_2), 12.63 ш.с (1H, CONH).

Найдено, %: С 59.04; Н 5.11; N 10.76. $C_{19}H_{19}N_3O_4S$. Вычислено, %: С 59.21; Н 4.97; N 10.90.

РЕЗЮМЕ. Багатокомпонентною конденсацією тіобарбітурової кислоти, альдегідів, малононітрилу або ціанооцтового естеру, алкілгалогенідів та морфоліну одержані заміщені 2-алкілтіо-7-аміно-6-ціано(етоксикарбоніл)-5H-пірано[2,3-*d*]піримідин-4(3H)-они.

SUMMARY. Multi-component condensation of 2-thiobarbituric acid, aldehydes, malononitrile or ethyl cyanoacetate, alkyl halides and morpholine of the substituted 2-alkylthio-7-amino-6-cyano(ethoxycarbonyl)-5H-pyrano[2,3-*d*]pyrimidines obtained.

1. Краснов К.А. Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов / Под ред. В.Г. Карцева. -М.: IBS PRESS, 2003. -С. 314—348. -Т. 1.
2. Краснов К.А. // Там же. -2003. -С. 258—283. -Т. 2.
3. Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // Химия гетероцикл. соединений. -1998. -№ 2. -С. 213—219.
4. Дяченко В.Д., Постернак А.Г. // Материалы междунар. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2002", секция "Химия". -Т. 1. -М, 2002. -С. 75.
5. Дяченко В.Д., Литвинов В.П. // Журн. орган. химии. -1998. -4, № 4. -С. 592—598.
6. Вацура К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в

- органической химии. -М.: Химия, 1976. -С. 215.
7. Шаранин Ю.А., Клокол Г.В. // Химия гетероцикл. соединений. -1983. -№ 2. -С. 277.
8. Шаранин Ю.А., Клокол Г.В. // Журн. орган. химии. -1984. -20, № 11. -С. 2448—2452.

9. Ibrahim M.K.A., El-Maghayar M.R.H., Sharaf M.A.F. // Indian J. Chem. (B). -1987. -26, № 3. -Р. 216—219.
10. Abdel-Latif F.F. // Там же. -1991. -30, № 3. -Р. 363—365.

Луганский национальный педагогический университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 02.03.2004

УДК 547.551.42

В.М. Брицун, А.М. Борисевич, Л.С. Самойленко, М.О. Лозинський

ВДОСКОНАЛЕНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ ТА КЕТО-ЄНОЛЬНА ТАУТОМЕРІЯ 3-ОКСО-3- R^1 -N- R^2 -ПРОПАНТІОАМІДІВ

Запропоновано вдосконалений метод синтезу 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів. Досліджено співвідношення кетонної та єнольної форм 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів у різних розчинниках методами спектроскопії ЯМР ^1H та ІЧ-спектроскопії.

За останні 15 років помітно збільшилась кількість робіт, присвячених синтезу різних похідних 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів. Це пов'язано із здатністю цих сполук утворювати хелатні комплекси з йонами металів побічних груп таблиці Менделєєва, в тому числі з перехідними елементами [1], металами платинової групи [2], лантанідами [3]. За даними патенту [4], ряд комплексів 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів з цинком, кадмієм, нікелем проявляють значну фунгіцидну активність. Антибактеріальні властивості притаманні деяким 2-арилгідразонопохідним 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів [5]. Крім того, 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди є проміжними продуктами для синтезу різноманітних гетероциклічних сполук — піразолів [6], тiazолів [7], 1,2,4-дитiazолідинів [8].

3-Оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди, так само як 1,3-тіоксокарбонільні сполуки, схильні до утворення сильних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, і внаслідок цього здатні існувати в кетонній, єнольній та ентіольній формах. Кето-єнол-єнтіольна таутомерія 1,3-тіоксокарбонільних сполук докладно розглянута в огляді [9], тоді як питання кето-єнольної рівноваги 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів, за винятком робіт [10, 11], в літературі фактично не висвітлене. В цих роботах прототропна таутомерія 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів досліджувалась за допомогою спектроскопії ЯМР ^1H та ІЧ-спектроскопії і було знайдено, що 3-оксо-

3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди в розчинах CDCl_3 і CHCl_3 існують переважно в кетонній формі.

Відомі такі методи синтезу 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів:

— метод Уорелла, який базується на реакції 1,3-дикарбонільної сполуки з металічним натрієм у сухому діетиловому етері [12—16], до якого потім додають арилізотіоціанат, підкислюють соляною кислотою, відділяють 2-ацетил-3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамід (з виходом 20—81 %), гідролізують його водним розчином гідроксиду натрію і при підкисленні отримують 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамід (з виходом 31—80 % або загальним 6—65 % з розрахунку на арилізотіоціанат). У роботах [17, 18] замість металічного натрію було запропоновано використовувати етилат або метилат натрію, але це спричиняло зменшення виходу цільового продукту внаслідок утворення дитіоариламідів малонової кислоти. Дещо кращих результатів було досягнуто при використанні замість металічного натрію гідриду натрію [19];

— метод, за яким кетони конденсують з ізоціанатами в присутності амідю натрію в бензолі [11], виходу цільових продуктів при цьому — 4—88 %. Недоліком методу є важкодоступність амідю натрію;

— метод, за яким арилтіокарбамоїлювання ацетилацетону проводять алкіл-N-арилдітіокарбаматами в абсолютному етанолі в присутності етилату натрію [20, 21]. Потім реакційну

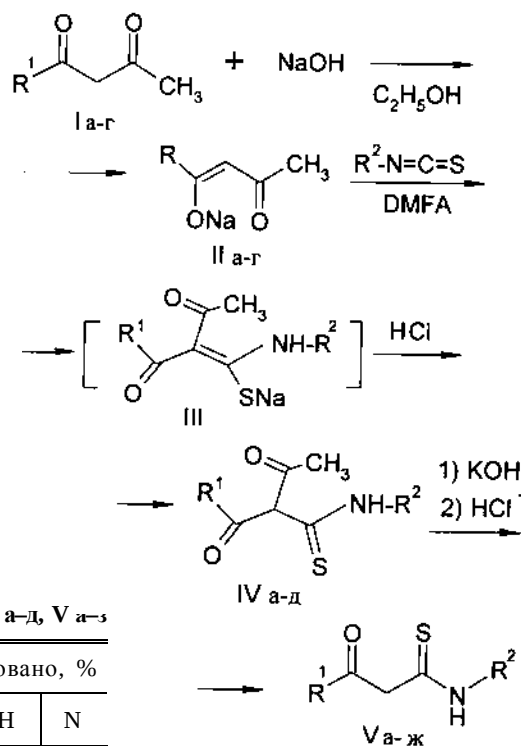
© В.М. Брицун, А.М. Борисевич, Л.С. Самойленко, М.О. Лозинський, 2005

масу підкислюють і отримують 3-оксо-N-арил-бутантіоаміди (з виходом 71—81 %). Серйозним недоліком цього методу є неможливість широкого варіювання арильних і алкільних замісників.

Мета нашої роботи — розробка препаративного методу синтезу та дослідження впливу природи замісників у положеннях 1 і 3 та розчинників на keto-снol-єнтіoльну рівновагу 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоамідів.

Нами на основі методу Уорелла було розроблено вдосконалений спосіб синтезу 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоамідів. Особливістю методу є синтез натрієвої солі 1,3-дикарбонільної сполуки II а-г, яку отримують взаємодією 1,3-дикарбонільної сполуки I а-г з гідроксидом натрію в етанолі за методом [22], виділяють, сушать і вводять у реакцію з арилізотіоціанатами в сухому диметилформаміді. Далі реакцію проводять за відомими методиками [12—14]. Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу синтезованих сполук наведені в табл. 1, спектри ЯМР ¹H та ІЧ-спектри — в табл. 2. Запропонований нами метод дозволяє

одержувати 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміди з кращими виходами (70—89 % на першій, 69—92 % на другій стадії, сумарний вихід 48—82 %), ніж в описаних вище способах, дає можливість широко варіювати замісники в положеннях 1 і 3 і є більш прийнятним з точки зору техніки безпеки.



Т а б л и ц я 1

Виходи, температура плавлення і дані елементного аналізу сполук IV а-д, V а-з

Сполука	Вихід, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}^1$	Знайдено, %			Бруто-формула	Розраховано, %		
			С	Н	N		С	Н	N
IVa	89	109–110 ²	61.06	5.43	6.18	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ S	61.25	5.57	5.95
б	81	128–130	60.03	5.96	4.90	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃ S	60.19	6.13	5.01
в	70	169–171	51.17	4.14	10.14	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	51.42	4.32	9.99
г	71	110–112	57.12	4.98	5.39	C ₁₂ H ₁₂ FNO ₂ S	56.90	4.78	5.53
д	74	143–145	68.84	5.31	4.58	C ₁₇ H ₁₅ NO ₂ S	68.66	5.08	4.71
Va	92	63–65 ³	62.29	5.69	7.46	C ₁₀ H ₁₁ NOS	62.15	5.74	7.25
б	83	57–60	61.01	6.50	5.71	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂ S	60.73	6.37	5.90
в	69	138–140 ⁴	50.65	3.98	11.49	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	50.41	4.23	11.76
г	72	80–82 ⁵	57.03	5.04	6.51	C ₁₀ H ₁₀ FNOS	56.86	4.77	6.63
д	78	70–72 ⁶	70.43	4.98	5.64	C ₁₅ H ₁₃ NOS	70.56	5.13	5.49
е	73	138–140	61.95	4.26	5.07	C ₁₅ H ₁₂ ClNOS	62.17	4.17	4.83
є	77	107–110 ⁷	61.88	5.82	7.43	C ₁₀ H ₁₁ NOS	62.15	5.74	7.25
ж	75	125–127	58.92	5.63	6.06	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ S	59.17	5.87	6.27
з	70	177–179	50.22	4.47	12.02	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	50.41	4.23	11.76

¹ Речовини IV а,б,г, V а,б,г,д,е,є,ж перекристалізовували з ізопропанолу, IV в,д та V в,з — з етанолу; ² 107–108 [12]; ³ 63.5–64 [12]; ⁴ 134–136 [13]; ⁵ 79–81 [13]; ⁶ 72 [11]; ⁷ 70 °C [11].

I, II: R¹=CH₃ (а), C₆H₅ (б), *p*-CH₃O-C₆H₄ (в), *p*-ClC₆H₄ (г); IV, V: R¹=CH₃ (а-г), C₆H₅ (д, є), *p*-ClC₆H₄ (є), *p*-CH₃OC₆H₄ (ж), *p*-NO₂C₆H₄ (з), R²=C₆H₅ (а, д, є), *p*-C₂H₅O-C₆H₄ (б), *p*-NO₂C₆H₄ (в), *p*-FC₆H₄ (г), CH₃ (є, ж, з).

В залежності від структури вихідних 1,3-дикарбонільних сполук утворюються або 2-ацетил-3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміди IV а-д (у випадку, коли в реакцію вводять натрієву сіль ацетилацетону), або 3-оксо-3-R¹-N-R²-пропантіоаміди V е-з (якщо конденсацію проводять з натрієвими солями ароїлацетону). Дані спектроскопії ЯМР ¹H вказують, що сполуки IV а-д в розчинах DMSO-*d*₆ знаходяться виключно у єнольній формі, яка,

Т а б л и ц я 2

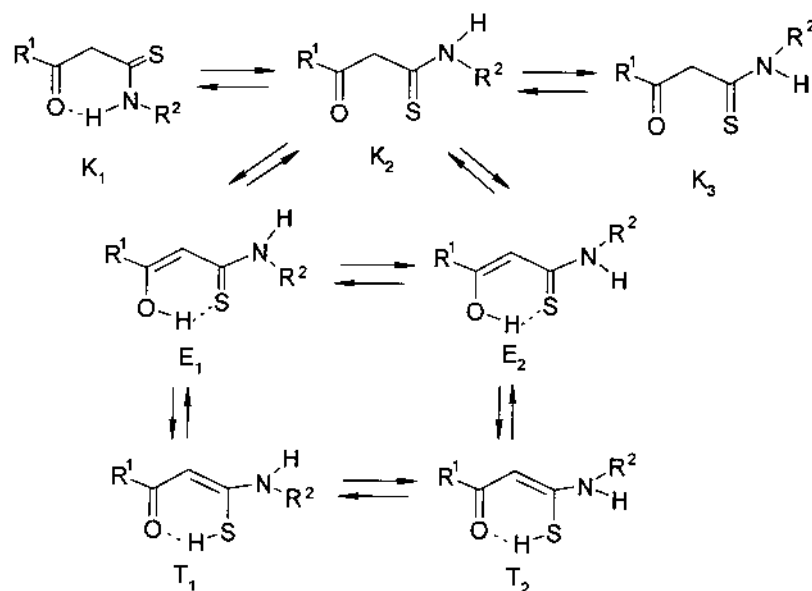
Спектральні характеристики сполук IV а–д, V а–з

Сполука	Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч., $\text{DMSO-}d_6$, TMC)	ІЧ-спектр
IVa	2.16 с (6H, $2\text{CH}_3\text{CO}$), 7.21–7.47 м (3H, C_6H_5), 7.85 д (2H, C_6H_5 , $J=6.5$ Гц), 12.00 с (1H, NH), 16.29 с (1H, OH)	3200, 3000, 1630, 1550, 1380, 1300
б	1.34 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$ Гц), 2.18 с (6H, $2\text{CH}_3\text{CO}$), 4.01 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.9$ Гц), 7.00 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.6$ Гц), 7.80 д (2H, C_6H_5 , $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.6$ Гц), 11.90 с (1H, NH), 16.30 с (1H, OH)	3300, 3000, 1610, 1530, 1410, 1380
в	2.19 с (6H, $2\text{CH}_3\text{CO}$), 8.32 м (4H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$), 12.45 с (1H, NH), 16.37 с (1H, OH)	3300, 3100, 1610, 1570, 1530, 1350
г	2.19 с (6H, $2\text{CH}_3\text{CO}$), 7.26 м (2H, $p\text{-FC}_6\text{H}_5$), 7.90 м (2H, $p\text{-FC}_6\text{H}_5$), 12.05 с (1H, NH), 16.33 с (1H, OH)	3300, 3100, 1620, 1570, 1520, 1380
д	2.36 с (3H, CH_3CO), 7.34–7.95 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 12.08 с (1H, NH), 16.94 с (1H, OH)	3300, 3100, 1610, 1550, 1510, 1400
Va*	Е-форма: 1.98 с (3H, CH_3), 5.75 с (1H, CH=), 7.25–7.85 м (5H, C_6H_5), 11.11 с (1H, NH), 14.28 с (1H, OH). К-форма: 2.23 с (3H, CH_3), 4.00 с (2H, CH_2), 7.25–7.85 м (5H, C_6H_5), 11.71 с (1H, NH)	3330, 3050, 1640, 1610, 1550, 1510, 1470, 1410, 1330
б	Е-форма: 1.60 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$ Гц), 1.97 с (3H, CH_3), 4.01 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$ Гц), 5.69 с (1H, CH=), 6.94 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.3$ Гц), 7.43 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.3$ Гц), 11.00 с (1H, NH), 14.24 с (1H, OH). К-форма: 1.60 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$ Гц), 2.22 с (3H, CH_3), 3.96 с (2H, CH_2), 4.01 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.8$ Гц), 6.94 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.3$ Гц), 7.67 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=8.3$ Гц), 11.60 с (1H, NH)	3200, 3000, 1660, 1550, 1450, 1410, 1330
в	Е-форма: 2.03 с (3H, CH_3), 5.87 с (1H, CH=), 7.98 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.2$ Гц), 8.29 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.2$ Гц), 11.50 с (1H, NH), 14.29 с (1H, OH). К-форма: 2.24 с (3H, CH_3), 4.10 с (2H, CH_2), 8.21 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.3$ Гц), 8.29 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.3$ Гц), 12.10 с (1H, NH)	3250, 3000, 1650, 1610, 1570, 1530, 1430, 1400
г	Е-форма: 1.98 с (3H, CH_3), 5.74 с (1H, CH=), 7.26 м (2H, $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), 7.57 м (2H, $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), 11.14 с (1H, NH), 14.22 с (1H, OH). К-форма: 2.23 с (3H, CH_3), 4.00 с (2H, CH_2), 7.26 м (2H, $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), 7.83 м (2H, $p\text{-FC}_6\text{H}_4$), 11.76 с (1H, NH)	3300, 3100, 1650, 1560, 1540, 1440
д	Е-форма: 6.59 с (1H, CH=), 7.20–8.03 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 11.40 с (1H, NH), 14.73 с (1H, OH). К-форма: 4.62 с (2H, CH_2), 7.20–8.03 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 11.83 с (1H, NH)	3250, 3000, 1630, 1610, 1550, 1500, 1400, 1320
е	Е-форма: 6.57 с (1H, CH=), 7.18–8.05 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 11.45 с (1H, NH), 14.73 с (1H, OH). К-форма: 4.61 с (2H, CH_2), 7.18–8.05 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 11.84 с (1H, NH)	3300, 3100, 1630, 1540, 1500, 1420
є	Е-форма: 3.00 д (3H, NCH_3 , $J=4.2$ Гц), 6.29 с (1H, CH=), 7.50–7.99 м (5H, C_6H_5), 9.87 с (1H, NH), 14.43 с (1H, OH). К-форма: 3.00 д (3H, NCH_3 , $J=4.2$ Гц), 4.39 с (2H, CH_2), 7.50–7.99 м (5H, C_6H_5), 10.26 с (1H, NH)	3340, 3000, 1695, 1600, 1570, 1470
ж	Е-форма: 3.01 д (3H, NCH_3 , $J=4.4$ Гц), 3.82 с (3H, CH_3O), 6.23 с (1H, CH=), 7.06 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.7$ Гц), 7.67 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.7$ Гц), 9.73 (1H, NH), 14.42 с (1H, OH). К-форма: 3.01 с (3H, NCH_3 , $J=4.4$ Гц), 4.32 с (2H, CH_2), 7.06 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.7$ Гц), 7.97 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.7$ Гц), 10.22 с (1H, NH)	3330, 3100, 2950, 1685, 1610, 1580, 1480
з	Е-форма: 3.03 д (3H, NCH_3 , $J=4.5$ Гц), 6.44 с (1H, CH=), 7.97 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.0$ Гц), 8.33 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.0$ Гц), 10.15 (1H, NH), 14.53 с (1H, OH). К-форма: 3.03 д (3H, NCH_3 , $J=4.5$ Гц), 4.45с (2H, CH_2), 8.20 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.0$ Гц), 8.33 д (2H, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, $J=9.0$ Гц), 10.43 с (1H, NH)	3260, 1700, 1610, 1570, 1430, 1370

* ІЧ-спектр (V а) в CCl_4 (концентрація 0.1 м/л): 3400, 3300, 3100, 2500, 1720, 1590, 1410, 1330.

імовірно, стабілізована внутрішньомолекулярними і міжмолекулярними водневими зв'язками, тому що сигнали протонів NH-груп і OH-груп знаходяться в дуже слабкому полі (відповідно 11.90—12.45 і 16.29—16.37 м.ч.).

У роботах [10, 11] повідомлялося, що 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоаміди можуть існувати у вигляді кето- (K_1 , K_2 , K_3), енольної (E_1 , E_2) та ентіольної форм (T_1 , T_2).



Таким чином, сигнали, які спостерігаються в спектрах ЯМР ^1H , є не індивідуальними, а усередненими сигналами функціональних груп різних таутомерних форм.

Т а б л и ц я 3

Співвідношення кетонної та енольної форм 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів V а-з у різних дейтеророзчинниках при 20 °C

Сполука	CCl_4	CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$	$(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$
Va	45:55	59:41	65:35	46:54
б	44:56	55:45	64:36	57:43
в	Не розчин.	72:28	60:40	45:55
г	48:52	60:40	67:33	52:48
д	34:66	42:58	38:62	21:79
е	23:77	31:69	33:67	29:71
є	65:35	76:24	64:36	30:70
ж	82:18	100:0	71:29	56:44
з	Не розчин.	24:76	26:74	6:94

3-Оксопропантіоаміди V а-з (за винятком V ж в CDCl_3) в усіх розчинниках перебувають у вигляді суміші кетонної та енольної форм (табл. 3), причому співвідношення таутомерів залежить від природи замісників в положеннях 1 і 3, а також полярності розчинника. Кількісне співвідношення кето- і енольних форм вимірювали за допомогою спектроскопії ЯМР ^1H . В першу чергу на співвідношення кетонної та

енольної форм впливає будова 3-оксо-3- R^1 -N- R^2 -пропантіоамідів V а-з, а в другу — природа розчинника. 3-Оксо-N-арилбутантіоаміди V а-г в тетрахлорометані знаходяться в суміші, в якій трохи домінує енольна форма (52—56 %). В хлороформі- d_3 та в диметилсульфоксиді- d_6 переважає кетонна форма (55—72 %), а в ацетоні- d_6 співвідношення таутомерів приблизно однакове. 3-Оксо-N,3-дифенілпропантіоаміди V д,е в усіх чотирьох розчинниках існують в основному в енольній формі (58—79 %), яка, ймовірно, стабільна завдяки спряженій системі зв'язків. 3-Оксо-3-арилпропантіоаміди V є, ж перебувають переважно в кетонній формі (56—100 %), а 3-оксо-3-(4-нітрофеніл)пропантіоамід V з — майже виключно в енольній формі (74—96 %). Ці дані свідчать про те, що кетонна та енольна форми V а-ж знаходяться між собою в динамічній рівновазі. Для того щоб зменшити швидкість перетворення однієї таутомерної форми в іншу і зареєструвати різні типи таутомерів K_{1-3} , E_{1-2} , T_{1-2} нами були записані спектри ЯМР ^1H пропантіоаміду V а в ацетоні- d_6 і CDCl_3 при -30 °C (рис. 1).

При цьому спостерігалась зміна форми сигналів протонів $\text{CH}=\text{}$ і OH -груп від синглету (в ацетоні відповідно $\delta = 5.75$ і 14.43 м.ч.) до двох синглетів (рис. 1, відповідно $\delta = 5.64$ і 5.76,

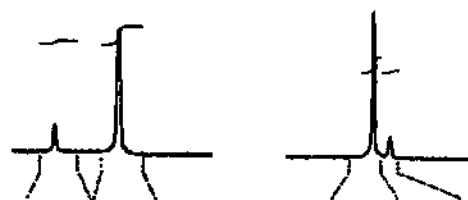


Рис. 1. Вигляд сигналів OH-груп (зліва) і груп $\text{CH}=\text{}$ (справа) пропантіоаміду V а в ацетоні- d_6 при -30 °C.

14.46 і 14.83 м.ч.) у співвідношенні 5.2:1. Роздвоєння сигналу спостерігалось також для метильної групи CH_3E . Цей дослід однозначно підтверджує існування тіоаміду V а у вигляді двох єнольних форм — E_1 і E_2 , що пояснюється заторможеністю обертання групи NHC_6H_5 навколо зв'язку CN. Виходячи з стеричних факторів, можна припустити, що домінуючим є $\text{E}_1(\text{Z})$ -ізомер, а той, якого менше — $\text{E}_2(\text{E})$ -ізомер.

Аналіз спектрів ЯМР ^1H 3-оксопропантіоамідів V а–з показує, що хімічні зсуви протонних сигналів груп CH_3 , $\text{CH}=\text{}$, CH_2 , OH майже не залежать від полярності розчинника (в усіх розчинниках для CH_3E $\delta=1.91\text{—}2.04$ м.ч., для CH_3K $\delta=2.20\text{—}2.36$ м.ч., для $\text{CH}=\text{}$ $\delta=5.41\text{—}6.60$ м.ч., для CH_2 $\delta=3.96\text{—}4.70$ м.ч. і для OH $\delta=14.20\text{—}14.80$ м.ч.), тоді як у випадку протонів груп NH хімічний зсув суттєво залежить від будови пропантіоаміда та природи розчинника. В спектрах ЯМР ^1H 3-оксопропантіоамідів V а–е в малополярних (тетрахлорометан, хлороформ- d) і полярних ($\text{DMSO}-d_6$, ацетон- d_6) розчинниках сигнали протонів груп NH_E спостерігаються в області, відповідно, 8.03—8.50 і 10.16—11.50 м.ч., груп NH_K — в області, відповідно, 10.71—11.36 і 10.92—12.10 м.ч. Особливо сильне зміщення сигналу групи NH_K в область слабого поля ($\delta=11.36\text{—}12.10$ м.ч.) характерне для 3-оксо-N-(4-нітрофеніл)бутантіоаміду V в. Такі великі значення $\delta \text{NH}_\text{K}$ непрямо свідчать про наявність внутрішньомолекулярного водневого зв'язку типу $\text{NH}\cdots\text{O}$ (структура K_1). Міцність цього зв'язку залежить від кислотності NH-групи — чим вища електроноакцепторна здатність замісника в фенільному кільці, і, відповідно, чим рухливіший атом водню NH-групи, тим цей зв'язок міцніший. Звертає на себе увагу зміщення хімічних зсувів групи NH_E на 1.26—3.00 м.ч. в область слабого поля при переході від малополярних до полярних розчинників, що може пояснюватися існуванням водневих зв'язків між молекулами пропантіоаміда і полярного дейтеророзчинника.

У спектрах ЯМР ^1H 3-оксопропантіоамідів V є,ж в малополярних і полярних розчинниках сигнали протонів групи NH_E спостерігаються в області, відповідно, 7.80—8.02 і 8.85—9.87 м.ч., протонів групи NH_K — в області, відповідно, 9.14—9.38 і 9.42—10.27 м.ч. Хімічний зсув групи NH_K тіоамідів V є,ж, в порівнянні з хімічним зсувом цієї ж групи в тіоамідах V а–е, знаходиться в більш сильному полі на 1.57—1.83 м.ч. Це, ймовірно, вказує на те, що свій вклад у

кетонну форму V є,ж вносять також структури K_2 і K_3 .

В ІЧ-спектрах 3-оксопропантіоамідів V а–є,з, записаних в таблетці KBr, характеристичними є смуги поглинання асоційованих груп NH та $\text{C}=\text{O}$ (відповідно 3200—3330 і 1610—1660 cm^{-1}). Слід зазначити, що смуги поглинання групи $\text{C}=\text{O}$ тіоамідів V а–є,з в порівнянні з аналогічними смугами тіоамідів V є,ж (1685—1695 cm^{-1}) на 35—75 cm^{-1} зміщені в область низькочастотних коливань, що, вірогідно, пояснюється тим, що групи $\text{C}=\text{O}$ тіоамідів V а–є,з є сильноасоційовані, тоді як групи $\text{C}=\text{O}$ пропантіоамідів V є,ж,є є слабоасоційованими. Ці дані узгоджуються з даними спектроскопії ЯМР ^1H . В ІЧ-спектрі 3-оксопропантіоаміду V а, знятому в розчині тетрахлорметану, в порівнянні з ІЧ-спектром, зареєстрованим в таблетці KBr, спостерігаються смуги поглинання як неасоційованої, так і асоційованої NH-групи (відповідно 3400 і 3300 cm^{-1}), а також смуги поглинання групи OH (2500—2600 cm^{-1}) і слабоасоційованої групи $\text{C}=\text{O}$ (1720 cm^{-1}).

Таким чином, нами показано, що 3-оксо-3- $\text{R}^1\text{-N-R}^2$ -пропантіоаміди V а–з знаходяться у вигляді кетонних (K_1 , K_2 , K_3) і єнольних (E_1 , E_2) форм, між якими існує динамічна рівновага, що залежить від будови 3-оксо-3- $\text{R}^1\text{-N-R}^2$ -пропантіоаміду, природи розчинника і агрегатного стану речовини.

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

Натрієві солі 1,3-дикарбонільних сполук отримували взаємодією 1,3-дикетонів з гідроксидом натрію в етанолі за методом [19].

Оксо-3- $\text{R}^1\text{-N-R}^2$ -пропантіоаміди (IV а–д,є,ж).
У плоскодонну колбу місткістю 0.1 л вміщували 0.05 моль натрієвої солі 1,3-дикарбонільної сполуки, 20 мл сухого диметилформаміду і 0.05 моль арил(алкіл)ізотіоціанату. Суміш 4 год перемішували на магнітній мішалці і залишали стояти 39 год при 20 °С. Потім до реакційної маси вливали 50 мл холодної води і підкисляли 18 %-ю соляною кислотою до pH 4–5. Виділявся масловидний продукт (IV а–д), який закристалізовувався. Його відфільтровували, промивали водою і сушили.

3-Оксо-3- $\text{R}^1\text{-N-R}^2$ -пропантіоаміди (V а–ж).
0.05 Моль 2-ацетил-3-оксо-3- $\text{R}^1\text{-N-R}^2$ -пропантіоамідів (IV а–д) розчиняли у 125 мл 10 %-го розчину гідроксиду калію, витримували 5 год при 20 °С, фільтрували і фільтрат підкисляли

20 %-ю соляною кислотою до рН 8.5. Знову фільтрували і фільтрат підкисляли 20 %-ю соляною кислотою до рН 2. Осад (V а–ж) відфільтровували, промивали водою і сушили.

Висловлюємо подяку доктору хімічних наук О.В. Турову (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка) за допомогу в реєстрації низькотемпературних спектрів ЯМР ^1H .

РЕЗЮМЕ. Предложен усовершенствованный способ синтеза 3-оксо-N-3-R 1 -N-R 2 -пропантiaoамидов. Исследовано соотношение кетонной и енольной форм 3-оксо-N-3-R 1 -N-R 2 -пропантiaoамидов в различных растворителях методами ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии.

SUMMARY. The improved method of the synthesis of 3-oxo-3-R 1 -N-R 2 -propanthioamides is proposed. The ratio of keto- and enol forms of 3-oxo-3-R 1 -N-R 2 -propanthioamides in different solvents was studied by the methods of NMR ^1H spectroscopy and IR spectroscopy.

1. Eberhard L., Erchard U. // Z. Chem. -1975. -**15**, № 6. -P. 234—235.
2. Ludwig E., Morgenstern R., Uhleman E. // Anal. Chim. Acta. -1976. -**86**, № 1. -P. 157—162.
3. Naoum M.M., Barsoum B.N. // J. Ind. Chem. Soc., Sect A. -1986. -**25A**, № 4. -P. 398—399.
4. Пат. ГДР 140838. -Опубл. 02.04.1980; РЖХим. - 1980. -22О238П.
5. Борисевич А.Н., Карабанов Ю.В., Борисенко В.И. // Сб. "Физиологически активные вещества". -1992. -№ 24. -С. 49—53.
6. Борисевич А.Н., Пелькис П.С. // Журн. орган.

- химии. -1965. -**1**, вып. 6. -С. 1052—1054.
7. Борисевич А.Н., Самойленко Л.С., Лозинский М.О. и др. // Журн. общ. химии. -2001. -**71**, вып. 12. -С. 1866—1869.
8. Борисевич А.Н., Пелькис П.С. // Химия гетероцикл. соединений. -1979. -**11**. -С. 1479—1482.
9. Duus F. // J. Amer. Chem. Soc. -1986. -**108**. -P. 630—638.
10. Close G., Ludwig E., Uhlemann E. // Org. Magn. Resonans. -1977. -**10**. -P. 151—156.
11. Darre F., Lamazouere A.M., Sotiropoulos J. // Bull. Soc. Chim. Fr. -1975. -№ 3-4. -P. 830—834.
12. Worrall D.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1920. -**42**. -P. 1055—1061.
13. Ludwig E., Uhlemann E. // Z. Chem. -1976. -**16**, № 11. -P. 452—453.
14. Борисевич А.Н., Грабенко А.Д., Пелькис П.С. // Журн. общ. химии. -1963. -**33**, № 7. -С. 2223—2226.
15. Ludwig E., Uhlemann E. // Z. Chem. -1975. -**15**, № 6. -P. 234—235.
16. Regitz M., Liedhegener A. // Ann. -1967. -**710**. -S. 118—122.
17. Борисевич А.Н., Грабенко А.Д., Пелькис П.С. // Сб. "Химическое строение, свойства и реактивность органических соединений". -Київ: Наук. думка, 1969. -С. 79—82.
18. Morten E.H., Maggiuli C.A. // J. Heterocycl. Chem. -1976. -**15**. -P. 1227—1279.
19. Curcumelli-Rodostamo M., Harrison W.A. // Can. J. Chem. -1970. -**48**, № 16. -P. 2632—2634.
20. Базавова И.М., Дубенко Р.Г., Пелькис П.С. // Журн. орган. химии. -1974. -**10**, вып. 9. -С. 1992.
21. Базавова И.М., Дубенко Р.Г., Пелькис П.С. // Там же. -1976. -**12**, вып. 1. -С. 69—70.
22. Hatch L.F., Sutherland G. // J. Org. Chem. -1948. -**13**, № 2. -P. 249—253.

УДК 678.664:661.862:661.635

Е.В. Лебедев, С.С. Ищенко, В.Л. Будзинская

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙ-,
ФОСФОР-, АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

Приведены методики синтеза неорганических кремний-, фосфор-, алюминийсодержащих олигомеров — алюмофосфатов, силикополифосфата и силикоалюмофосфата натрия. Методом ИК-спектроскопии показано, что при взаимодействии этих олигомеров с изоцианатами основными продуктами являются полимочевина, уретаналюмофосфаты, уретансиликополифосфаты, уретансиликоалюмофосфаты. Полученные материалы на основе кремний-, фосфор-, алюминийсодержащих полиуретанов — негорючие или способны к самозатуханию.

Одним из методов создания полимерных композиционных материалов, которые бы выдерживали высокие температуры, были экологически чистыми и имели бы высокие физико-механические характеристики, является метод совместной полимеризации органических олигомеров с неорганическими [1]. Используя неорганические олигомеры разного химического состава, изменяя соотношение органической и неорганической составляющих, можно варьировать свойства конечных полимеров в широких пределах, в частности, повышать термостабильность, огнестойкость, прочность органической матрицы и улучшить адгезионные, деформационные свойства неорганической.

Проведенные ранее [2] исследования по формированию органосиликатных систем на основе изоцианатов и водных растворов силикатов позволили получить химически-, атмосферно-, радиационностойкие композиты [3].

Структура силикатов и фосфатов имеет много общего, но эти системы проявляют и целый ряд различий [4]. Для регулирования свойств силикатов и фосфатов используют метод их взаимной модификации [4]. Полученные результаты на системах силикаты—изоцианаты были взяты за основу для работы с полифосфатными системами.

В представленной работе приведены условия синтеза неорганических Si, P, Al-содержащих олигомеров (алюмофосфатов — АФ, силикополифосфата натрия — СФ, силикоалюмофосфата натрия — САФ) и результаты исследований взаимодействия водных растворов этих олигомеров с изоцианатами разного строения.

Цель работы состояла в разработке органо-неорганических полимеров (ОНП) на основе изоцианатов и Si, P, Al-содержащих соединений неорганической природы, исследование их свойств. Объектами исследования были водные растворы неорганических Si, P, Al-содержащих олигомеров — силикат натрия (СН), АФ, СФ, САФ и органонеорганические полимеры на основе неорганических олигомеров и изоцианатсодержащих соединений, полученных при разных соотношениях исходных компонентов. В качестве изоцианатов использовали полиизоцианат на основе дифенилметандиизоцианата (ПИЦ) и макродиизоцианат (МДИ) на основе полиоксипропиленгликоля (ОППГ) с ММ-1052 и толуилنديизоцианата (ТДИ, смесь изомеров 2,4 — 65 % и 2,6 — 35 %). МДИ содержал 7 ± 0.5 % NCO-групп. В состав ПИЦ входило 48 % дифенилметандиизоцианата и 52 % полиизоцианатов с $M=1070-1100$. Плотность ПИЦ была 1.2405 г/см^3 при 20°C , массовая доля изоцианатных групп — 31 %. ИК-спектры всех продуктов снимали на спектрофотометре Spesord-M-80 в области $400-4000 \text{ см}^{-1}$ при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Образцы готовили в виде таблеток с KBr или пленок между NaCl стеклами.

Динамическую вязкость синтезированных водных растворов неорганических олигомеров измеряли на ротационном вискозиметре Реотест RV-2 согласно ГОСТ 25276-82 (СТ СЭВ 1199-81) цилиндрическим методом при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

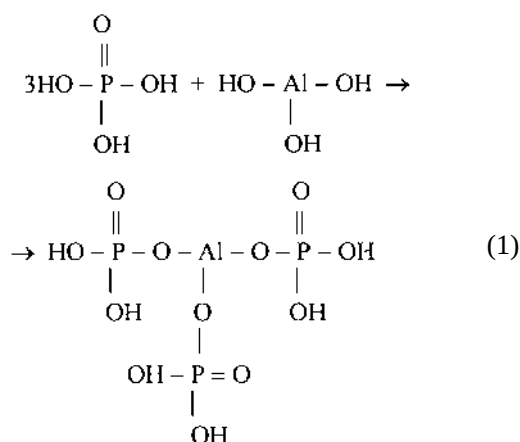
Широкоуголовые рентгенографические исследования проводились методом прохождения пучка на дифрактометре Дрон-2,0. Использо-

вали излучение медного анода, которое фильтровалось при помощи никелевой фольги. При этом применялся источник высокого напряжения Ирис-7 в режиме: напряжение 40 кВ, ток 40 мА. Интенсивность рассеивания рентгеновского излучения измеряли сцинтилляционным детектором в режиме автоматического шагового сканирования с интервалом 0.2° в диапазоне углов рассеивания от 3 до 35° .

Прочность и относительное удлинение при разрыве исследовали согласно ГОСТ 11262-80 (ASTM D 638-86). Испытание лопаток проводили на разрывной машине Nesket со скоростью 36 мм/мин.

Синтез АФ проводили, растворяя гидроксид алюминия в 85%-й ортофосфорной кислоте при температуре $60\text{--}85^\circ\text{C}$. СФ синтезировали модификацией силиката натрия гексаметафосфатом натрия при температуре $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$. САФ получали в две стадии: вначале — алюмофосфат натрия при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, а затем его модифицировали силикатом натрия.

Образование алюмофосфатов можно представить схемой:



Согласно реакции (1) были синтезированы алюмофосфаты разного кислотного модуля m (m — мольное соотношение $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$), а именно: 1.8, 2.5, 3.0, 4.0. Установлено, что растворы АФ — кислые, $\text{pH} < 2$. Обнаружено, что все растворы АФ имеют высокую вязкость, обусловленную, скорее всего, образованием полимерной структуры со сложной системой водородных связей [4]. Строение алюмофосфатов изучали методом ИК-спектроскопии. Для ИК-спектров АФ (рис. 1) характерные полосы сохраняются во всех спектрах, но их интенсивность и соотношение меняются. Интенсивность полосы 984 см^{-1} , которая характеризует погло-

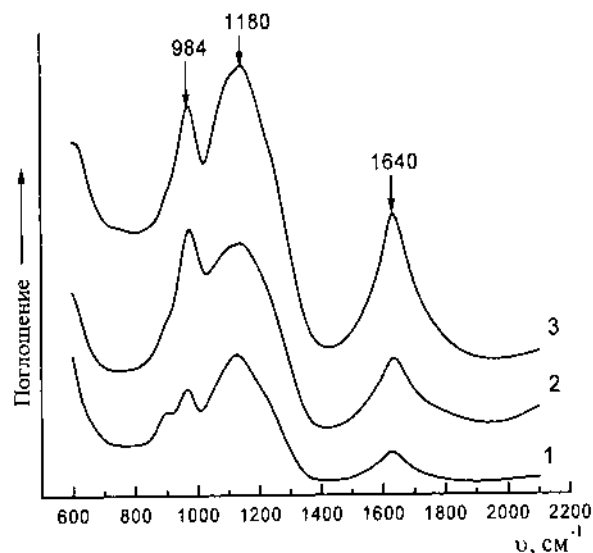
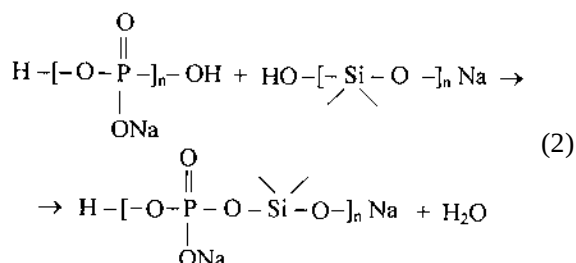


Рис. 1. ИК-спектры водных растворов алюмофосфатов разного кислотного модуля: 1 — 1.8; 2 — 2.5; 3 — 4.

щение групп $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ [5—7] возрастает с ростом кислотности m (спектр 3, рис. 1). В области 1640 см^{-1} проявляется полоса деформационных колебаний OH -групп воды. Наиболее сложная область $1350\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, где поглощают PO_4 -группы, а именно: область $1250\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ относят к поглощению $\text{P}=\text{O}$ группы, связанной водородными связями; $1350\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ — к поглощению $\text{P}=\text{O}$ группы, свободной от водородных связей; область $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ — к поглощению групп PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- [5].

При сушке АФ (при температуре не выше 100°C) часть свободной воды упаривается, изменяется характер водородных связей, что проявляется на ИК-спектрах (спектр не приведен). В области $3800\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются изменения в спектре — возрастает интенсивность этих полос, то есть более четко прописывается полоса $\text{P}-\text{OH}$, для АФ с $m=1.8$ возрастает полуширина полосы 3400 см^{-1} и ее интенсивность. Это свидетельствует о наличии в системе более широкого конформационного набора OH -групп с различными межмолекулярными взаимодействиями (водородные связи и ион-дипольное взаимодействие). На спектрах высушенных АФ появляются новые полосы $860, 934\text{ см}^{-1}$, которые согласно [7, 8] можно отнести к поглощению групп $\text{Al}-\text{O}$ и $\text{Al}-\text{O}-\text{P}$. Особенно четко эти полосы прописываются для АФ с $m=1.8$. Таким образом, реакционноспособными группами в АФ по отношению к изоцианатным могут выступать OH -группы и вода (свободная и связанная).

Синтез СФ проводили, смешивая водный раствор гексаметафосфата натрия с силикатом натрия. Структурирование силиката натрия фосфатным олигомером происходит вследствие протекания реакции:



Реакция (2) ведет к увеличению вязкости реакционной системы вследствие увеличения молекулярного веса, что нашло свое подтверждение при проведении реологических исследований. Анализ ИК-спектров СН, гексаметафосфата натрия и СФ, приведенных на рис. 2, показал, что в спектре 3 в сравнении со спектром 1 прописываются новые полосы — 860, 770, 730, 540 см^{-1} — это симметричные и асимметричные колебания полимерных цепей со связями P—O—P [9]. В области 1100—940 см^{-1} (колебания групп P—O—P, Si—O—Si, P—O—Si [9]) спектр 3 также отличается от спектров 1 и 2. В спектре 3 умень-

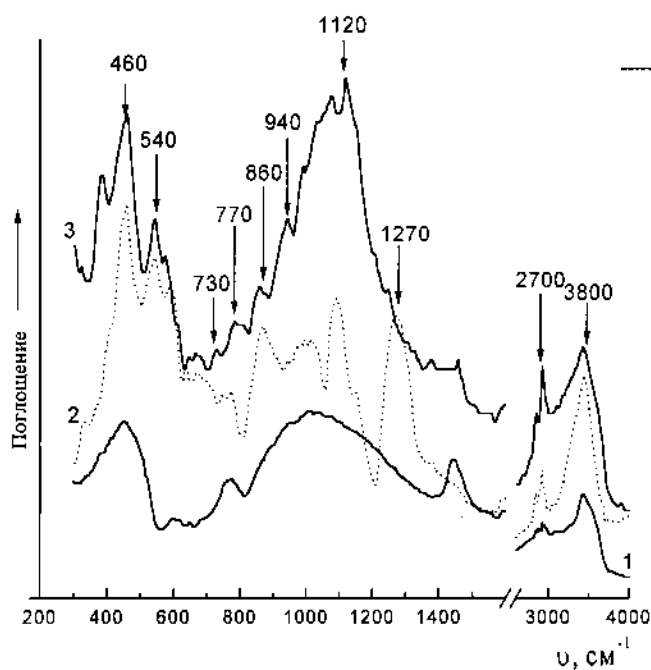
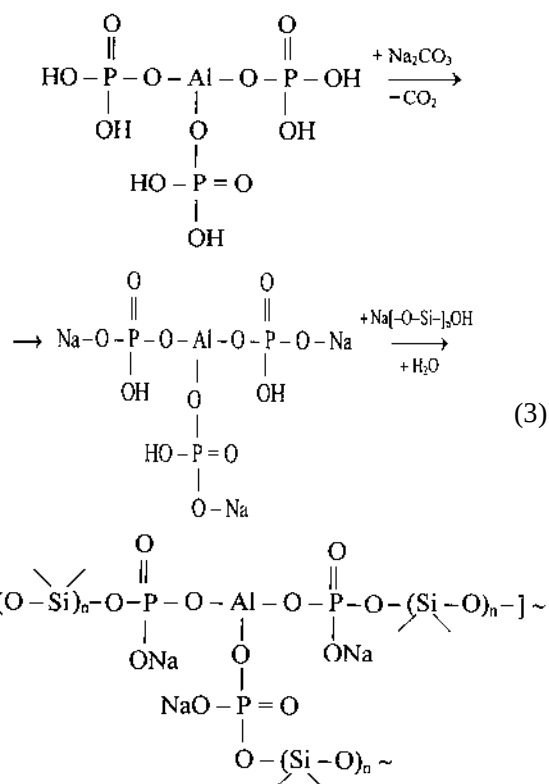


Рис. 2. ИК-спектры силикополифосфата натрия (3) и исходных соединений: 1 — СН; 2 — гексаметафосфата натрия.

шается интенсивность в области колебаний групп P—OH и Si—OH (3800—2700 см^{-1}) в сравнении со спектром 2. Все эти изменения свидетельствуют о том, что при смешении гексаметафосфата натрия с СН в системе проходит реакция по P—OH и Si—OH группам с образованием связей P—O—Si [9].

Синтез САФ проводили путем понижения кислотности алюмофосфата (рН 1) силикатом натрия (рН 13). Получение САФ можно представить схемой:

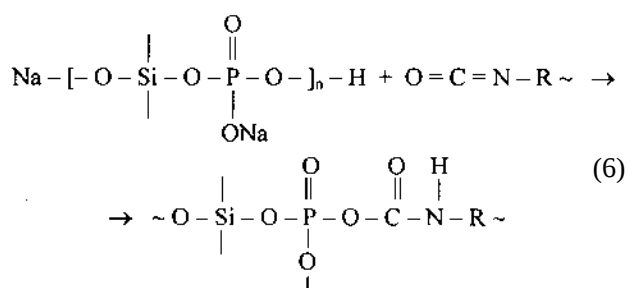
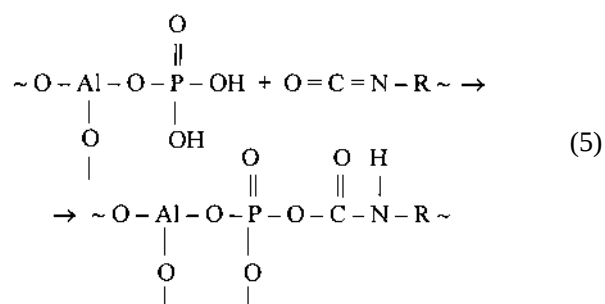
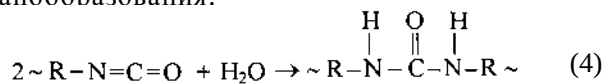


Проведенные нами реологические исследования растворов СН, АФ, СФ и САФ показали, что все они являются ньютоновскими жидкостями. Логарифмическая зависимость вязкости от градиента скорости представляет собой прямые линии. Это служит подтверждением предположения, что все растворы можно отнести к олигомерным системам.

Итак, синтезированные Si, P, Al-содержащие соединения являются неорганическими олигомерами и могут взаимодействовать с изоцианатами благодаря наличию в них OH-групп и воды (свободной и связанной).

При изучении взаимодействий АФ, СФ, САФ с изоцианатами методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии было установлено, что основ-

ными реакциями являются мочевино- и уретанообразования:



Анализ органо-неорганических полимеров, синтезированных при разных соотношениях органической (ПИЦ, МДИ) и неорганической (АФ, СФ, САФ) составляющих, проводили методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 для примера представлен ИК-спектр продукта взаимодействия СФ с ПИЦ. Анализируя спектр, можно заклю-

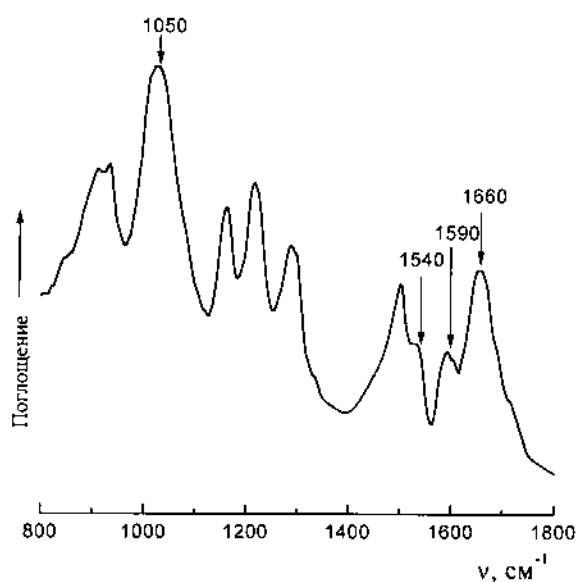


Рис. 3. ИК-спектр продукта реакции силикополифосфата с полиизоцианатом.

чить, что полосы при 1540, 1590, 1660 см^{-1} соответствуют колебаниям мочевиновых групп, которые находятся в разных конформационных состояниях [10]. Новая полоса (в сравнении с исходными компонентами) при 1050 см^{-1} , интенсивность которой зависит от соотношения компонентов (СФ, АФ, САФ и ПИЦ) в системе, характеризует колебания связей $P-O-C$, которые образуются соответственно реакциям (5) и (6) [9]. При изучении взаимодействий АФ, СФ, САФ с макродиизоцианатами были обнаружены аналогичные превращения в сравнении с системами на основе ПИЦ.

Таким образом, при взаимодействии алюмофосфатов, силикополифосфата и силикоалюмофосфата натрия с изоцианатами образуются полимочевина и уретаналюмофосфаты, уретансиликополифосфаты, уретансиликоалюмофосфаты со связями $Al-O-P$, $Si-O-P$ и $P-O-C$.

Для изучения структуры органо-неорганических полимеров использовали метод широкоуголовой рентгенографии. На рис. 4 представлены рентгенограммы исходных соединений, а также ОНП на их основе. Кривая рассеивания силиката натрия (кривая 1) представляет собой дифрактограмму, которая характерна для слабокристаллических соединений. Картина рентгеновского рассеивания силикополифосфата натрия (кривая 2) характеризуется наличием большего числа кристаллических рефлексов по сравнению с СН. Наиболее интенсивные рефлексы относятся к отображениям при 20° , 36° , 37° и 38.6° . Как видно из рисунка, композит с минимальным содержанием МДИ (кривая 4) характеризуется дифрактограммой аморфного типа, на которой отсутствуют какие-либо кристаллические рефлексы. При увеличении содержания органической составляющей (кривая 3) появляются кристаллические рефлексы, которые отсутствуют на рентгенограмме исходного неорганического компонента. Все изложенное выше позволяет заключить, что в ОНП при определенном соотношении СФ:МДИ формируется полностью аморфная структура, которая характерна для многокомпонентных полимерных систем с "жидкостным" типом упорядоченности. В присутствии МДИ неорганическая составляющая теряет кристаллическое строение, что подтверждает данные ИК-спектров о ее химическом связывании. Увеличение количества МДИ сопровождается переходом системы в гетерогенное состояние.

Различный химический состав органо-неор-

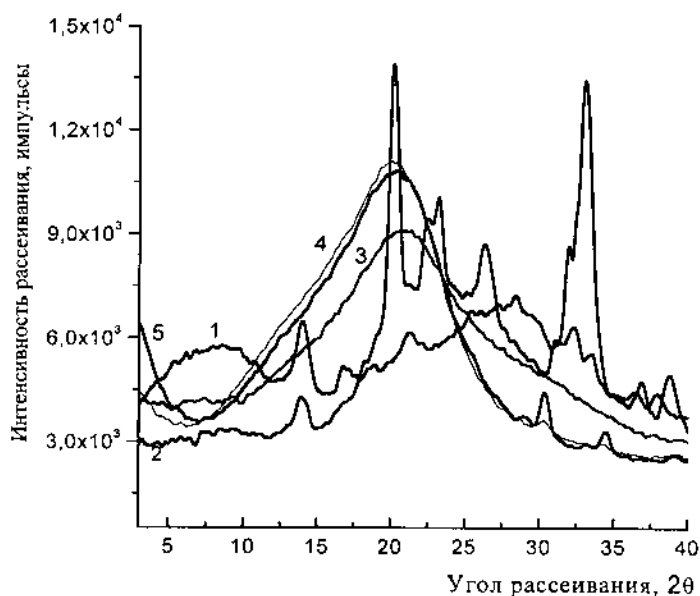


Рис. 4. Кривые широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей исходных соединений и ОНП на их основе: 1 — СН; 2 — СФ; 3 — СФ+МДИ=2:3; 4 — СФ+МДИ=1:4; 5 — СН+МДИ=1:4.

ганических композиций (ОНК) проявляется на их физико-химических свойствах. Так, замена СН силикополифосфатом, силикоалюмофосфатом натрия в реакциях с МДИ позволила получить композиции с улучшенными физико-механическими показателями, которые приведены в таблице. Как видно из таблицы, всем системам присущи невысокие значения прочности, но высокие показатели относительного удлинения,

Предел прочности ($\sigma_{\text{раз}}$) и относительное удлинение ($\Delta l_{\text{раз}}$) при разрыве образцов ОНК разного состава

Состав композиции	$\sigma_{\text{раз}}^{14\text{сут}}$, МПа	$\Delta l_{\text{раз}}^{14\text{сут}}$, %
100 % МДИ	1.1 ± 0.1	286 ± 10
20 % СФ + 80 % МДИ	1.2 ± 0.1	395 ± 10
40 % СФ + 60 % МДИ	1.6 ± 0.1	605 ± 10
50 % СФ + 50 % МДИ	1.7 ± 0.1	840 ± 10
60 % СФ + 40 % МДИ	1.2 ± 0.1	980 ± 10
20 % САФ + 80 % МДИ	0.4 ± 0.1	240 ± 10
40 % САФ + 60 % МДИ	2.0 ± 0.1	680 ± 10
60 % САФ + 40 % МДИ	1.5 ± 0.1	860 ± 10
20 % СН + 80 % МДИ	1.2 ± 0.1	598 ± 10
40 % СН + 60 % МДИ	0.9 ± 0.1	604 ± 10

которые характерны для органических полимеров. Увеличение содержания САФ, СФ до 60 % привело к возрастанию относительного удлинения до 860, 980 %, в то время как прочность образцов увеличилась только на 40 %. Такой результат достаточно необычен, если учесть, что неорганической составляющей в образце — 60 %. Феномен такой высокой деформативности в системах можно объяснить разворачиванием глобулярных образований, которые были обнаружены раньше в органосиликатных системах [11]. Такие значения физико-механических показателей могут быть следствием формирования сложной пространственной структуры, которая представляет собой гибридную полимерную сетку с мочевиными и Si, P, Al-содержащими уретановыми связями.

Таким образом, взаимодействие водных растворов неорганических Si, P, Al-содержащих олигомеров с изоцианатами сопровождается образованием полимочевины и уретаналюмофосфатов, уретансиликополифосфатов, уретансиликоалюмофосфатов со связями Si—O—C, P—O—C. Рентгенографические исследования показали, что при определенных соотношениях органической и неорганической составляющих в системе неорганическая составляющая теряет кристаллическое строение.

Полученные на основе таких органо-неорганических систем материалы (пены и монолитные композиты) — негорючие или способны к самозатуханию.

РЕЗЮМЕ. Приведені методики синтезу неорганічних кремній-, фосфор-, алюмінійвмісних олігомерів — алюмофосфатів, силікополіфосфату та силікоалюмофосфату натрію. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що при взаємодії таких олігомерів з ізоціанатами основними продуктами реакції є полісечовина, уретаналюмофосфати, уретансилікополіфосфати, уретансилікоалюмофосфати. Одержані матеріали на основі кремній-, фосфор-, алюмінійвмісних поліуретанів — негорючі або здатні до самогасіння.

SYMMARY. In operation the techniques of synthesis inorganic silicon, phosphorus, aluminum-contained of oligomers — of alumophosphates, silicopolyphosphates, silicoalumophosphates, of a sodium are reduced. By a method the IR spectroscopy is exhibited, that at interaction of these oligomers with isocyanates main products are a polyurea,

urethanealumophosphates, urethanesilicapolyphosphates, urethane-silicoalumophosphates. The obtained materials on a basis silicon, phosphorum, aluminum-contained of polyurethanes — non-combustible or are capable to self-fading.

1. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Будзинская В.Л. // Вопросы химии и хим. технологии. -2002. № 3. -С. 80—86.
2. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // Высокомолекуляр. соединения. -1996. -38, № 5. -С. 786—791.
3. Ищенко С.С., Лебедев Е.В. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 8. -С. 116—119.
4. Ван Везер Д. Фосфор и его соединения. -М.: Химия, 1952.

5. Медведева В.М., Медведев А.А., Тананаев И.В. // Неорган. материалы. -1965. -1, № 2. -С. 211—217.
6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
7. Чистякова А.А., Сивкина В.А., Садков В.И. // Неорган. материалы. -1969. -5, № 3. -С. 536—543.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Атлас ИК-спектров фосфатов. -М.: Наука, 1985.
10. Жарков В.В., Копусов Л.И., Козлова Т.В. // Пластические массы. -1983. -№ 2. -С. 41—45.
11. Ищенко С.С., Росовицкий В.Ф., Придатко А.Б. и др. // Журн. прикл. химии. -1998. -Вып. 11. -С. 1929—1933.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 10.03.2004

УДК 541.(64+49) +539:541.572.5:543.422.27

Н.В. Козак, Н.В. Мніх, Л.Ф. Косянчук, Г.М. Нестеренко, Ю.М. Нізельський

ВПЛИВ *bic*(ЕТИЛАЦЕТОАЦЕТАТУ) МІДІ (2+) НА РУХЛИВІСТЬ ПАРАМАГНІТНОГО ЗОНДА ТЕМПО ТА ТЕРМООКИСНЮВАЛЬНУ ДЕСТРУКЦІЮ НАПІВ-ВПС НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ ТА ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Методом спінового зонда показано, що введення *bic*(етилацетоацетату) міді (2+) у напів-ВПС супроводжується зниженням енергії активації та коефіцієнта обертальної дифузії парамагнітного зонда ТЕМПО. Виявлено, що структурні зміни у напів-ВПС під дією координаційно-здатних сполук металів різної валентності по-різному впливають на термоокиснювальну деструкцію модифікованих матриць. Методом ТГА встановлено, що при введенні хелату міді у напів-ВПС уповільнюється процес деструкції матриці на початковій стадії розкладу. Зі збільшенням вмісту модифікатора інтенсивність деструкції в області до 330 °С зростає у порівнянні з безметальною матрицею.

Метод спінового зонда ефективно використовується для вивчення молекулярної динаміки і структури полімерів [1—3], а також дозволяє дослідити морфологію та/або фазове розшарування полімерних сумішей [4] та напів-взаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС) [5—7], що являють собою системи, в яких процес фазового розшарування є штучно загальмованим (утрудненим) внаслідок зшивання одного із компонентів. Ступінь незавершеності фазового розшарування значною мірою зумовлює кінцеву морфологію напів-ВПС.

Введення у полімерні суміші або ВПС на стадії їх формування активних комплексних сполук як третьої компоненти (компатибілізатора), здатних до взаємодії з функційними групами обох компонент суміші або ВПС впливає на структуру [6, 7] та термічні характеристики [7]

полімерної матриці, що формується. При вивченні динаміки обертання парамагнітного зонда (ПМЗ) ТЕМПО у напів-ВПС, що складається з несумісних компонентів — сітчастого поліуретану і лінійного поліметилметакрилату складу 50/50 — у присутності етилацетоацетату двовалентної міді було показано [6], що зникає перехід на температурній залежності часу кореляції обертання ТЕМПО. Цей факт трактувався як свідчення поліпшення сумісності компонентів напів-ВПС за рахунок утворення в системі різнолігандних макрокомплексів між хелатом міді і компонентами полімерної системи. Погіршення мікрофазового розшарування ПУ та ПММА спостерігали також при введенні хелатів тривалентних металів $\text{Me}(\text{diket})_3$, що було підтверджено методами ЕПР та ТГА [7].

Метою даної роботи є дослідження впливу

© Н.В. Козак, Н.В. Мніх, Л.Ф. Косянчук, Г.М. Нестеренко, Ю.М. Нізельський, 2005

координаційноздатної сполуки міді на структурні зміни за даними парамагнітного зонда та термоокиснювальну деструкцію напів-ВПС на основі поліуретану (ПУ) та поліметилметакрилату (ПММА). Оскільки оберտальна рухливість зонда залежить від температури і структурних особливостей полімерної матриці, в роботі були визначені енергія активації обертання зонда (ТЕМПО) та коефіцієнт обертальної дифузії для напів-ВПС при зміні кількості введенного в композицію хелату металу.

Об'єктами дослідження були: напів-ВПС, що складаються з поліуретанової (ПУ) сітки на основі толуйлендіізоціанату (ТДІ) та оліготетраметиленгліколю (ОТМГ-1000), зшитої триметилпропаном (ТМП), та поліметилметакрилату (ПММА) у співвідношенні 1:1, із різним вмістом етилацетоацетату міді $\text{Cu}(\text{eacac})_2$; ПУ сітки на основі ТДІ-ОТМГ-ТМП, синтезовані у присутності та відсутності $\text{Cu}(\text{eacac})_2$; ПММА, отриманий радикальною полімеризацією ММА.

Напів-ВПС одержували методом одночасного формування сітчастого ПУ і лінійного ПММА. ПУ готували зшиванням за допомогою ТМП макродіізоціанату на основі ОТМГ-1000 та ТДІ у співвідношенні 1:2. У реакційну суміш вводили ММА з розчиненням у ньому $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрилом.

Як суміщаючу добавку на стадії формування композиції вводили концентрований розчин у ДМФА етилацетоацетату міді $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ у кількості 2, 3 і 5 % ваг. Тверднення композицій проводили у формі, що являла собою дві паралельно розташовані скляні пластини, захищені лавсановими плівками і силіконовими прокладками, при 60 °С протягом 36 год з наступним вакуумуванням слідів непрореагованого ММА та висушуванням одержаних плівок до постійної ваги.

Одержані полімери досліджували методом ЕПР з використанням парамагнітного нітроксильного зонда (ПМЗ) ТЕМПО. ПМЗ у досліджувані плівки вводили методом дифузії [8]: зразки плівок знаходилися у насиченій парі ТЕМПО при 35 °С протягом 2 діб. Після цього зразки витримували при 20 °С впродовж доби. Зразки зберігали у закритих ампулах.

Спектри ЕПР записували в термостатованому резонаторі трьохсантиметрового радіоспектрометра РЕ-1306 в інтервалі температур 20—150 °С. Резонансну частоту вимірювали за допомогою частотоміра ЧЗ-54 з перетворювачем частоти ЯЗЧ-87. Калібровочними зразками були

дифенілпікрилгідразил (ДФПГ) з $g=2.0036$ та йони двовалентного мангану в матриці MgO з $g=2.0015$. Досліджувані зразки нагрівали ступенево, їх витримували при заданій температурі протягом 15 хв, після чого записували спектр.

Час кореляції (τ) обертання ТЕМПО в області швидких рухів ($10^{-11} < \tau < 10^{-9}$ с) в досліджуваних матрицях при використанні стандартних головних значень g - та A -тензорів розраховували за формулою [9]:

$$\tau = 6.65 \Delta H_{+1} \left(\sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right) 10^{-10}, \quad (1)$$

ΔH_{+1} — ширина компоненти спектра ЕПР зонда у слабкому полі, I_{+1} , I_{-1} — інтенсивності компонент спектра зонда у слабкому і сильному полях відповідно.

Для характеристики молекулярної рухливості зонда у напів-ВПС, модифікованих етилацетоацетатом двовалентної міді, розраховані коефіцієнти обертальної дифузії $D_{\text{оберт}}$ за формулою: $D_{\text{оберт}} = 1/6\tau$ [13] (точність розрахунків сягає 10 %), а також енергії активації обертального руху радикала E_a , виходячи з ареніусівської залежності: $D = D_0 \exp(-E_a/RT)$.

Для розрахунків E_a використано залежність $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$.

Динамічний ТГА аналіз виконувався з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D system F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур від 20 до 600 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість піднімання температури складала 10 град/хв. Вага зразків дорівнювала 40 мг. Зразки попередньо подрібнювали в умовах, що обмежують механодеструкцію.

Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференційних 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).

Залежності $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$ для вихідних компонентів та напів-ВПС, що містять різні кількості $\text{Cu}(\text{eacac})_2$, наведені на рис. 1.

Для всіх вивчених систем з добавками етилацетоацетату міді $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ залежність $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$ (рис. 1) має лінійний характер на відміну від залежності для напів-ВПС без добавки сполуки металу (рис. 1, крива 3). Злами на залежності $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$ в температурному

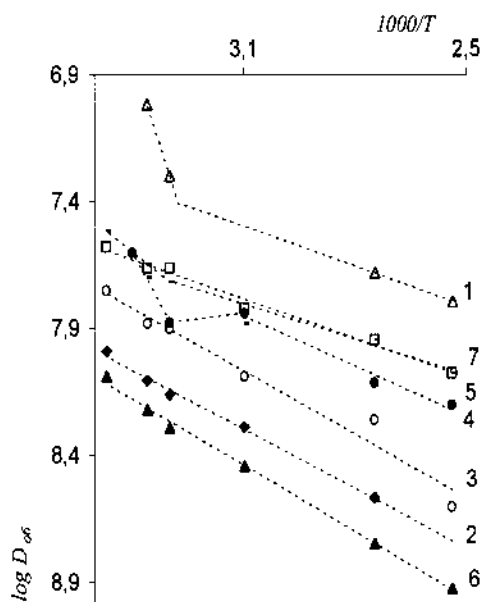


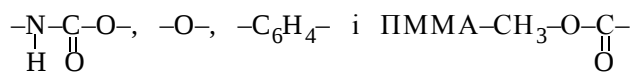
Рис. 1 Залежність $\log D_{\text{оберт}}$ від температури для різних матриць: ПММА (1); ПУ-сітка (2); ПУ з $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (2 %) (3); напів-ВПС (4); напів-ВПС з $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (2 %) (5); напів-ВПС з $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (3 %) (6); напів-ВПС з $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (5 %) (7).

інтервалі 293—323 К для немодифікованої напів-ВПС можуть бути зумовлені додатковими температурними переходами, пов'язаними з неомогенністю системи, що підтверджується результатами аналізу спектру ЕПР ТЕМПО напів-ВПС [6]. Невеликий перегин в області низьких температур 288—323 К для напів-ВПС, модифікованої 5 % $\text{Cu}(\text{eacac})_2$, може бути пов'язаний з комплексоутворенням зонда з β -дикетонатом міді [9], хоча такий процес описано для розчинів, а в нашому випадку — конденсована система.

Що стосується компонентів напів-ВПС, то для ПУ лінійність зберігається при температурі 15—90 °С, в той час як для ПММА лінійність залежності $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$ спостерігається лише при високих температурах 90—150 °С.

Лінеаризація залежності $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$ для модифікованої етилацетоацетатом міді напів-ВПС може вказувати на те, що модифіковані системи стають більш однорідними щодо умов для обертальної рухливості в них радикала — зонда. Підвищення гомогенності напів-ВПС при введенні сполуки металу може бути зумовлене утворенням у досліджених полімерних системах міжмолекулярних комплексів (асоціатів) між йоном міді, хелатними кільцями $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ і

функційними групами поліуретанової сітки:



Утворення таких комплексів лежить в основі здатності β -дикетонатів формувати сітку донорно-акцепторних зв'язків, виступаючи для поліуретанових систем координаційним зшивачем [10, 11]. Саме це може сприяти зростанню ступеня суміщення компонентів напів-ВПС на молекулярному рівні.

Для аналізу впливу присутності етилацетоацетату міді на рухливість ПМЗ ТЕМПО в матриці напів-ВПС були визначені коефіцієнт обертальної дифузії $D_{\text{оберт}}$ та активаційні параметри процесу дифузії (енергія активації обертання зонда E_a та передекспоненційний множник D_0), значення яких наведені в табл. 1.

Одержані величини E_a є характерними для обертального руху радикалів і не суперечать описаним в літературі [8].

З даних табл. 1 видно, що енергії активації обертання зонда для безметальних матриць вихідних компонентів змінюються в наступній послідовності: $E_a(\text{ПММА}) < E_a(\text{напів-ВПС}) < E_a(\text{ПУ})$. Тобто найбільш загальмованою є матриця ПММА, найбільш рухливим зонд є у ПУ, напів-ВПС займає проміжне положення. Порівнюючи значення E_a та $D_{\text{оберт}}$ для ПУ та ПУ, модифікованого 2 % $\text{Cu}(\text{eacac})_2$, можна помітити, що при введенні уже навіть 2 % сполуки металу в вихідний ПУ спостерігається зменшення рухливості зонда, на що вказує зниження $D_{\text{оберт}}$ на всьому температурному інтервалі та підвищення E_a . Це може бути викликано комплексоутворенням між хелатом міді та уретановими групами [10, 11]. Зниження E_a відбувається також при введенні 2 та 5 % ваг. етилацетоацетату міді в напів-ВПС, що може бути зумовлене зростанням ступеня структурування матриці напів-ВПС зі збільшенням кількості модифікатора, здатного вступати в комплексоутворення з обома компонентами напів-ВПС. Цікавим є те, що введення 3 % етилацетоацетату міді супроводжується суттєвим збільшенням E_a обертального руху ПМЗ та $D_{\text{оберт}}$ значення яких в цьому випадку навіть дещо перевищують відповідні значення для матриці безметального ПУ. Одержані результати узгоджуються з результатами аналізу температурних залежностей часу кореляції $\tau(T)$ модифікованих етилацетоацетатом міді напів-ВПС [6].

Для оцінки впливу введення координацій-

Т а б л и ц я 1

Величини $D_{\text{оберт}}$, енергії активації E_a , передекспоненційного множника D_0 радикала ТЕМПО в різних матрицях та коефіцієнт достовірності лінеаризації (R^2) залежностей $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$

Полімерна система	$D_{\text{оберт}} \cdot 10^7, \text{ c}^{-1}$ при $T, ^\circ\text{C}$									E_a , кДж/моль у температурному інтервалі (T_1-T_2)	$D_0 \cdot 10^9, \text{ c}^{-1}$	R^2
	15	18	20	25	30	50	90	120	150			
ПУ сітка	9.8			12.8	14.5	19.6	37.0	83.3		14.86 (18–90)	49.8	0.99
ПУ з $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (2 %)	5.6			7.67	8.01	12.2	18.2	39.7		15.88 (15–120)	44.68	0.97
Напів-ВПС		4			7.5	6.9	13.0	15.9		12.6 (50–120)	7.64	0.98
Напів-ВПС з $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (2 %)	3.8			4.6	4.6	6.6	8.8	11.9		9.86 (15–120)	2.40	0.99
Напів-ВПС з $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (3 %)	12.3			16.6	19.6	27.7	55.5	83.3		16.64 (15–120)	136.5	1
Напів-ВПС з $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (5 %)	3.3			5.0	5.2	7.6	8.8	11.9		8.83 (30–120)	1.72	0.99
ПММА			1.0		1.98		4.75	6.17	6.9	7.90 (30–150)	0.67	0.97

ноздатного модифікатора на термічну деструкцію напів-ВПС на основі поліуретану та поліметилметакрилату проведений аналіз термоокиснювальної деструкції напів-ВПС, модифікованої етилацетоацетатом двовалентної міді $\text{Cu}(\text{eacac})_2$.

Оцінені за кривими ДТГ втрата ваги на момент досягнення максимальної швидкості розкладу на стадії та відповідна їй температура наведені в табл. 2.

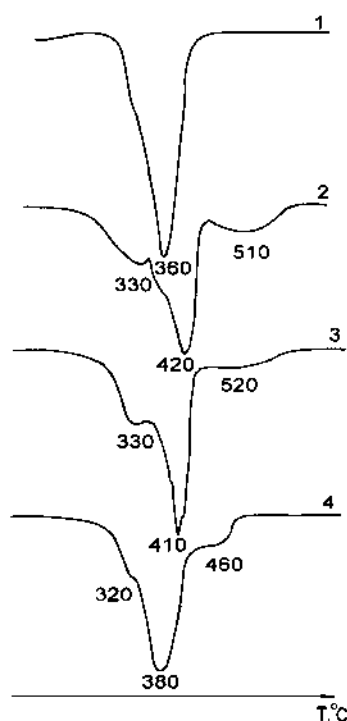


Рис. 2. Криві ДТГ зразків: ПММА (1); ПУ (2); напів-ВПС (3); напів-ВПС з 5 % $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (4).

На рис. 2 представлені криві ДТГ напів-ВПС, компонентів немодифікованої напів-ВПС та напів-ВПС з 5 %-м вмістом етилацетоацетату міді.

ТГА криві ізольованих компонентів системи (рис. 2) вказують на близькі значення температурних інтервалів та інтенсивностей розкладу ПУ (330) та ПММА (280 і 360) в області температур від 250 до 350 $^\circ\text{C}$. Помітним є те, що введення етилацетоацетату міді в напів-ВПС супроводжується зниженням температури максимальної швидкості розкладу на всіх стадіях (табл. 2). Причому, зниження температури максимального розкладу на II стадії при одночасному незначному зміщенні I стадії розкладу в бік нижчих температур приводить до часткового перекривання I та II стадій розкладу (рис. 2). Цікаво відмітити, що модифікування напів-ВПС хелатами тривалентних металів $\text{Me}(\text{diket})_3$, навпаки, супроводжується покращенням розділення I та II стадій розкладу на кривих ДТГ (рис. 3) за рахунок появи області рівномірної втрати ваги в результаті зниження температури максимального розкладу на I стадії при одночасному зміщенні II стадії розкладу в бік вищих температур [7].

З даних табл. 2 видно, що введення $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ у напів-ВПС супроводжується зниженням втрати ваги на I (область температур 330 $^\circ\text{C}$) та III (область температур 500 $^\circ\text{C}$) стадіях розкладу та підвищенням втрати ваги на II стадії розкладу в області 410 $^\circ\text{C}$ порівняно з немодифікованою напів-ВПС. Причому втрата ваги на I стадії розкладу модифікованих напів-ВПС зростає при збільшенні вмісту сполуки металу від

Т а б л и ц я 2

Термічні характеристики досліджуваних систем

Система	I стадія		II стадія		III стадія		Коксовий залишок, %
	Втрата ваги, %	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	Втрата ваги, %	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	Втрата ваги, %	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	
ПУ	22.0	330	72.0	420	91.0	510	2.5
ПММА	10.0	280	52.0	360	—	—	0
Напів-ВПС	25.0	330	43.8	410	28.0	500	4.0
Напів-ВПС з 2 % $\text{Cu}(\text{eacac})_2$	18.7	325	52.5	410	22.5	470	3.8
Напів-ВПС з 3 % $\text{Cu}(\text{eacac})_2$	20.0	325	48.75	400	24.4	460	0
Напів-ВПС з 5 % $\text{Cu}(\text{eacac})_2$	21.25	320	51.25	380	18.75	460	5

2 до 5 % ваг. Тобто введення хелату міді у напів-ВПС уповільнює процес деструкції вихідної матриці на початковій стадії розкладу в області 330°C , хоча інтенсивність деструкції на цій стадії зростає зі збільшенням вмісту модифікатора.

Слід відмітити відмінну поведінку напів-ВПС з 3 %-м вмістом $\text{Cu}(\text{eacac})_2$. Для цієї системи спостерігається незначне підвищення втрати ваги на II стадії розкладу при значному зростанні втрати ваги на цій стадії для напів-ВПС, модифікованих 2 та 5 % ваг. $\text{Cu}(\text{eacac})_2$, а також спостерігаємо дещо вищі втрати ваги на III стадії розкладу при загальній тенденції до змен-

шення втрати ваги на цій стадії для систем з 2 та 5 % ваг. вмістом $\text{Cu}(\text{eacac})_2$. Відмінність в поведінці напів-ВПС, модифікованої 3 % ваг. етилацетоацетату міді, спостерігалась і при дослідженні температурної залежності обертальної дифузії парамагнітного зонда ТЕМПО методом ЕПР. Хоча на відміну від модифікації напів-ВПС хелатами тривалентних металів, при якій чітко простежувалась кореляція результатів методів ЕПР та ТГА [7] у випадку модифікування напів-ВПС етилацетоацетатом двовалентної міді, подібність змін, що спостерігаються в процесі термоокиснювальної деструкції модифікованої напів-ВПС, та змін температурної залежності обертальної дифузії парамагнітного зонда ТЕМПО незначна.

Одержані результати дослідження методами ЕПР та ТГА впливу модифікування напів-ВПС етилацетоацетатом міді на такі різні характеристики системи, як термоокиснювальна деструкція та обертальна дифузія нітроксильного зонду ще раз підтверджують, що ці характеристики є чутливими до морфології системи [5, 7, 12, 13].

Мікрофазове розшарування ПУ та ПММА в безметалевий напів-ВПС є штучно загальмованим. Присутність координаційного модифікатора, завдяки утворенню додаткової координаційної сітки, ще більше утруднює процес мікрофазового розшарування ПУ та ПММА в безметалевий напів-ВПС, який є уже частково загальмованим внаслідок зшивання одного із компонентів, і суттєво впливає на ступінь його незавершеності. Завдяки здатності етилацетоацетату міді утворювати комплекси з обома компонентами напів-ВПС межа розподілу фаз збагачується структурами типу різнолігандних макрокомплексів. Слід зауважити, що структура ут-

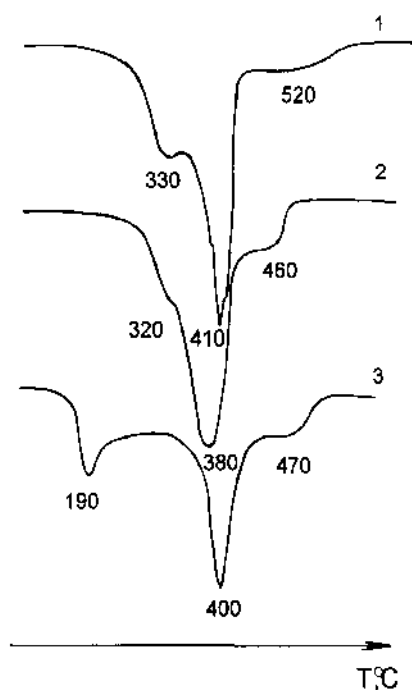


Рис. 3. Криві ДТГ зразків: напів-ВПС (1); напів-ВПС з 5 % $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (2); напів-ВПС з 5 % $\text{Co}(\text{acac})_3$ (3).

ворюваних макрокомплексів залежить від координаційної здатності сполуки металу і буде різною у випадку дво- або тривалентних металів, що було зафіксовано за допомогою ТГА. Крім того, зміна розподілу вільного об'єму в матриці напів-ВПС завдяки зміні ступеня незавершеності мікрофазового розшарування підтверджується даними ЕПР.

РЕЗЮМЕ. Методом спиновго зонда показано, що введення *бис*(етилацетоацетата) міді (2+) в полу-ВПС супроводжується зниженням енергії активації і коефіцієнта вращательной диффузии парамагнитного зонда ТЕМПО. Найдено, что структурные изменения в полу-ВПС под воздействием координационно-способных соединений металлов разной валентности по-разному влияют на термоокислительную деградацию модифицированных матриц. Методом ТГА установлено, что при введении хелата меди в полу-ВПС замедляется процесс деградации матрицы на начальной стадии разложения. С увеличением содержания модификатора интенсивность деградации в области до 330 °C возрастает по сравнению с безметалльной матрицей.

SUMMARY. Using EPR-spectroscopy it was shown that an introduction of the copper ethylacetoacetate in semi-IPN matrix is accompanied with a decrease of the energy activation the rotational diffusion of the paramagnetic probe TEMPO. It was found that an influence of a metal coordination compound on the thermoxidative destruction and structural changes of a modified matrix depends on metal ion valency. Using thermogravimetry it was shown that in the presence of copper chelate in

semi-IPN the destruction process on the first stage becomes slower. Increasing of the modifier amount to 5 % in polymer leads to destruction intensity rise at 330 °C as compared to the metal free matrix.

1. Бучаченко А.Л., Коварский А.Л., Вассерман А.М. // Успехи химии и физикохимии полимеров. -М.: Химия, 1973. -С. 31—63.
2. Козак Н.В., Липатов Ю.С., Нізельський Ю.М. та ін. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -**36**, № 2. -С. 90—94.
3. Сафонов Г.П., Ольхов Ю.А. Энтелис С.Г. // Высокомолекуляр. соединения. -1975. -**XVII**, № 2. -С. 343—351.
4. Feng Yi, Schmidt A., Weiss R.A. // Macromolecules. -1996. -**29**, № 11. -P. 3909—3917.
5. Harwey R.D., Schlick S. // Polymer. -1989. -**30**. -P. 11—19.
6. Козак Н.В., Насвіт Я.О., Нізельський Ю.М. // Фізика конденсованих високомолекуляр. систем. -2000. -№ 8. -С. 46—48.
7. Нізельський Ю.М., Козак Н.В., Нестеренко Г.М. // Наук. вісн. Миколаївського держ. ун-ту. -2003. -Вип. 6. -С. 11—14.
8. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. -М.: Наука, 1986.
9. Нізельський Ю.Н. Каталитические свойства β-дикетонатов металлов. -Киев: Наук. думка, 1983.
10. Нізельський Ю.Н. Дисс. ... докт. хим. наук. -Киев: ИХВС АН УССР, 1989.
11. Нізельський Ю.Н., Липатова Т.Э., Соболева А.П. // Теорет. и эксперим. химия. -1970. -**6**, вып. 6. -С. 845—848.
12. Veksli Z., Andreis M., Rakvin B. // Progress. Polym. Sci. -2000. -**25**, № 7. -P. 949—986.
13. Sestak J. Thermophysical properties of solids. Their measurements and theoretical thermal analysis. -Prague: Academia, 1984.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшла 28.07.2004

ПАМ'ЯТІ КОСТЯНТИНА БОРИСОВИЧА ЯЦИМИРСЬКОГО



21 червня 2005 року пішов з життя вчений із світовим ім'ям, видатний хімік, доктор хімічних наук, професор, академік НАН України, заслужений діяч науки і техніки, член-кореспондент *Academia Peloritana dei Pericolanti* (Італія), почесний член Польського хімічного товариства, доктор *Honoris causa* Вроцлавського університету, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, премії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, премії ім. Л.О. Чугаєва АН СРСР, Золотої медалі ім. Я. Гейровського Чехословацької академії наук Костянтин Борисович Яцимирський.

К.Б. Яцимирський народився 22.03 (4.04) 1916 року в селі Пологи Вінницької області. У 1934 році з відзнакою закінчив лісовий технікум і працював лісоводом протягом двох років. Саме в цей час було написано його першу творчу наукову працю — "Орехи Аман-Кутана". У 1936 році він вступив до хімічного факультету Середньоазійського державного університету в Ташкенті. В університеті під керівництвом професора М.І. Усановича він досліджує кислотно-основні взаємодії. Узагальнені у захищеній з відзнакою у червні 1941 року дипломній роботі ці дані стали основою кандидатської дисертації, що була захищена вже у серпні цього ж року.

Під час Великої Вітчизняної війни К.Б. Яцимирський служив викладачем військово-хімічної справи у Подільському піхотному училищі. Після демобілізації в 1945 році К.Б. Яцимирський займався науково-педагогічною діяльністю в Іванівському хіміко-технологічному інституті. При підтримці члена-кореспондента АН СРСР А.Ф. Капустинського виконує дослідження у галузі термохімії комплексних сполук, захищає у 1948 році докторську дисертацію, видає монографію "Термохимия комплексных соединений" і разом з учнями розробляє методи визначення констант стійкості координаційних сполук. Дослідження гомогенно-каталітичних реакцій з участю комп-

лексів дозволили К.Б. Яцимирському закласти у 50-ті роки підвалини високочутливих кінетичних методів аналізу.

У 1961 році К.Б. Яцимирський обирається членом-кореспондентом Академії наук УРСР і у 1962 році повертається на свою батьківщину — Україну, до Києва. З 1962 року він працював завідувачем відділу ІЗНХ АН УРСР. У 1963—1978 роках очолював Відділення хімії та хімічної технології АН УРСР. У 1964 році його обрано академіком АН УРСР. З 1969 по 1982 рік К.Б. Яцимирський — директор ІФХ АН УРСР. Останні роки життя він був радником дирекції ІФХ НАНУ.

К.Б. Яцимирський — видатний вчений, засновник і голова вітчизняної школи з фізико-неорганічної хімії та біонеорганічної хімії. Він автор понад 1000 наукових праць, в тому числі 24 монографій і підручників. Серед його учнів 18 докторів та 64 кандидати наук.

Багатогранна творча діяльність К.Б. Яцимирського характеризувалась виключною інтуїцією стосовно нових напрямків у хімічній науці. Вагомий внесок у сучасну координаційну хімію зробили фундаментальні роботи К.Б. Яцимирського в галузі термохімії комплексних сполук, термодинаміки та кінетики процесів комплексоутворення в розчинах та розтопах, спектроскопії та електронної будови комплексних сполук *d*- та *f*-перехідних металів, їх окисно-відновних та каталітичних властивостей, взаємного впливу координованих лігандів, у галузі синтезу та дослідження комплексів металів з новими класами лігандів, у тому числі з макроциклічними лігандами.

К.Б. Яцимирський вніс вагомий внесок у становлення координаційної хімії макроциклічних сполук, виявив нові ефекти йонів металів у коливальних хімічних реакціях, знайшов кількісні критерії та підходи до аналізу детермінованого хаосу в хімічних системах, сформулював основні принципи управління окисно-відновними властивостями комплексів металів та стабілізації незвичних ступенів окиснення перехідних металів.

Плідну наукову і науково-організаційну діяльність К.Б. Яцимирський протягом більше 40 років поєднував з педагогічною працею, він майстерно читав курси аналітичної хімії і теорії хімічного зв'язку.

Він був організатором і відповідальним редактором журналів "Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология" і "Теоретическая и экспериментальная химия".

К.Б. Яцимирський нагороджений орденами "Знак Пошани", Трудового Червоного Прапора (двічі), Жовтневої Революції, "За заслуги" III ступеня та медалями.

Світлий образ Костянтина Борисовича Яцимирського — видатного вченого, мислителя, чудової людини — назавжди залишиться у серцях всіх, хто з ним спілкувався.