

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 79
июль
2013

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- СЛЕНІЧ О.В., СОЛОПАН С.О., БІЛОУС А.Г. Синтез наночастинок NiFe_2O_4 з неводних розчинів та їх властивості 3
- ПЛУТЕНКО М.О., ЛАМПЕКА Р.Д., ФРИЦЬКИЙ І.О. Комплексоутворення нітрату міді (II) з полі-нуклеативним лігандом оксимно-гідразонового типу 8
- НЕДІЛЬКО С.А., ТИМОЩУК О.Б., ЗЕНЬКОВИЧ О.Г. Системи складу $\text{Y}(\text{Eu})_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ та $\text{Y}(\text{Eu})_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ 15
- МАЛИШЕВ В.В., КЛИМЕНКО С.В., КЛИМЕНКО В.С., РУДЕНКО В.М. Кристалічні перетворення поліборосилоксанів у процесі золь-гель синтезу 19
- ГЕТЬМАН Є.І., БОРИСОВА К.В., ЛОБОДА С.М., ІГНАТОВ О.В. Силікати лантану та неодиму зі структурою апатиту і їх тверді розчини 25
- СЛІПЕНЮК О.Т., ЛЯВИНЕЦЬ О.С., СЛІПЕНЮК Т.С. Вплив фізико-хімічної природи поверхні частинок на коагуляційно-флокуляційне структурування суспензій 30

Електрохімія

- РУДЕНКО К.П., НІКІТЕНКО В.М., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Визначення енергії реорганізації при розряді *bis*-імінодіацетатних комплексів паладію (II) 36
- КОЗІН В.Х., БЛИЗНЮК А.В., ЛИТОВЧЕНКО В.Д. Роль гідридуотворення в катодному руйнуванні електродної матриці свинцю в розчинах сірчаної кислоти 40

Органічна хімія

- АЛЕКСАНДРОВА К.В., ЛЕВІЧ С.В., ШКОДА О.С. Синтез, реакції та фізико-хімічні властивості похідних β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонової кислоти 48
- ШТЕЙНБЕРГ Л.Я., ДІБРОВА В.М., ШЕЙН С.М. Вплив концентрації аніліну на швидкість каталізованої тетрабутоксититаном реакції отримання бензанілідів 55
- РОМАНЕНКО М.І., ПАХОМОВА О.О., МАКОЇД О.Б., МИЛОВА А.О. Синтез, реакції та фізико-хімічні властивості похідних 7- β -гідроксиетил-3-метил-8-тіоксантину 61

Хімія високомолекулярних сполук

- ЛЕБЕДЕВ Є.В., ШАНДРУК М.І., ТОЛСТОВ О.Л. Полігетерокислоти як новий каталізатор полімеризації епоксидних сполук 68
- КАРПЕНКО О.С., ДЕМЧЕНКО І.Б., РОЖНОВА Р.А., ГАЛАТЕНКО Н.А., ГОМЗА Ю.П. Вивчення структури та властивостей фолатовмісних поліуретансечовин у модельному середовищі 70

Бібліотека Інституту
загальної та неорганічної
хімії Академії наук України

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ЕЛЕНИЧ А.В., СОЛОПАН С.А., БЕЛОУС А.Г. Синтез наночастиц NiFe_2O_4 из неводных растворов и их свойства	3
ПЛУТЕНКО М.О., ЛАМПЕКА Р.Д., ФРИЦКИЙ И.О. Комплексообразование нитрата меди (II) с полинуклеативным лигандом оксимно-гидразинового типа	8
НЕДИЛЬКО С.А., ТИМОЩУК О.Б., ЗЕНЬКОВИЧ Е.Г. Системы состава $\text{Y}(\text{Eu})_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и $\text{Y}(\text{Eu})_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	15
МАЛЫШЕВ В.В., КЛИМЕНКО С.В., КЛИМЕНКО В.С., РУДЕНКО В.Н. Кристаллические превращения полиборосилоксанов в процессе золь-гель синтеза	19
ГЕТЬМАН Е.И., БОРИСОВА Е.В., ЛОБОДА С.Н., ИГНАТОВ А.В. Силикаты лантана и неодима со структурой апатита и их твердые растворы	25
СЛИПЕНЮК О.Т., ЛЯВИНЕЦ А.С., СЛИПЕНЮК Т.С. Влияние физико-химической природы поверхности частиц на коагуляционно-флокуляционное структурирование суспензий	30

Электрохимия

РУДЕНКО К.П., НИКИТЕНКО В.Н., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Определение энергии реорганизации при разряде бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II)	36
КОЗИН В.Ф., БЛИЗНЮК А.В., ЛИТОВЧЕНКО В.Д. Роль гидридообразования в катодном разрушении электродной матрицы свинца в растворах серной кислоты	40

Органическая химия

АЛЕКСАНДРОВА Е.В., ЛЕВИЧ С.В., ШКОДА О.С. Синтез, реакции и физико-химические свойства производных β -(3-бензилксантинил-8)пропионовой кислоты	48
ШТЕЙНБЕРГ Л.Я., ДИБРОВА В.М., ШЕЙН С.М. Влияние концентрации анилина на скорость катализируемой тетрабутоксититаном реакции образования бензанилида	55
РОМАНЕНКО Н.И., ПАХОМОВА О.А., МАКОЕД О.Б., МЫЛОВА А.А. Синтез, реакции и физико-химические свойства производных 7- β -гидроксипропил-3-метил-8-тиоксантина	61

Химия высокомолекулярных соединений

ЛЕБЕДЕВ Е.В., ШАНДРУК М.И., ТОЛСТОВ А.Л. Полигетерокислоты как новый катализатор полимеризации эпоксидных соединений	68
КАРПЕНКО Е.С., ДЕМЧЕНКО И.Б., РОЖНОВА Р.А., ГАЛАТЕНКО Н.А., ГОМЗА Ю.П. Изучение структуры и свойств фолатсодержащих полиуретанмочевин в модельной среде	70

УДК 546.05'06/548.736.453.2:[546.742'723-31]

О.В.Єленіч, С.О.Солопан, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК NiFe_2O_4 З НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Синтезовано наночастинки сполук NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі осадженням із неводних розчинів. Методом ЯМР-спектроскопії розглянуто особливості синтезу наночастинок у розчинах діетиленгліколю. Проведено кристалографічні, мікроскопічні і магнітні дослідження та зроблено аналіз впливу термічної обробки на розміри та властивості наночастинок.

ВСТУП. Нанокристалічні частинки сполук NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі представляють інтерес завдяки своїм цінним магнітним властивостям і можуть знайти широке використання в науці і техніці [1]. При цьому для потенційного застосування вони повинні бути нанорозмірними, порядку 10–15 нм та слабоагломерованими. В той же час частинки повинні характеризуватися вузьким розподіленням за розмірами та мати високі електрофізичні властивості. При цьому відомо, що при зменшенні розмірів частинок змінюються їх характеристики і, наближаючись до деякого критичного значення діаметру, вони становляться однодоменими [2]. Зменшення розмірів нижче критичного приводить до виникнення явища суперпарамагнітної релаксації магнітного моменту. Ці характеристики проявляються у тому, що наночастинки є немагнітними при відсутності зовнішнього магнітного поля, а також не зберігають намагніченість при відведенні зовнішнього магнітного поля. Такі особливості суперпарамагнітних часток є важливими при використанні, зокрема, в медичних цілях у терапії та лікуванні онкологічних хвороб.

Пред'явлені вимоги до нанокристалів вимагають пошуку відповідних методів синтезу наночастинок із необхідними властивостями. При цьому відомо, що синтез у водних розчинах не дозволяє одержати слабоагломеровані наночастинки, які б характеризувалися вузьким розподіленням за розмірами. У водних системах важко контролювати процеси зародження та росту нанокристалів. Одним із методів одержання слабоагломерованих наночастинок може бути синтез у неводних розчинах, зокрема діетиленгліколі. Використання гліколів в якості реакційного се-

редовища є особливо вигідним при співосажденні різнорідних металів, що мають велику різницю рН значень у водних середовищах. Завдяки особливим фізико-хімічним властивостям діетиленгліколю можна впливати на процес синтезу і стабілізацію утворених наночастинок [3]. Зокрема, автори робіт [4, 5] проводили синтез наночастинок MeFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) зі структурою шпінелі в середовищі розчину діетиленгліколю з використанням в якості вихідних реагентів хлоридів металів. Відмічено, що завдяки процесам комплексоутворення при синтезі вдається одержувати слабоагломеровані наночастинки. В той же час в літературі залишаються недостатньо дослідженими умови реакцій синтезу наночастинок NiFe_2O_4 у розчинах діетиленгліколю, а також не розкрито вплив природи вихідних реагентів та підвищення температури на властивості одержаних наночастинок.

У зв'язку з цим мета даної роботи — синтез наночастинок NiFe_2O_4 із структурою шпінелі у неводному середовищі діетиленгліколю і дослідження їх властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу наночастинок сполук NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі були використанні наступні реактиви: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH 97 %, діетиленгліколь (DEG) 99 % і олеїнова кислота.

Синтез наночастинок NiFe_2O_4 проводили по методиці [4]. Реакції синтезу наночастинок сполук типу NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі досліджували методом спектроскопії ядерного магнітного резонансу (ЯМР). В зв'язку з тим, що іони Ni^{2+} є парамагнетиками, оскільки мають в електронних оболонках неспарені електрони, що ускладнює спектри ЯМР, дослідження прове-

Параметри ЯМР ^1H та ^{13}C системи $\text{DEG—Zn(NO}_3)_2\text{—NaOH}$

Система	Хімічний зсув ^1H , м.ч.				Хімічний зсув ^{13}C , м.ч.	
	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6
	(H_2O)	($-\text{OH}$)	($\text{HO}-\text{CH}_2-$)	($-\text{CH}_2-\text{O}-$)	($\text{HO}-\text{CH}_2-$)	($-\text{CH}_2-\text{O}-$)
DEG	4.42	3.71	2.95	2.82	69.00	57.82
$\text{DEG} + \text{Zn}^{2+}$	4.66	4.70	3.06	2.94	67.72	57.35
$\text{DEG} + \text{Zn}^{2+} + \text{NaOH}$	4.72	—	3.42	3.31	69.20	57.98

дені для подібної (мають подібну електронну оболонку) системи з діаманітними іонами Zn^{2+} : $\text{Zn(NO}_3)_2\text{—DEG—NaOH}$. Досліджені порошки аналізувалися із використанням рентгенівського фазового аналізу (РФА). Для визначення розмірів і морфології частинок проводили електронно-мікроскопічні дослідження на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1230. Для вивчення магнітних властивостей використовували вібраційний магнітометр. Зразки пресували в таблетки і знімали петлі гістерезису при фіксованій температурі, а також температурні залежності намагніченості у фіксованому магнітному полі. Питома потужність, яка виділяється при опроміненні нанопорошку NiFe_2O_4 електромагнітним полем, вираховувалась згідно із методикою, описаною в роботі [6].

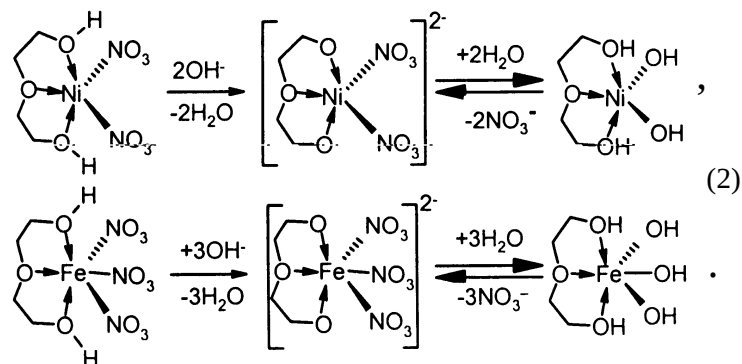
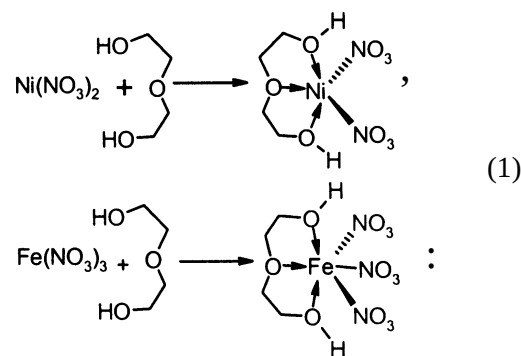
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для встановлення реального маршруту перебігу реакції синтезу наночастинок сполук NiFe_2O_4 із структурою шпінелі проводили ЯМР ^1H та ^{13}C дослідження на системі іонів із подібною електронною оболонкою, а саме на діаманітних іонах цинку. Для вимірювань вибрані зразки DEG, розчину $\text{Zn(NO}_3)_2$ в DEG, а також розчин $\text{Zn(NO}_3)_2$ в DEG, до якого введено еквівалентну кількість NaOH і такий же модельний (без Zn^{2+}) розчин NaOH в DEG для отримання двозарядженого аніона DEG. Параметри ЯМР ^1H та ^{13}C відповідних систем наведені в таблиці.

На основі аналізу літературних даних, а також проведених ЯМР досліджень складені відповідні схеми реакцій синтезу наночастинок NiFe_2O_4 . При розчиненні $\text{Ni(NO}_3)_2$ і $\text{Fe(NO}_3)_3$ в діетиленгліколі відбувається утворення комплексних сполук (схема (1)).

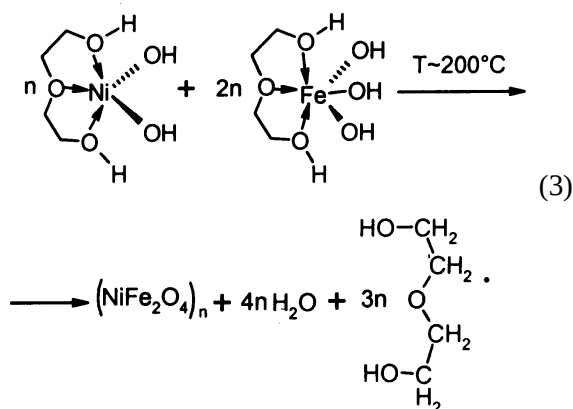
Утворення комплексних сполук ідентифікується у зміні електронного оточення атомів молекул діетиленгліколю, що проявляється зміною значень хімічних сигналів $\delta_1\text{—}\delta_6$, приведених в таблиці для системи з діаманітними іонами цинку.

Подальше введення луку в реакційне середовище приводить до формування діаніонних комплексів металів, які в присутності води перетворюються в гідроксокомплекс (схема (2)). Утворення діаніонних комплексів ідентифікується у відсутності хімічного сигналу δ_2 , який вказує на депротонування $-\text{OH}$ -груп молекул діетиленгліколю в присутності луку.

На останньому етапі при нагріванні реак-



ційної суміші до температури 200—220 °С відбувається руйнування утворених комплексних сполук і формування наночастинок NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі:



Формування наночастинок можна спостерігати візуально при помутнінні реакційної суміші з утворенням чорного колоїдного розчину.

На рис. 1 представлено РФА отриманих нанопорошків, синтезованих при 200—220 °С та прокалених при 500 °С в атмосфері аргону. Результати аналізу вказали на формування однофазних сполук із структурою шпінелі при температурі синтезу 200—220 °С. В той же час при зростанні температури до 500 °С відбувається підвищення кристалічності структури наночастинок.

На основі даних РФА, використовуючи метод Рітвельда, вираховано параметр кристалічної ґратки a , який зростає від 8.347 до 8.358 Å

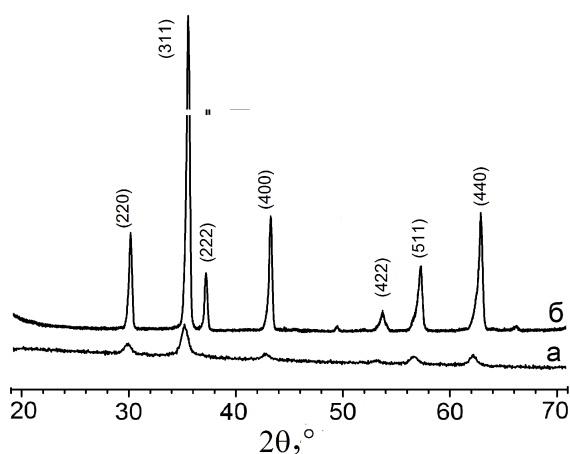


Рис. 1. Рентгенограма наночастинок NiFe_2O_4 , отриманих із розчинів діетиленгліколю при температурі 200—220 °С (а) та прокалених при 500 °С (б).

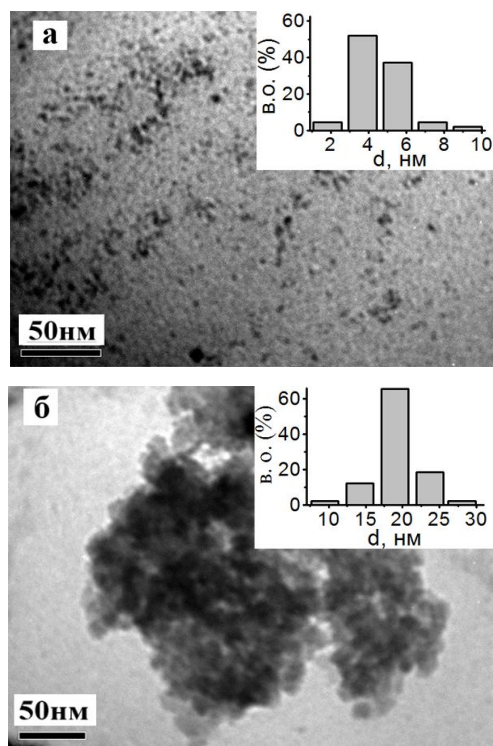


Рис. 2. Мікрофотографії наночастинок NiFe_2O_4 , синтезованих при 200—220 °С (а) та прокалених при 500 °С (б).

відповідно для синтезованих при 200—220 °С та прокалених при 500 °С нанопорошків.

На рис. 2 представлені електронно-мікроскопічні дослідження нанопорошків, отриманих при температурі синтезу 200—220 °С та прокалених при 500 °С. На мікрофотографіях спостерігаються слабоагломеровані наночастинок розмірами 3—7 та 15—25 нм відповідно для наночастинок, синтезованих при 200—220 °С та прокалених при 500 °С. З рисунку також видно, що обидва види наночастинок характеризуються вузьким розподіленням за розмірами (~90 % частинок мають розміри 3—6 та 15—25 нм).

Синтезовані в даній роботі нанопорошки NiFe_2O_4 проявляють магнітний гістерезис намагнічування (рис. 3). При цьому відомо, що якщо частинки проявляють суперпарамагнітні властивості, то їх залежність намагніченості від прикладеного поля описується функцією Ланжевена [7]:

$$M = L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \equiv n\mu \left[\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H} \right], \quad (4)$$

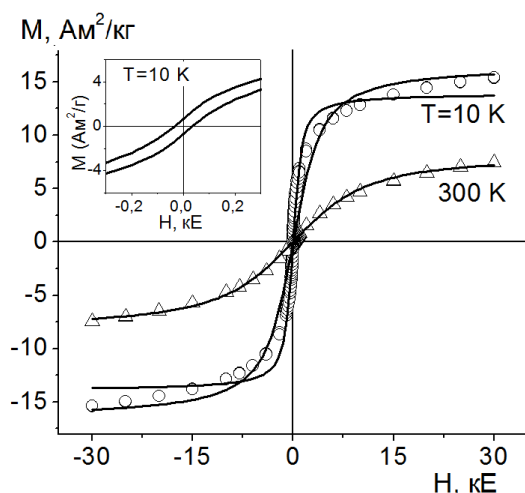


Рис. 3. Залежності намагніченості M порошку NiFe_2O_4 від зовнішнього магнітного поля H при температурах 300 і 10 К. Кружками і трикутниками показані експериментальні дані, а суцільними лініями — результати апроксимації. На вставці показана залежність $M(H)$ при температурі 10 К в області малих полів.

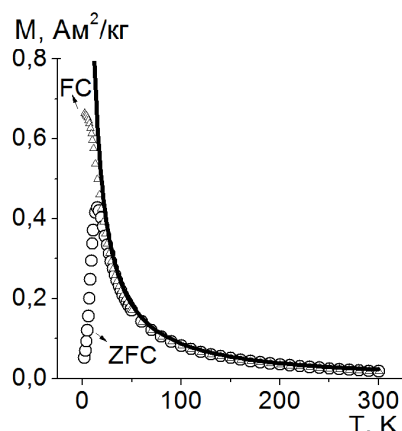


Рис. 4. Температурні залежності намагніченості $M_{\text{ZFC}}(T)$ (кружки) і $M_{\text{FC}}(T)$ (трикутники), виміряні в магнітному полі 20 Е. Суцільною лінією показано результати апроксимації у відповідності до формули (4).

де L — функція Ланжевена, n — концентрація частинок, k — постійна Больцмана.

Нами було проведено апроксимацію отриманих експериментальних даних по формулі (4) і отримані результати, показані на рис. 3 суцільними лініями. При $T = 300$ К апроксимовані криві достатньо добре описують експериментальні залежності, що вказує на проявлення суперпарамагнітних властивостей наночастинок. В той же час при 10 К залежності намагніченості від при-

ладеного магнітного поля не описуються функцією Ланжевена. Причиною такого розходження може бути той факт, що при цій температурі спостерігається домінування енергії анізотропії над тепловою енергією [2]. Гістерезисний характер кривих $M(H)$ (див. вставку до рис. 3) узгоджується з цим твердженням.

На рис. 4 показані температурні залежності намагніченості синтезованого нанопорошку NiFe_2O_4 , отримані у магнітному полі (FC) та без поля (ZFC).

Крива залежності $M_{\text{ZFC}}(T)$ демонструє максимум при $T_B = 15$ К, обумовлений збільшенням впливом енергії анізотропії частинок по відношенню до теплової енергії та відповідає переходу між суперпарамагнітним та феромагнітним станом [2]. Суцільною кривою на рис. 4 показано залежність $M(T)$, розраховану у відповідності з формулою (4). В області температур, близькій до кімнатної, експериментальні і розраховані криві практично співпадають. Однак спостерігається суттєва відмінність результатів при пониженні температури. Така поведінка може бути викликана домінуванням енергії анізотропії над тепловою енергією [8].

Також нами проведено вимірювання питомої потужності (P), яка виділяється у синтезованому порошку NiFe_2O_4 при опроміненні його електромагнітними хвилями у відповідності з методикою роботи [6]. При частоті $f = 300$ кГц та величині магнітного поля $H_0 = 7.7$ кА/м експериментальне значення P дорівнює 1.85 Вт/г.

ВИСНОВКИ. В результаті проведених досліджень синтезовані нанорозмірні слабоагломеровані частинки NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі шляхом осадження із неводних розчинів з використанням в якості вихідних реагентів нітратів металів. Дослідження особливостей синтезу наночастинок у розчинах діетиленгліколю показали, що реакції відбуваються через процеси комплексоутворення, які впливають на зародження, ріст та агломерацію частинок. На основі ЯМР досліджень запропоновані схеми реакцій, що протікають під час синтезу наночастинок NiFe_2O_4 . Кристаліграфічні дослідження показали, що синтезовані при 200—220 °С наночастинок є кристалічними і характеризуються однофазною кубічною структурою шпінелі. Отримані частинки мають вузький інтервал розподілення по розміру (~90 % частинок мають

розміри 3—6 та 15—25 нм), що задовольняє потреби медицини. Результати апроксимації магнітних досліджень при 300 К добре корелюють із суперпарамагнітними наночастинками. Розраховані значення величини питомої потужності P для синтезованих наночастинок NiFe_2O_4 .

РЕЗЮМЕ. Синтезированы наночастицы соединений NiFe_2O_4 со структурой шпинели осаждением из неводных растворов. Методом ЯМР-спектроскопии рассмотрены особенности синтеза наночастиц в растворах диэтиленгликоля. Проведены кристаллографические, микроскопические, магнитные исследования и сделан анализ влияния термической обработки на размеры и свойства наночастиц.

SUMMARY. In this study nanoparticles of NiFe_2O_4 compound with spinel structure by precipitation from nonaqueous solutions have been synthesized. With the help of NMR spectroscopy, the peculiarities of the formation of nanoparticles in diethylene glycol solutions

have been established. The study of crystallographic, microscopic and magnetic properties and the analysis of the influence of heat treatment on the size and properties of nanoparticles have been carried out.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Gubin S.P.* Magnetic Nanoparticles. -Weinheim: Wiley-VCH, 2009. -P. 466.
2. *Bedanta S., Kleemann W.* // J. Phys. D: Appl. Phys. -2009. -**42**, № 1. -P. 013001.
3. *Feldmann C.* // Adv. Funct. Mater. -2003. -**13**, № 2. -P. 101—107.
4. *Caruntu D., Remond Y. et al.* // Inorg. Chem. -2002. -**41**, № 2—3. -P. 6137—6146.
5. *Goloverda G., Jackson B., Kidd C. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. -2009. -**321**, № 10. - P. 1372—1376.
6. *Solopan S., Belous A., Yelenich A. et al.* // Exp. Oncol. -2011. -**33**, № 3. -P. 130—135.
7. *Coffey W.T., Kalmykov Y.P., Waldron J.T.* The Langevin Equation. -Singapore: World Scientific, 1996.
8. *Тикадзуми С.* Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества / Пер. с японского. -М.: Мир, 1983.

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

Надійшла 10.12.2013

УДК 54-386+546.562+547-304.6

М.О.Плутенко, Р.Д.Лампека, І.О.Фрицький

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НІТРАТУ МІДІ (II) З ПОЛІНУКЛЕАТИВНИМ ЛІГАНДОМ ОКСИМНО-ГІДРАЗОНОВОГО ТИПУ

За допомогою УФ-спектрофотометричного титрування досліджено особливості комплексоутворення полінуклеативного ліганду 2-гідроксибензилідено-2-оксиминопропангідразиду (H_3SOP) з іонами міді (II). Показано, що даний ліганд здатний до формування комплексних часток різного складу у кислому, нейтральному та лужному середовищах, причому співвідношення металу та ліганду в зазначених частках становить 1:1, а молекула ліганду є моно-, ди- та тридепротонованою відповідно. Крім того, при рН 7 зареєстрована частка зі співвідношенням металу та ліганду 2:1, а при рН 10 — 1:2. Синтезовано, ідентифіковано та спектрально охарактеризовано три нові координаційні сполуки, в яких H_3SOP координується до йонів міді (II) в моно-, ди- та тридепротонованій формі.

ВСТУП. Останні роки позначені помітним зростанням інтересу дослідників до полінуклеативних лігандів. Даний тип лігандів дозволяє отримувати як дискретні моно- та олігоядерні координаційні сполуки, так і координаційні полімери оригінальних топологій. Різноманіття будови та властивостей металокомплексів на основі полінуклеативних лігандів обумовило інтенсивне дослідження даних сполук у таких галузях як аналітична та біоорганічна хімія, молекулярний магнетизм і молекулярна електроніка, сорбція, каталіз та супрамолекулярна хімія [1—4].

Поєднання в одній молекулі декількох різних донорних вузлів розширює координаційно-хімічні властивості лігандів та дозволяє отримувати нові координаційні сполуки з оригінальною будовою та властивостями. Так, похідні 2-оксиминопропіонової кислоти, що містять у своєму складі амідну та оксимну групи, є ефективними хелатуючими σ -донорними лігандами, що здатні стабілізувати нетрадиційно високі ступені окиснення 3d-металів [5—9]. Полінуклеативні ліганди, що містять гідразонову та піридинові донорні функції, здатні до формування олігоядерних координаційних сполук, цікавих з точки зору магнітних властивостей [10, 11].

Особливий інтерес викликають полінуклеативні ліганди, що містять в своєму складі потенційно місткові групи, здатні до депротонування (гідразидна, карбоксильна, фенольна, оксимна групи тощо) [12—15]. Можливість координації ліганду в протонованій та депротонованій формі не лише дозволяє розширити донорні власти-

вості ліганду [12, 13], а й дає змогу впливати на процеси комплексоутворення в розчині за допомогою контролю рН середовища [14, 15].

Для одержання поліядерних супрамолекулярних агрегатів виходячи з комплексів нижчої ядерності останні повинні містити вакантні донорні групи або певні місця в координаційній сфері металів, зайняті лабільними монодентатними лігандами. В першому випадку таку функцію може виконувати оксимна група, яка може бути ефективним містковим донором, що продемонстровано в роботах [16, 17]. Подібний підхід застосований при синтезі сполук високої ядерності на основі полінуклеативного ліганду оксिमно-гідразонового типу $Hrор$ [18]:

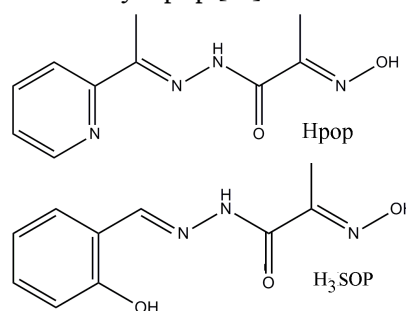


Схема 1.

В умовах нейтрального або слаболужного середовища даний ліганд з солями 3d-металів утворює тетраядерні координаційні сполуки топології $[2 \times 2]$ -молекулярних ґраток [18, 19], однак при підвищенні рН середовища такі ґратки здатні до самоагрегації з утворенням додекаядерної

координаційної сполуки пропелероподібної будови [20]. Таким чином, наявність у складі ліганду здатних до депротонування потенційно місткових груп та контроль рН середовища дозволяють отримувати полімерні координаційні сполуки з оригінальною молекулярною топологією.

У попередній роботі [21] нами було синтезовано та структурно охарактеризовано новий поліуклеативний ліганд 2-гідроксибензилідено-2-оксимінопропангідрозид (H_3SOP), що містить у своєму складі три різні потенційно місткові групи, здатні до депротонування — фенольну, гідрозидну та оксимну (схема 1). Подібно до Нрор, даний ліганд має два різні донорні вузли, що містять спільний атом кисню. Мета даної роботи — дослідження впливу рН середовища на формування мідьмісних комплексів на основі даного ліганду.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. З метою дослідження комплексоутворення в розчині було вивчено залежність електронних спектрів поглинання розчину “вільного” ліганду та системи $H_3SOP-Cu(NO_3)_2$ від рН середовища. Концентрації H_3SOP та $Cu(NO_3)_2$ становили $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Як розчинник використовували суміш диметилсульфоксиду та води в об’ємному співвідношенні 1:1. Розчини, що вивчались, титрували концентрованими розчинами $NaOH$ або HNO_3 в інтервалі рН від 2 до 12 з кроком 1. Реєстрацію електронних спектрів поглинання проводили за допомогою спектрофотометру Varian Cary 50 у діапазоні 200—600 нм. Для нівелювання впливу розведення при побудові графіків використовували не абсолютні значення оптичних густин розчинів при заданій довжині хвилі, а співвідношення оптичних густин при λ 380 і 300 нм для ліганду та 388 і 323 нм для системи $H_3SOP-Cu(NO_3)_2$.

Як видно з результатів спектроскопічних досліджень, за відсутності йону металу часткова іонізація ліганду починається лише при $pH > 7$, причому навіть при достатньо високих значеннях рН депротонування ліганду відбувається не в повній мірі (рис. 1, 2). Подібна поведінка може бути пояснена багатоступінчатим характером депротонування H_3SOP та високим значеннями pK_a гідрозидної групи. Важливо відмітити і той факт, що в межах рН 8—13 на рис. 2 відсутні горизонтальні ділянки. Останнє може бути свідченням близькості значень pK_a феноль-

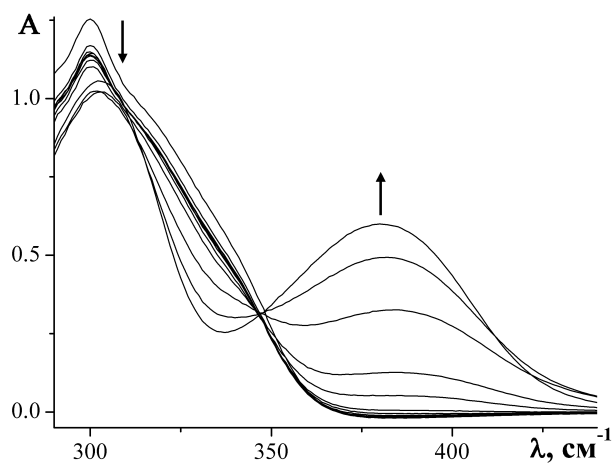


Рис. 1. Електронні спектри поглинання розчину H_3SOP в інтервалі рН від 2 до 12 з кроком 1. $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

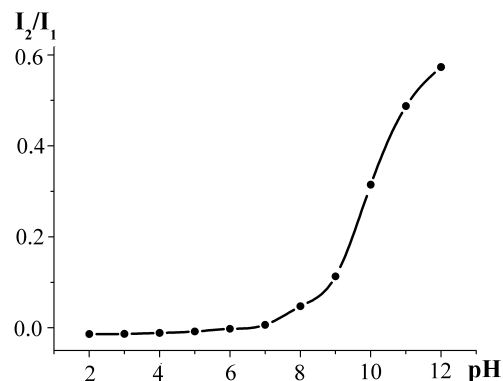


Рис. 2. Співвідношення інтенсивностей смуг поглинання при λ 380 (I_2) та 300 нм (I_1) у розчині ліганду H_3SOP у залежності від рН.

ної та оксимної груп ліганду. На основі порівняння з подібним лігандом Нрор [18] можна припустити, що в межах рН 11—12 ліганд знаходиться переважно у двозарядній аніонній формі $HSOP^{2-}$.

В той же час у системі $H_3SOP-Cu(NO_3)_2$ в залежності від рН середовища можна зареєструвати утворення трьох різних типів комплексних частинок (рис. 3, 4): А (рН 2–3), В (рН 6–7) та С (рН 10–12). УФ-спектри усіх трьох комплексів є різними і не співпадають з УФ-спектрами протонованої та депротонованих форм ліганду (табл. 1). Характер спектру комплексних частинок А є більш близьким до спектру ліганду в депротонованій, ніж у протонованій формі, що може бути пояснено частковим депротонуванням ліганду при координації йоном міді (II). Таким чи-

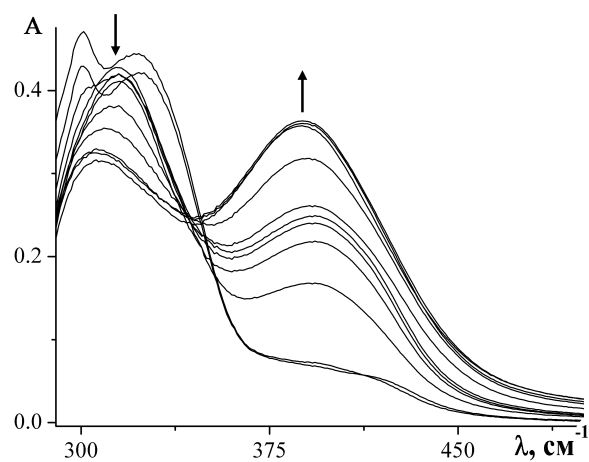


Рис. 3. Електронні спектри поглинання системи $\text{H}_3\text{SOP}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в інтервалі рН від 2 до 12 з кроком 1. $C(\text{H}_3\text{SOP}) = C(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

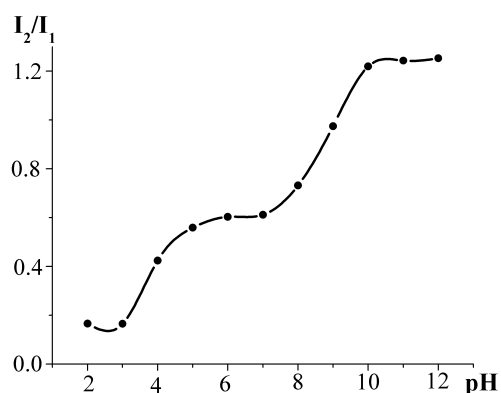


Рис. 4. Співвідношення інтенсивностей смуг поглинання при λ 388 (I_2) та 323 нм (I_1) у системі $\text{H}_3\text{SOP}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ у залежності від рН.

ном, на відміну від вільного ліганду, в системі $\text{H}_3\text{SOP}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ часткове депротонування H_3SOP відбувається вже при рН 2. Подібне полегшення депротонування при координації металу є характерним для багатьох фенол- та гідрозонвмісних лігандів [12, 15, 18–20].

Склад мідьвмісних комплексних частинок на основі H_3SOP досліджено за допомогою спектрофотометричного титрування розчину ліганду розчином $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($5 \cdot 10^{-5}$ і $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л відповідно) та розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ розчином ліганду ($5 \cdot 10^{-5}$ і $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л відповідно) при сталих значеннях рН. Зміну оптичної густини розчину при довжині хвилі 388 нм проводили

за допомогою спектрофотометру Varian Cary 50. Для нівелювання впливу розведення при побудові графіків використовувались молярні коефіцієнти екстинції в перерахунку на 1 моль речовини, яку титрують. Для створення сталих значень рН застосовували 0.1 моль/л розчини біологічних буферів MOPS (рН 7) та CHES (рН 10), а також розчин HNO_3 (рН 2). Розчинником була суміш диметилсульфоксиду та води в об'ємному співвідношенні 1:1.

Результати УФ-спектрофотометричного титрування свідчать про те, що частинки зі співвідношенням металу та ліганду 1:1 існують в усьому досліджуваному інтервалі рН (рис. 5, табл. 2). Крім того, при рН 7 зареєстрована частинка зі співвідношенням металу та ліганду 2:1, а при рН 10 — 1:2. Ймовірна будова комплексних часток, що існують в системі $\text{H}_3\text{SOP}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, способи координації ліганду в їх складі, а також перетворення мідьвмісних комплексів на основі H_3SOP у розчині наведені на схемах 2, 3 відповідно. Депротонування комплексу А є оберненим і не супроводжується його реорганізацією.

Т а б л и ц я 1

Спектральні властивості систем H_3SOP та $\text{H}_3\text{SOP}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ у залежності від рН середовища

Система	рН	Імовірна частинка	$\lambda_{\text{max } 1}$	$\lambda_{\text{max } 2}$	I_2/I_1^*
			нм		
H ₃ SOP	2–7	H ₃ SOP	300	—	—
	12	HSOP ²⁻	303	380	0.57
H ₃ SOP—	2–3	[Cu(H ₂ SOP)] ⁺ (A)	324	400	0.15
Cu(NO ₃) ₂	6–7	[Cu(HSOP)] (B)	350	393	0.58
	10–12	[Cu(SOP)] ⁻ (C)	306	388	1.12

* Співвідношення інтенсивностей смуг поглинання.

Т а б л и ц я 2

Результати УФ-спектрофотометричного титрування

рН	Співвідношення М:Л	Імовірні комплексні частки
2	1	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{SOP})]^+$
7	1, 2	$[\text{Cu}(\text{HSOP})]$, $[\text{Cu}_2(\text{HSOP/SOP})]^{2+/+}$
10	1, 0.5	$[\text{Cu}(\text{SOP})]^-$, $[\text{Cu}(\text{SOP})_2]^{4-}$

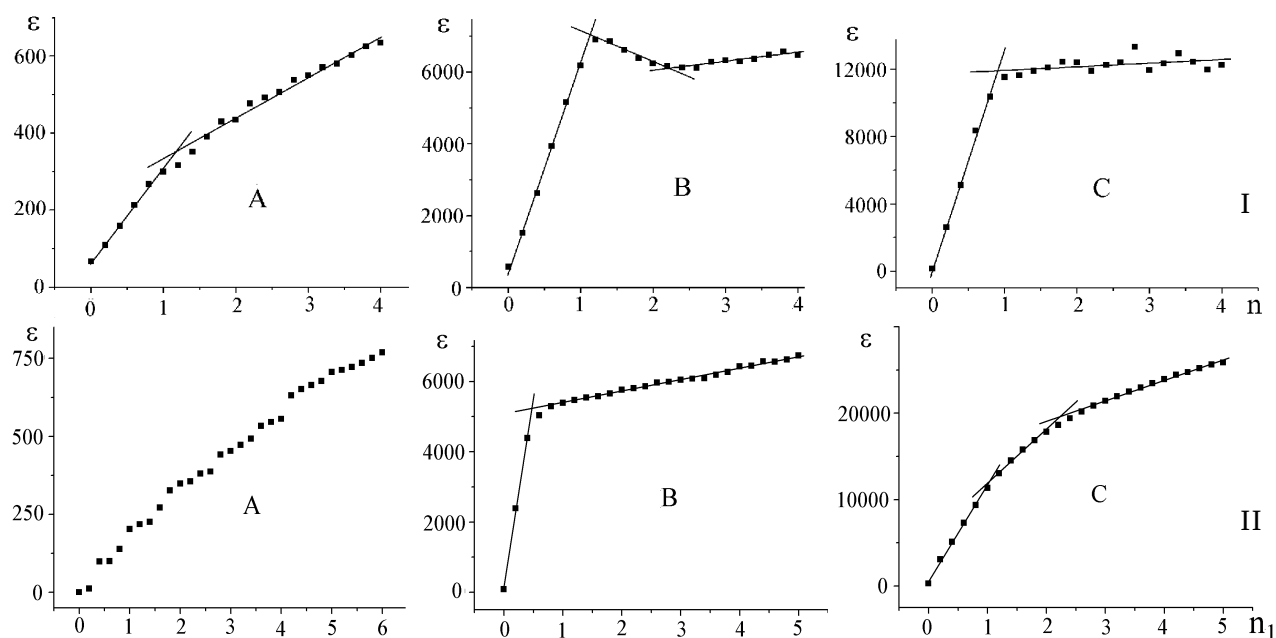


Рис. 5. Залежність коефіцієнта екстинції (ϵ) від молярного співвідношення метал : ліганд (n) — (I) та ліганд : метал (n_1) (II) при титруванні розчину H_3SOP розчином $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (I) та розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ розчином H_3SOP (II) при фіксованих значеннях pH: 2 (A), 7 (B) та 10 (C). $\lambda = 400, 393$ та 388 нм відповідно.

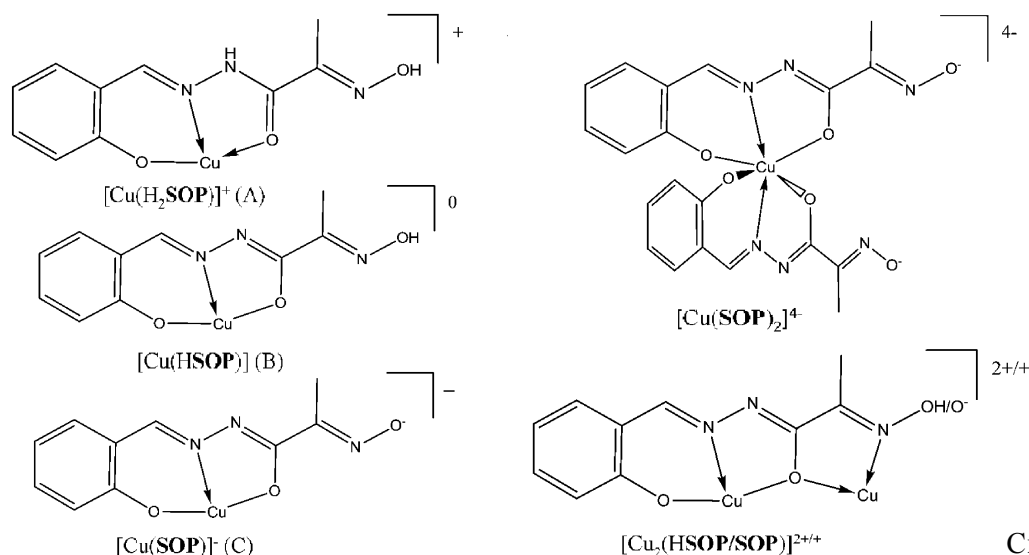


Схема 2.

За низьких концентрацій металокомплексів А–С ($<10^{-3}$ моль/л) їх розчини в сумішах вода—DMSO, вода—DMF та вода—метанол є стабільними, однак при підвищенні концентрації або використанні висолуючих агентів (діоксан, тетрагідрофуран тощо) можуть бути отримані координаційні сполуки 1–3 у вигляді темно-зелених аморфних порошків (схема 3). Всі три мета-

локомплекси є нерозчинними у воді та інших полярних розчинниках, що може бути свідченням полімерної будови даних сполук. Співвідношення металу та ліганду в сполуках 1–3 складає 1:1 і не залежить від їх співвідношення у вихідному розчині. Таким чином, на формування тієї чи іншої координаційної сполуки впливає виключно pH середовища — в сильнокисло-

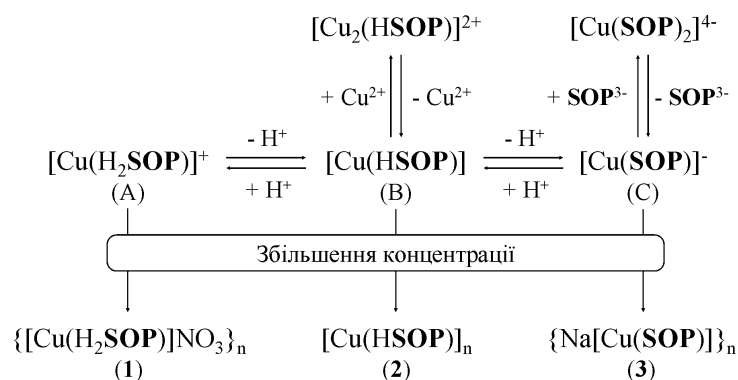


Схема 3.

му середовищі (рН ≈ 2) утворюється сполука 1, у нейтральному та слабколужному (рН 7–8) — 2, в сильнолужному (рН ≈ 11) — 3.

$\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{SOP})]\text{NO}_3\}_n$ (1). До 5 мл 0.02 моль/л розчину (0.1 ммоль) H_3SOP у метанолі додавали по черзі 5 мл розведеної (≈ 0.1 моль/л) азотної кислоти та 1 мл 0.1 моль/л розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ у метанолі. До результуючого жовто-зеленого розчину при перемішуванні по краплям додавали 20 мл тетрагідрофурану, одержаний осад зеленого кольору відфільтрували, промили водою та метанолом і сушили в ексикаторі над безводним хлоридом кальцію. Вихід 0.0294 г (85 %).

Знайдено: С 34.62, Н 2.80, N 15.98. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CuN}_4\text{O}_6$. Розраховано: С. 34.74, Н 2.92, N 16.20.

$\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{SOP})]\}_n$ (2). До суміші 5 мл 0.02 моль/л розчину (0.1 ммоль) H_3SOP у метанолі та 10 мл 0.1 моль/л водного буферного розчину MOPS (рН 8) при перемішуванні по краплям додавали 5 мл 0.02 моль/л розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ у метанолі, результуючий осад зеленого кольору відфільтрували, промили водою та метанолом і

Т а б л и ц я 3

Спектральні характеристики ліганду та координаційних сполук 1–3

Сполука	ІЧ-спектри, см^{-1}			ЕПР H , Гс
	$\nu(\text{CO})$ амід 1	$\nu(\text{NO})$ оксимної групи	$\nu(\text{ONO})$ нітрат-йона	
H_3SOP	1659	1024	—	—
1	1600	1086	1385	—
2	1616	1070	—	3373
3	1600	1123	—	3282

сушили в ексикаторі над безводним хлоридом кальцію. Вихід 0.0266 (94 %). За умов відсутності буферного розчину вдається отримати сполуку 2, проте з меншим виходом.

Знайдено: С 42.50, Н 3.23, N 14.48. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CuN}_3\text{O}_3$. Розраховано: С 42.48, Н 3.21, N 14.86.

$\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{SOP})]\}_n$ (3). Синтез проводили аналогічно до синтезу (2), однак замість буферного розчину використовували 5 мл 0.1 моль/л розчину NaOH у воді. Вихід 0.0271 г (89 %).

Знайдено: С 39.03, Н 2.99, N 13.52. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CuN}_3\text{NaO}_3$. Розраховано: С 39.41, Н 2.65, N 13.79.

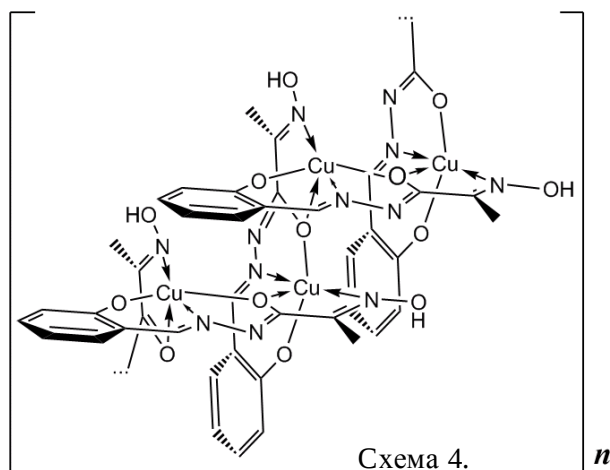
Отримані координаційні сполуки досліджені та охарактеризовані за допомогою інфрачервоної спектроскопії та спектроскопії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). ІЧ-спектри сполук були записані на спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX. ЕПР-спектри отримували на спектрометрі Bruker ESP 300E в Х-частотному діапазоні (9.3 ГГц) при 120 К. Результати спектроскопічних досліджень сполук 1–3 та вихідного ліганду наведені в табл. 3.

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень вказують на наявність нітрат-іонів лише в одному з комплексів — сполуці 1. Крім того, в ІЧ-спектрах усіх координаційних сполук спостерігається значний низькочастотний зсув смуг $\nu(\text{C}=\text{O})$ амід I, порівняно зі спектром “вільного” ліганду, що свідчить про участь у координації амідних атомів кисню. Смуга $\nu(\text{N}-\text{O})$ оксимної групи для сполук 1–3, в порівнянні зі спектром “вільного” ліганду, зміщена в короткохвильову область, однак для 3 зсув є значно більшим, ніж для 1 та 2 (для сполуки 3 $\Delta\nu$ становить 99 см^{-1} проти 63 та 42 см^{-1} для 1 та 2 відповідно). Таким чином, для сполук 1 та 2 можна зробити висновок про координацію оксимної групи в протонізованій формі, для сполуки 3 — в депротонізованій [22, 23].

Для сполуки 1 відсутні сигнали у спектрі ЕПР, що вказує на наявність суттєвої антиферромагнітної взаємодії між атомами міді. В ЕПР-спектрах сполук 2 та 3 спостерігається один уширений сигнал, що є свідченням сильних обмінних взаємодій між мідними центрами. Виходячи з топології ліганду, можна запропонувати два

структурні мотиви, що пояснювали б наявність таких взаємодій: місткову координацію оксимної групи з утворенням структурного фрагменту Cu–N–O–Cu та місткову координацію амідного атома кисню з утворенням структурного фрагменту Cu–O–Cu. Аналіз літературних даних [18–20] дозволяє стверджувати, що для полінуклеативних лігандів оксимо-гідразонового типу другий спосіб є більш характерним. Близькість положень ліній у спектрі ЕПР для сполук 2 і 3 може бути свідченням подібності їх будови.

Таким чином, можна зробити висновок, що сполуки 1–3 є координаційними полімерами, в яких задіяні обидва донорні вузли ліганду, а сам ліганд є моно-, ди- та тридепротонованим відповідно. Топологія H₃SOP не дозволяє формувати на його основі лінійні координаційні полімери, тому сполуки 1–3, ймовірно, мають зигзагоподібну будову, як наведено на схемі 4.



На основі аналізу літературних даних [18] можна припустити, що формування сполук 1–3 відбувається за рахунок агрегації відповідних комплексних часток А–С, причому агрегація не супроводжується перегрупуванням даних частинок (схема 5).

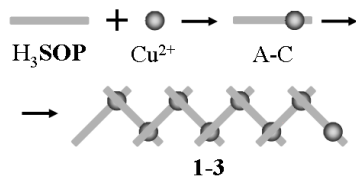


Схема 5.

Таким чином, здатність H₃SOP до депротоновання та можливість координації в декількох депротонованих формах обумовлює широкі синтетичні можливості даного ліганду, що було продемонстровано на прикладі його взаємодії з нітратом міді (II).

РЕЗЮМЕ. С помощью УФ-спектрофотометрического титрования исследованы особенности комплексообразования полинуклеативного лиганда 2-гидроксибензилидено-2-оксиминопропангидразида (H₃SOP) с ионами меди (II). Показано, что данный лиганд способен формировать комплексные частицы различного состава в кислой, нейтральной и щелочной средах, при этом соотношение металла и лиганда в указанных частицах равно 1:1, а молекула лиганда является моно-, ди-, и тридепротонированной соответственно. Кроме того, при pH 7 зарегистрирована частица с соотношением металла и лиганда 2:1, а при pH 10 — 1:2. Синтезированы и спектрально охарактеризованы три новые координационные соединения, в которых H₃SOP координируется к ионам меди (II) в моно-, ди-, а также тридепротонированной форме.

SUMMARY. Characteristics of the complexation of polynucleative ligand 2-hydroxyimino-N'-[1-(2-hydroxyphenyl)ethylidene]propanehydrazide (H₃SOP) with copper (II) ions were investigated by UV-spectrophotometric titration. It was shown, that the present ligand is able to form different complex species in acidic, neutral and basic medium. These species reveal 1:1 metal:ligand ratio and contain ligand molecules in mono-, di- and tri-deprotonated form respectively. In addition, the species with 2:1 metal:ligand ratio were found at pH 7 and the species with 1:2 metal:ligand ratio were found at pH 10. Three complexes, in which H₃SOP is coordinated in mono-, di- and tri-deprotonated form, were synthesized and spectral characterized.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kahn O. // Molecular magnetism. -New York: VCH, 1994. -P. 403.
2. Petty M.C., Bryce M.R., Bloor D. // Introduction to Molecular Electronics. -New York: Oxford University Press, 1995. -P. 387.
3. Holm R.H., Kennepohl P., Solomon E.I. // Chem. Rev. -1996. -**96**, № 7. -P. 2239–2314.
4. Lehn J.M. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. -2002. -**99**, № 8. -P. 4763–4768.
5. Дворкин А.А., Фрицкий И.О., Симонов Ю.А. и др. // Докл. АН СССР. -1990. -**310**, № 1. -С. 87–90.
6. Дворкин А.А., Симонов Ю.А., Скопенко В.В. и др. // Там же. -1990. -**313**, № 1. -С. 98–101.

7. Скопенко В.В., Лампека Р.Д., Фрицкий И.О. // Там же. -1990. -**312**, № 1. -С. 123—128.
8. Лампека Р.Д., Дворкин А.А., Симонов Ю.А. и др. // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 5. -С. 458—461.
9. Fritsky I.O., Koziowski H., Sadler P.J. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1998. -**27**, № 10. -P. 3269—3274.
10. Thompson L.K., Waldmann O., Xu Z.Q. // Coord. Chem. Rev. -2005. -**249**, № 23. -P. 2677—2690.
11. Mandal T.N., Roy S., Konar S. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2012. -**41**, № 2. -P. 413—423.
12. Bermejo M., Fondo M., Gonzalez A. et al. // J. Ibid. -1999. -**28**, № 6. -P. 2211—2217.
13. Carcelli M., Ianelli S., Pelagatti P. // Inorg. Chim. Acta. -1999. -**292**, № 1. -P. 121—126.s
14. Ruben M., Lehn J.M., Vaughanc G. // Chem. Commun. -2003. -**39**, № 12. -P. 1338—1339.
15. Barboiu M., Ruben M., Blasen G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2006. -№ 4. -P. 784—792.
16. Kanderl O.M., Koziowski H., Dobosz A. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2005. -**34**, № 8. -P. 1428—1437.
17. Fritsky I.O., Koziowski H., Kanderl O.M. et al. // Chem. Comm. -2006. -**42**, № 39. -P. 4125—4127.
18. Moroz Yu.S., Kulon K., Haukka M. et al. // Inorg. Chem. -2008. -**47**, № 13. -P. 5656—5665.
19. Moroz Yu.S., Szyrziel L., Demeshko S. et al. // Ibid. -2010. -**49**, № 11. -P. 4750—4752.
20. Moroz Yu.S., Demeshko S., Haukka M. et al. // Ibid. -2012. -**51**, № 14. -P. 7445—7447.
21. Plutenko M.O., Lampeka R.D., Moroz Yu.S. et al. // Acta Cryst. E. -**67**. -Pt 12. -P. o3282—o3283.
22. Kukushkin V.Yu., Tudela D., Pombeiro A.J.L. // Coord. Chem. Rev. -1996. -**156**. -P. 333—362.
23. Пешикова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К. // Оксимы. -М.: Наука, 1977. -С. 236.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 23.04.2013

С.А.Неділько, О.Б.Тимошук, О.Г.Зенькович

СИСТЕМИ СКЛАДУ $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ ТА $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_y$

Досліджено системи $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ та $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Визначено кисневу нестехіометрію одержаних оксидних ВТНП-матеріалів. Вивчено мікроструктуру зразків методом просвічуючої електронної мікроскопії, а також електропровідність зразків. Знайдено залежність надпровідних властивостей від типу заміщуючого атома.

ВСТУП. Сполуки з високотемпературними надпровідними властивостями і, в першу чергу, складнооксидна сполука $YBa_2Cu_3O_y$ є перспективними матеріалами.

Складнооксидна сполука $YBa_2Cu_3O_y$ (Y123) є високотемпературним надпровідником з $T_c = 92$ К [1, 2]. Надпровідна фаза $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124) була вперше відкрита як частина планарного дефекту в тонких плівках $YBa_2Cu_3O_y$ та одразу була визначена як надпровідник з $T_c = 80$ К. Ця сполука мала кращу термічну стабільність у порівнянні з $YBa_2Cu_3O_y$. Її відносно низька температура переходу в надпровідний стан (80 К) підвищувалася до 90 К при частковому заміщенні атомів ітрію кальцієм. З точки зору прикладних задач, Y124 має більшу перспективу застосування в різноманітних технологічних процесах, ніж Y123 [3].

У літературі переважають повідомлення про вивчення сполук Y123 та Y124 та значно менше даних для ВТНП типу R123 та R124 (R = рідкісно-земельні елементи). За даними [1], заміщення ітрію в сполуці $YBa_2Cu_3O_y$ (123) на РЗЕ, крім Се, Рг, Тб, Рм, майже не впливає на температуру переходу в надпровідний стан ($T_c \approx 90$ К). Автори роботи [6] стверджують, що надпровідні 123-фази на основі Се, Тб взагалі не утворюються.

В той же час європейці ВТНП є досить перспективними для напильовання плівок надпровідних сполук, оскільки мають широку область гомогенності надпровідних сполук [4].

При порівнянні фаз 123, 124 бачимо, що деякі характеристики Y-124-фази, такі як стабільна область, велика анізотропія електричних та оптичних властивостей між a - та b -областями, залежність критичної температури від тиску, дуже відрізняються від наведених у роботі [5]. За-

міщення окремих позицій іонів в їх структурі може впливати на електронну структуру ВТНП, вміст кисню, динамічні властивості кристалічної ґратки. Це, в свою чергу, впливає на характеристики НП-переходу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для вивчення можливостей заміщення R(Y,Eu) на Се в R123 та R124 були досліджені системи $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ і $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Фазовий склад синтезованих зразків контролювали за допомогою рентгенофазового аналізу. Рентгенографічні дослідження проводили на порошках та таблетках (ДРОН-3М; CuK_{α} -випромінювання з Ni-фільтром). Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур 300—78 К стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики. Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування [7].

Усі зразки в досліджуваних системах виготовляли методом твердофазного синтезу з використанням як вихідних речовин Y_2O_3 , Eu_2O_3 , CeO_2 , $BaCO_3$, CuO . Попередні дослідження показали [8], що оптимальна температура прожарювання шихти, необхідна для утворення досліджуваних фаз, становить 900 °С.

Рентгенографічні дослідження зразків вихідного складу $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) показали, що при заміщенні рідкісно-земельного елемента на церій утворюються обмежені ряди твердих розчинів. Область гомогенності складає для $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$, $0 \leq x \leq 0.1$, а для системи $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ — область гомогенності $0 \leq x < 0.4$.

На дифрактограмах зразків складу $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) при значеннях $x \geq 0.2$ для $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ і $x \geq 0.4$

Т а б л и ц я 1

Параметри кристалічних ґраток, вміст кисню для гомогенних систем $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Формула речовини	$a \pm 0.002$	$c \pm 0.004$	$V \pm 0.20,$ $\text{\AA}^3$	y
	$\text{\AA}$			
$YBa_2Cu_3O_7$	3.839	11.655	173.70	7.00
$Y_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_3O_y$	3.816	11.644	172.60	6.82
$Y_{0.9}Ce_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$	3.829	11.645	173.00	6.80
$EuBa_2Cu_3O_7$	3.838	11.660	174.10	7.00
$Eu_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_3O_y$	3.843	11.668	175.70	7.00
$Eu_{0.9}Ce_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$	3.844	11.672	175.80	6.98
$Eu_{0.8}Ce_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$	3.847	11.679	176.10	6.96
$Eu_{0.7}Ce_{0.3}Ba_2Cu_3O_y$	3.849	11.684	176.20	7.00
$Eu_{0.6}Ce_{0.4}Ba_2Cu_3O_y$	3.849	11.690	176.40	6.98

для $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ поряд із фазою Y123 у зразках спостерігаються рефлекси, що відповідають домішковим фазам. У системі $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) зі збільшенням ступеня заміщення x параметри a та c збільшуються. В системі $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ при заміщенні Eu на Ce спостерігається збільшення параметра c , об'єму елементарної комірки, а параметр a при цьому практично не змінюється в гомогенних зразках системи (табл. 1). Це пов'язано з різницею значень іонних радіусів Ce^{4+} , Y^{3+} та Eu^{3+} .

Рентгенографічні дослідження зразків складу $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$) показали, що область гомогенності для системи $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ складає $0 \leq x \leq 0.2$, для системи $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ — $0 \leq x \leq 0.3$.

На дифрактограмах зразків з $x = 0.3$ для $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ та $x \geq 0.4$ для $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ поряд із фазами Y124 і Eu124 у зразках присутні піки, що відповідають домішковим фазам. При цьому відбувається зміна параметрів у порівнянні з чистими Y124 і Eu124 фазами.

При заміщенні Eu на Ce в системі $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ спостерігається збільшення параметра c і об'єму елементарної комірки, параметр a при цьому практично не змінюється (табл. 2). У системі $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$) закономірно зростають параметри a , c , V .

Гомогенні зразки $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq$

$x \leq 0.2$) та $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.3$) повністю відповідають Eu124, Y124 фазам відповідно. Одержані зразки сполук мають орторомбічну сингонію. Заміщення Європію на Се при $x \geq 0.4$ і ітрію на церій при $x \geq 0.3$ приводить до того, що в зразках поряд із надпровідною 124 фазою з'являються домішкові фази $BaCuO_2$ та Y_2BaCuO_5 .

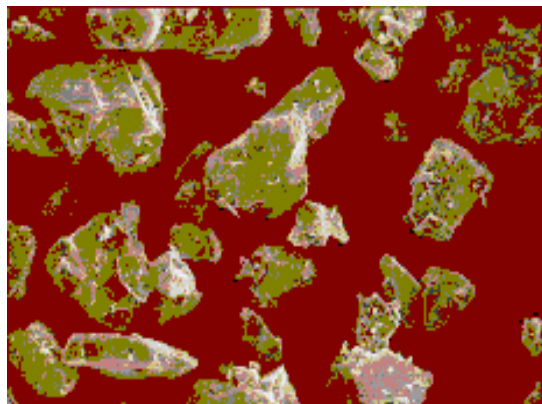
Для уточнення складу фаз за даними рентгенографічного аналізу було досліджено мікроструктуру усіх зразків методом просвічуючої електронної мікроскопії. На рисунку подано приклади мікрофотографій зразків системи $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$, отриманих методом просвічуючої електронної мікроскопії.

З рисунка, *a* видно, що структура зразка $Y_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_3O_y$ є однорідною — на мікрофотографії спостерігаються досить чіткі зерна. Зі збільшенням ступеня заміщення $x \geq 0.2$ (рисунки, *b*), поряд з більш крупними зернами фази Y123 з'являється велика кількість дрібних зерен, які можна ідентифікувати як домішкові фази. Аналогічний вигляд мають мікрофотографії зразків системи $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$. Домішкові фази спостерігаються на мікрофотографіях зразків з $x \geq 0.4$. Співставлення даних просвічуючої електронної мікроскопії і рентгенографічного аналізу дозволяє говорити про те, що склад гомогенних зразків складів $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ відповідає фазі Y123.

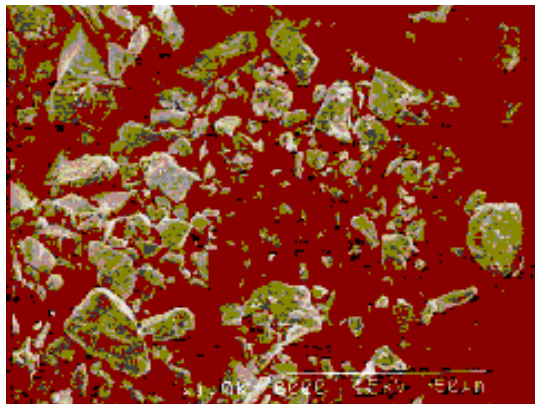
Т а б л и ц я 2

Параметри кристалічних ґраток для гомогенних систем $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Формула речовини	$a \pm 0.002$	$c \pm 0.004$	$V \pm 0.20,$ $\text{\AA}^3$
	$\text{\AA}$		
$YBa_2Cu_4O_8$	3.837	27.260	404.20
$Y_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_4O_8$	3.828	27.290	404.20
$Y_{0.9}Ce_{0.1}Ba_2Cu_4O_8$	3.829	27.296	404.20
$Y_{0.8}Ce_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	3.832	27.310	404.30
$EuBa_2Cu_4O_8$	3.843	27.324	406.70
$Eu_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_4O_8$	3.843	27.448	409.70
$Eu_{0.9}Ce_{0.1}Ba_2Cu_4O_8$	3.844	27.463	409.80
$Eu_{0.8}Ce_{0.2}Ba_2Cu_4O_8$	3.847	27.472	410.20
$Eu_{0.7}Ce_{0.3}Ba_2Cu_4O_8$	3.849	27.483	410.30



a



б

ПЕМ-фотографії зразків складу $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$, $x=0.05$ (*a*), $x=0.5$ (*б*).

На мікрофотографії зразка $Y_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_4O_8$ спостерігаються досить чіткі зерна приблизно однакового розміру. Зі збільшенням ступеня заміщення x , зокрема у випадку $x=0.3$ для $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$, поряд з більш крупними зернами фази Y124 з'являється велика кількість дрібних зерен, які можна ідентифікувати як домішкові фази. Аналогічна картина спостерігається на мікрофотографіях зразків $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$). При $x > 0.3$ на мікрофотографіях спостерігаються дрібні зерна домішкових фаз. Співставлення даних просвічуючої електронної мікроскопії і рентгенографічного аналізу дозволяє говорити про те, що склад гомогенних зразків $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.2$) відповідає фазі Y124, а склад гомогенних зразків $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.3$) — фазі Eu124. Одержані зразки сполук мають орторомбічну сингонію.

Визначення вмісту кисню в твердих розчинах $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) є важливим дослідженням, оскільки киснева стехіометрія один з основних факторів, що впливає на структурні та електрофізичні властивості ВТНП-сполук. Заміщення тривалентних ітрію та європію на чотиривалентній церій є гетеровалентними заміщеннями, що зменшують кількість кисневих вакансій. Це приводить до зміни структури кристалічної ґратки, тобто відбувається перехід від орторомбічної до тетрагональної структури, а також до зміни температури переходу у надпровідний стан. Із табл. 1 видно, що для гомогенних зразків $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ вміст кисню у зростом x зменшується. При введенні до складу

зразків у системі $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ чотирьохвалентного елемента замість Eu^{3+} значення у змінюються зигзагоподібно і знаходяться в межах похибки експерименту, хоча межі кореляції є не широкими ($6.96 \leq y \leq 7.00$).

ВИСНОВКИ. Виходячи зі структурних відмінностей 123 та 124 фаз значення кисневого індексу для останніх не є важливим показником і практично не спричиняє впливу на надпровідні характеристики 124 кераміки.

Резистивні вимірювання зразків у системах $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ в інтервалі температур 77—300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається лише для незаміщених Y123, Eu123 фаз, а в системах $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ та $Eu_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_8$ ($0 \leq x \leq 0.5$) надпровідний перехід при температурі вище 77 К не спостерігається для жодного заміщеного гомогенного зразка.

РЕЗЮМЕ. Исследованы системы $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Определена кислородная нестехиометрия полученных оксидных ВТСП-материалов. Исследована микроструктура образцов методом просвечивающей электронной микроскопии. Измерена электропроводность образцов и определена зависимость сверхпроводящих свойств от типа замещающего атома.

SUMMARY. The samples $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_y$ and $Y(Eu)_{1-x}Ce_xBa_2Cu_4O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) were synthesized by ceramic technique. The structural parameters, electrophysical properties and oxygen content depend on their composition were study. The electrophysical proper-

ties depend on the type of atom REE was investigate dependence of the superconducting properties of the type of substituent defined.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Hor P.H., Meng R.B., Wang Y.Q. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* -1987. -**58**, № 18. -P. 1891—1894.
2. *Пашин С.Ф., Антинов Е.В., Ковба Л.М.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* -1990. -**3**, № 10. -Ч. 2. -С. 2386—2389.
3. *Meen T.H., Juang F.L., Huang W.J. et al.* // *Physica C.* -1995. -**242**. -P. 373—380.
4. *Дитятьев А.А., Русняк Ю.Н., Соколовская Е.М.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* -1989. -**2**, № 4. -С. 94—96.
5. *Kagava N., Ishida T., Okuda K. et al.* // *Physica C.* -2001. -**357–360**. -P. 302.
6. *Sladeczek P., Neukirch U., Simmons. et al.* // *Ibid.* -1988. -**153–155**. -P. 916—917.
7. *Захарчук Н.Ф., Федина Т.П., Борисова Н.С.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* -1991. -**4**, № 7. -С. 1391—1399.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 29.03.2013

В.В.Малишев, С.В.Клименко, В.С.Клименко, В.М.Руденко**КРИСТАЛІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІБОРОСИЛОКСАНІВ
У ПРОЦЕСІ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ СИНТЕЗУ**

Розглянуто вплив природи органічного розчинника (ацетон, метилетилкетон, 2-пропанол, 2-етоксигетанол, диметилформамід) на склад, структуру і кристалічні перетворення поліборосилоксанів, що утворюються в процесі золь–гель синтезу з тетраетоксисилану і борної кислоти. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що природа органічного розчинника за умов високих температур визначає напрям подальших перетворень первинних ксерогелей. Методом рентгенофазного аналізу доведено, що термообробка ксерогелей за високих температур переважно приводить до кварцевої фази. Знайдено, що вплив природи розчинника на ступінь кристалізації поліборосилоксанів визначається його нуклеофільністю, електрофільністю і молекулярним об'ємом. На основі аналізу сорбційного водопоглинання поліборосилоксанів показано, що природа органічного розчинника також суттєво впливає на їхні структурно-сорбційні характеристики.

ВСТУП. У дослідженнях структурної організації твердих матеріалів на нанометровому рівні важливе місце належить золь–гель процесу [1, 2]. У разі конструювання наноматеріалів і наносистем цей метод має важливі переваги [3]. Проте золь–гелеві системи багатофакторні і термодинамічно нестійкі, а формування нанодисперсної фази відбувається у них подалі від стану рівноваги і дуже важко прогнозується. Оптимізація синтезу наноматеріалів з таких систем вимагає накопичення і аналізу значного масиву експериментальних даних.

Як можливість управління процесом формування кінцевої (кристалічної) структури нанопродуктів раніше нами досліджено вплив природи органічного розчинника в процесі золь–гель синтезу аморфного кремнезему і деяких поліметалосилоксанів [4–7].

Висока структурна чутливість полісилоксанових систем до зміни практично всіх параметрів синтезу і їхньої подальшої переробки дозволяє нам рекомендувати такі системи як достатньо зручні моделі для вивчення процесів спрямованої кристалізації.

У продовження дослідження за цим напрямом [4–7], як гетероатом в гетеросилоксанових системах був вибраний бор. Вибір цього гетероатома визначили його відомі властивості в аналогічних системах, раніше добутих методами синтезу алкілалкоксисиланів з оксигеновими кислотами бору та їхніми похідними, зокрема, борної кислоти або натрій тетраборату [8, 9].

Закріплення бору в полісилоксановому ланцюгу значно підвищує термостійкість, в'язкість, енергію активації в'язкої течії, адгезію до металів та аутоадгезію [10–12].

Поліборосилоксани використовуються в мікроелектроніці для плазмохімічного нанесення борсилікатних покриттів, для виготовлення нейтронпоглинаючих матеріалів, гідравлічних рідин, апретів скляного та вуглецевого волокон, присадок до керамічних мас, добування вулканізаторів, пластоеластичних замазок у відновлювальній хірургії тощо [13, 14].

Завдяки низьким температурам термічного розширення, високій хімічній інертності та унікальній стійкості до термошоку боросилікати широко застосовуються у склокерамічному виробництві, зокрема, для виготовлення спеціального скла на основі оксидів силіцію, легованих оксидами лужних та лужно-земельних елементів (фосфору, бору та інш.) [15–17].

Серед хімічних методів синтезу таких оксидів найрезультативнішим є золь–гель метод. Він дозволяє за умов мінімальної температури (400–500 °С) добувати порошки оксидів з максимальною гомогенністю, які під час спікання за температури на 30–50 °С нижче звичайної, утворюють щільні прозорі стекла [18].

Але відомості про термофазові перетворення, що відбуваються під час цього процесу, а також методи їх регулювання для конкретних поліборосилоксанових систем у літературних джерелах практично відсутні.

Враховуючи теоретичну і практичну важливість цього питання, дослідження кристалічних перетворень поліборосилоксанів у процесі термообробки є актуальними.

Метою досліджень було визначення впливу природи органічного розчинника, який змішується з водою, на склад, структуру і кристалізацію поліборосилоксанів (ПБС), що утворюються під час гідролітичної полісоконденсації тетраетоксисилану з борною кислотою за умов основного (NH_4OH) каталізу.

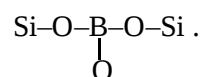
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Вихідними реагентами були частково гідролізований тетраетоксисилан (промисловий етилсилікат-40 (ЕС)) і борна кислота.

Як органічний розчинник використовували ацетон (Me_2CO), метилетилкетон (MeCOEt), 2-пропанол (Me_2CHOH), 2-етоксиетанол ($\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), а також диметилформамід (ДМФА, $\text{Me}_2\text{NCH}=\text{O}$). Мольне співвідношення ЕС : вода : розчинник складало 1:8:12. Процес відбувався за температури 35°C протягом 1 год. Кінцеві продукти золь-гель процесу висушували до стану ксерогелю протягом 30 год при $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Далі вони досліджувалися методами ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр Spekord IR-75, таблетки з KBr) і рентгенофазного аналізу (ДРОН-3, порошковий метод). Сорбційне водопоглинання ксерогелів визначалося після їхньої експозиції при 98 % вологості протягом 7 діб.

Реакція полісоконденсації ЕС з борною кислотою приводить до утворення полімерних структур, побудованих із фрагментів Si-O-B-O , частково оточених групами $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OH}$ і рідше орґанооксигрупами, що перейшли із розчинника. Це підтверджується зміщенням смуги поглинання Si-O в ІЧ-спектрах добутих полібороалкоксисилоксанових ксерогелів відносно цієї смуги в ІЧ-спектрах кремнеземних ксерогелів $\nu(\text{Si-O}) = 1093 \text{ cm}^{-1}$. Величина такого зсуву залежить від природи органічного розчинника і має складний характер. Так, в ІЧ-спектрах ПБС, синтезованих в ацетоні, метилетилкетоні і 2-етоксиетанолі, після термообробки при 120°C це зміщення в бік високих частот є максимальним і досягає відповідно 12, 10 і 14 cm^{-1} . У спектрах ПБС, добутих за наявності 2-пропанолу і ДМФА, зміщення складало 4 і 5 cm^{-1} відповідно (табл. 1). Групова різниця величин зміщення $\nu(\text{Si-O})$ більше ніж у 2 рази вказує на утво-

рення двох різних модифікацій, які різняться співвідношенням і розміщенням угруповань Si-O-Si і Si-O-B , а також термодинамічною стабільністю.

У разі використання як розчинників кетонів (ацетон, метилетилкетон) і 2-етоксиетанолу переважно утворюються ендоскелетні структури з проникненням атомів бору у силоксанові угруповання, тобто формуються фрагменти:



В інших розчинниках (2-пропанол і ДМФА) утворюються в основному екзоскелетні структури.

Термообробка при 900°C значно прискорює взаємодію борної кислоти з полісилоксановою матрицею, що приводить до утворення внутрішньоскелетних угруповань Si-O-B-O незалежно від природи органічного розчинника. Це підтверджується різким збільшенням величини зміщення $\nu(\text{Si-O})$ у бік низьких частот. У спектрах поліборосилоксанів, синтезованих в ацетоні, метилетилкетоні і 2-етоксиетанолі, цей зсув складає від +12 до -47 , з +16 до -73 і від +14 до -54 cm^{-1} відповідно, а у спектрах ПБС, син-

Т а б л и ц я 1

Зміна оптичних характеристик смуги поглинання $\nu(\text{Si-O})$ відносно смуги 1093 cm^{-1} в ІЧ-спектрах полібороетоксисилоксанових ксерогелів після термообробки

Розчинник	Зміщення $\nu(\text{Si-O})$, cm^{-1}	Напівширина $\Delta\nu_{1/2}$, cm^{-1}	Оптична густина D
Температура термообробки 120°C			
Me_2CO	12*	110	0.7
MeCOEt	16	120	0.8
Me_2CHOH	4	116	1.0
$\text{Me}_2\text{NCH}=\text{O}$	5	120	0.5
$\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14	107	0.7
Температура термообробки 900°C			
Me_2CO	-47^{**}	153	1.3
MeCOEt	-73	140	1.3
Me_2CHOH	-58	155	1.3
$\text{Me}_2\text{NCH}=\text{O}$	-50	133	1.2
$\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-54	150	1.4

* У бік високих, ** у бік низьких частот.

тезованих у 2-пропанолі і ДМФА, — з +5 до –58 і від +5 до –50 см^{-1} відповідно (табл. 1).

Висока температура сприяє ущільненню просторової структури полімерів, що підтверджується збільшенням напівширини $\Delta\nu_{1/2}$ і оптичної густини D , які характеризують ступінь просторової зшивки.

Залежність зміщення смуги поглинання $\nu(\text{Si-O})$ від кількості вбудованого бору свідчить про те, що всі розчинники, які використовувалися для моделювання, сприяють його проникненню в полісилоксановий скелет у всьому температурному діапазоні процесу утворення ПБС (35 $^{\circ}\text{C}$ — синтез, 120 $^{\circ}\text{C}$ — сушіння, 900 $^{\circ}\text{C}$ — випал).

Еволюція матричної полісилоксанової структури синтезованих ПБС оцінена оптичними характеристиками смуги поглинання $\nu(\text{Si-O})$ 800 см^{-1} , що відповідає повносиметричним валентним коливанням тетраедру SiO_4 . Вони змішуються ще з двома типами коливань у цій області поглинання.

Положення смуги поглинання $\nu(\text{Si-O})$ в ІЧ-спектрах ПБС залежить як від природи розчинника, так і від температури термообробки. До того ж, на її положення позначається і вищенаведений розподіл розчинників на дві групи. Так, після термообробки при 120 $^{\circ}\text{C}$ в ІЧ-спектрах ПБС, синтезованих у кетонах і 2-етоксиетанолі, зміщення зазначеної смуги поглинання складає 20 см^{-1} у бік низьких частот, а синтезованих у 2-пропанолі і ДМФА — 15 і 17 см^{-1} відповідно. Після термообробки при 900 $^{\circ}\text{C}$ зміщення смуги $\nu(\text{Si-O})$ 800 см^{-1} складає: розчинник-кетон — 33, 2-етоксиетанол — 35, 2-пропанол — 20 і ДМФА — 37 см^{-1} . Це свідчить про те, що за високих температур матрична силоксанова структура усіх синтезованих ксерогелей, залежно від природи розчинника, активно перебудовується з циклолінійної у просторово-зшити. Підтвердженням цього є підвищення величини оптичної густини D (на порядок) і напівширини смуги $\nu(\text{Si-O})$ 800 см^{-1} (табл. 2).

Отже, отримані спектральні дані свідчать про те, що утворення ПБС відбувається в рідкій фазі під час гідролітичної полісоконденсації ЕС з борною кислотою вже за температури, близької до кімнатної. Ступінь проникнення атомів бору залежить від природи розчинника і температури термообробки. Утворення первинних структур і їхня подальша еволюція регулюється протона-

Т а б л и ц я 2

Зміщення оптичних характеристик смуги поглинання $\nu(\text{Si-O})$ відносно смуги 800 см^{-1} в ІЧ-спектрах полібороетоксисилоксанових ксерогелей після термообробки

Розчинник	Зміщення $\nu(\text{Si-O})^*$, см^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}	D
Температура термообробки 120 $^{\circ}\text{C}$			
Me_2CO	20	23	0.06
MeCOEt	20	18	0.05
Me_2CHOH	15	30	0.08
$\text{Me}_2\text{NCH=O}$	17	28	0.04
$\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	20	25	0.04
Температура термообробки 900 $^{\circ}\text{C}$			
Me_2CO	33	26	0.5
MeCOEt	33	20	0.4
Me_2CHOH	20	28	0.6
$\text{Me}_2\text{NCH=O}$	37	20	0.4
$\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	35	26	0.5

* У бік низьких частот.

донорними (спирти) і протонаакцепторними (кетони) розчинниками, а також ДМФА. Це підтверджує дані, які були отримані при дослідженні полістронціосилоксанів [7].

Вплив природи органічного розчинника на процеси кристалізації ПБС вивчали за допомогою методу рентгенофазного аналізу. Результати аналізу довели, що на ступінь кристалізації боросилоксанів природа органічного розчинника має значний вплив вже на початковій стадії формування їхньої структури.

Після термообробки боросилоксанових ксерогелей при 900 $^{\circ}\text{C}$ протягом 3.5 год на рентгеновських дифрактограмах фіксуються чіткі лінії кварцу (d , нм: 0.424, 0.334, 0.245, 0.228, 0.212, 0.197, 0.181, 0.166, 0.153), γ -тридиміту (d , нм: 0.408, 0.280, 0.249) і β -кristобаліту (d , нм: 0.313, 0.283), які були ідентифіковані, спираючись на раніше отримані дані [10]. Варте уваги те, що в складі ПБС, добутих у 2-етоксиетанолі, присутня виключно кварцева фаза. Практично чистий кварц утворюється також при заміні 2-етоксиетанолу на ацетон (на дифрактограмі присутня лише одна слабка смуга $d=0.408$ нм, яка відповідає γ -тридиміту).

Залежно від природи розчинників, інтенсивності дифракційних максимумів (I/I_0 , %), що є найбільш характерними для дослідженої системи кварцевої фази новоутворень, зменшуються в ряду: Me_2CHON (100.0 %) > MeCOEt (94.4 %) > $\text{Me}_2\text{NCH=O}$ (76.8 %) > Me_2CO (55.8 %) > $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (41.1 %) (табл. 3).

Т а б л и ц я 3

Зміна інтенсивностей характеристичних максимумів (I/I_0 , %) на дифрактограмах поліборосилоксанів після термообробки при 900 °С

d , нм	Мінерал	I/I_0 , %				
		I	II	III	IV	V
0.424	Кварц	12.5	27.8	25.0	27.3	6.6
0.408	γ -Тридиміт	3.6	25.9	25.8	23.1	—
0.334	Кварц	55.8	94.4	100.0	76.8	41.1
0.313	β -Кристобаліт	—	0.6	—	—	—
0.283	—	—	0.8	—	—	—
0.280	γ -Тридиміт	—	—	—	0.8	—
0.249	—	—	4.4	—	3.9	—
0.245	Кварц	3.3	8.9	7.8	8.9	2.6
0.228	—	2.8	6.9	7.0	7.3	—
0.212	—	3.1	6.7	6.3	6.1	2.0
0.197	—	1.7	3.4	3.6	3.3	1.6
0.181	—	5.3	12.9	12.9	12.0	4.7
0.166	—	1.7	3.4	3.6	3.6	1.1
0.153	—	3.4	8.4	8.4	8.6	3.1
0.145	—	0.9	2.0	—	1.6	—
0.137	—	4.2	8.7	9.2	8.3	3.3
0.125	—	—	2.3	2.3	2.3	—
0.119	—	1.6	1.4	2.6	2.3	1.1

П р и м і т к и. d — міжплощинна відстань; розчинники: I — ацетон, II — метилетилкетон, III — 2-пропанол, IV — диметилформамід, V — 2-етоксиетанол.

Природа органічного розчинника також суттєво впливає на структурно-сорбційні характеристики ПБС. До такого висновку прийшли на основі аналізу сорбційного водопоглинання після термообробки як при 120, так і 900 °С.

Після термообробки при 120 °С і експозиції протягом 7 діб при 98 % вологості сорбційне водопоглинання ПБС, синтезованого в 2-етоксиетанолі, становить 31.4 %, тоді як сорбційне поглинання решти ПБС знаходиться в межах 20

—22.9 %. Підвищене водопоглинання ПБС, синтезованого в 2-етоксиетанолі, напевно, обумовлено заміною фрагментів (залишків) Si-O-Et на більш гідрофільні $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Et}$. Такі дані відповідають структурно-сорбційним характеристикам кремнеземних систем, які були отримані раніше [20].

Під час контакту з повітрям при 900 °С протягом 3.5 год сорбовані розчинники звільнюються, всі залишкові органічні групи, сполучені з силіцієм, вигорають, а гідроксильні групи, що збереглися, ангідроконденсуються. Все це приводить до різкого зниження сорбційного водопоглинання всіх ПБС. Після експозиції у вологій атмосфері протягом 7 діб водопоглинання ПБС знижується у такій послідовності зміни розчинників: $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (5.9 %) > Me_2CO (4.4 %) > Me_2CHON (3.4 %) > $\text{Me}_2\text{NCH=O}$ (2.5 %) > MeCOEt (2.1 %). З підвищенням температури термообробки ПБС від 120 до 900 °С їхнє водопоглинання різко знижується у 5—11 разів практично у зворотному порядку: MeCOEt (10.9 разів) > $\text{Me}_2\text{NCH=O}$ (8.6 разів) > Me_2CHON (5.9 разів) > $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (5.3 разів) > Me_2CO (4.9 разів) (табл. 4).

Це пояснюється тим, що під час термообробки при 900 °С відбувається зміна текстурних характеристик ПБС, а саме: ущільнення структури за рахунок зменшення ефективного раді-

Т а б л и ц я 4

Сорбційне водопоглинання (%) полібороетоксисилоксанових ксерогелей після термообробки

Розчинник	Час експозиції, доба		
Температура термообробки 120 °С			
Me ₂ CO	5.1	16.1	21.9
MeCOEt	3.5	17.2	22.9
Me ₂ CHON	4.4	14.3	20.0
Me ₂ NCH=O	4.2	13.7	21.6
EtOCH ₂ CH ₂ OH	18.8	23.9	31.4
Температура термообробки 900 °С			
Me ₂ CO	1.3	2.7	4.4
MeCOEt	0.6	1.4	2.1
Me ₂ CHON	1.1	1.9	3.4
Me ₂ NCH=O	0.8	1.5	2.5
EtOCH ₂ CH ₂ OH	1.5	3.2	3.9

усу пор і їхньої кількості, а також зниження відкритої пористості і питомої поверхні.

Можна узагальнити, що кристалічні перетворення ПБС пов'язані з високою чутливістю гетеросилоксанових систем до природи реакційного середовища і температури на всіх стадіях золь-гель процесу, як було встановлено і для інших систем [4]. Структуризація кремнеземовмісних систем, яка приводить до утворення кварцевої фази, залежить і від ступеня гідратації самого аморфного кремнезему [21, 22]. Це підтверджується відсутністю кристалізації дегідратованого кремнезему у вакуумі, в атмосфері азоту або сухого повітря [22]. Отримані дані свідчать про те, що органічний розчинник виконує роль регулятора процесів дегідро конденсації первинних ПБС.

Отже, експериментальні дані дослідження ПБС підтверджують, що кристалізацію і фазовий склад первинної аморфної структури поліметалосилоксанів за високих температур можна регулювати, змінюючи природу органічного розчинника на стадії їхнього золь-синтезу.

ВИСНОВКИ. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що природа органічного розчинника визначає напрям подальших перетворень первинних ксерогелів, які утворюються в синтезі поліборосилоксанів за умов високих температур золь-методом з етилсилікату і борної кислоти. Методом рентгенофазного аналізу доведено, що термообробка полібороалкоксилосилоксанових ксерогелів за високих температур переважно приводить до кварцевої фази. Показано, що вплив природи розчинника на ступінь кристалізації поліборосилоксанів визначається його нуклеофільністю, електрофільністю, молекулярним об'ємом і зменшується в ряду: $\text{Me}_2\text{CHON} > \text{MeCOEt} > \text{Me}_2\text{NCH=O} > \text{Me}_2\text{CO} > \text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. На основі аналізу сорбційного водопоглинання показано, що природа органічного розчинника також суттєво впливає на структурно-сорбційні характеристики ПБС.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены вопросы определения влияния природы органического растворителя (ацетон, метилэтилкетон, 2-пропанол, 2-этоксиэтанол, диметилформамид) на состав, структуру и кристаллические превращения полиборосилоксанов, образующихся в процессе золь-гель синтеза из тетраэтоксисилана и борной кислоты. Методом ИК-спектроско-

пии установлено, что природа растворителя в условиях высоких температур определяет направление последующих превращений первичных ксерогелей. Методом рентгенофазного анализа доказано, что термообработка ксерогелей при высоких температурах преимущественно приводит к кварцевой фазе. Найдено, что влияние природы растворителя на степень кристаллизации полиборосилоксанов определяется его нуклеофильностью, электрофильностью и молекулярным объемом. На основании анализа сорбционного водопоглощения полиборосилоксанов показано, что природа растворителя также существенно влияет на их структурно-сорбционные характеристики.

SUMMARY. There is considered the question of the influence of electronic nature of organic solvent (acetone, methylethylketone, 2-propanol, 2-ethoxyethanol, dimethylformamide) on the composition, structure and crystalline transformations of polyborosiloxanes, which have been obtained by reacting tetraethoxysilane with boric acid in the sol-gel process conditions. By IR-spectroscopy there is demonstrated that electronic nature of organic solvent determines the direction of subsequent conversions of primary xerogels at high temperatures. On the basis of X-ray phase analysis it is proved that xerogels forms quartz phase mainly at heat treatment (900 °C). It is shown that electronic nature of solvent (nucleophilic, electrophilic and molecular volume) influences on extent of crystallization of polyborosiloxanes. According to the experimental data of sorption water absorption analysis it is demonstrated, that electronic nature of solvent influences on structural-sorption characteristic numbers of polyborosiloxanes.

ЛІТЕРАТУРА

1. Волков С.В., Ковальчук Е.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. -Київ: Наук. думка, 2008.
2. Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Application / Ed. S.Sakka.-V. 1. Processing. -New York: Kluwer Acad. Publ, 2005.
3. Турова Н.Я., Яновская М.И. // Неорган. материалы. -1983. -19, № 3. -С. 693—707.
4. Свидерский В.А., Клименко В.С., Клименко С.В. // Теорет. и эксперимент. химия. -1995. -31, № 4. -С. 254—258.
5. Свидерский В.А., Воронков М.Г., Клименко С.В., Клименко В.С. // Журн. прикл. химии. -1999. -72, № 10. -С. 1600—1607.
6. Свидерский В.А., Воронков М.Г., Клименко С.В., Клименко В.С. // Там же. -2001. -74, № 7. -С. 1137—1141.
7. Малышев В.В., Воронков М.Г., Клименко С.В., Клименко В.С. // Там же. -2010. -83, № 2. -С. 277—281.

8. Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К. Гетеросилоксаны. -Новосибирск: Наука, 1984.
9. Voronkov M.G., Maletina E.A., Roman V.K. Heterosiloxanes Derivatives of Non-Biogenic Elements. -London: Harwood Academ. Publ., 1988. -Vol. 1.
10. Трапезников А.А., Ассонова Т.В., Зацепина Т.Н., Фролова Е.А. Тез. докл. IV Междунар. симп. по химии кремнийорганических соединений. -М., 1975. -Т. 2.
11. Трапезников А.А., Фролова Е.А., Зацепина Т.Н. // Высокомолекуляр. соединения. -1975. -17А, № 9. -С. 1948—1954.
12. Гридина В.Ф., Клебанский А.А., Дорофеев Л.П., Крупнова Л.Е. Там же. -1967. -9А, № 9. -С. 1946—1951
13. Voronkov M.G., Zelchan G.I., Lukevitz E. Silizium und Leben. -Berlin: Acad. Verlad., 1975.
14. Voronkov M.G. // Chem. Brit. -1973. -9. -Р. 411—415.
15. Бубнова Р.С., Деркачева Е.С., Филатов С.К., Угольников В.Л. // Физика и химия стекла. -2010. -36, № 1. -С. 79—88.
16. Сычев М.М. // Журн. неорган. химии. -1990. -63, № 3. -С. 489—498.
17. Турова Н.Я., Янковская М.Н. // Неорган. материалы. -1983. -19, № 5. -С. 693—706.
18. Colobom Ph. // Ind. Ceram. -1985. -№ 3. -Р. 186—196.
19. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. -М.: Высш. шк., 1981.
20. Свидерский В.А., Клименко В.С., Клименко С.В. // Неорган. материалы. -1998. -34, № 10. -С. 1185—1188.
21. Шарпата Г.А., Панасик Г.П., Будова Г.П. и др. // Там же. -1999. -35, № 10. -С. 1247—1251.
22. Данчевская М.Н., Крейсберг В.А., Ракчеев В.Р. и др. // Там же. -1999. -35, № 10. -С. 1243—1246.

Відкритий міжнародний університет розвитку
людини "Україна", Київ

Надійшла 30.10.2013

Е.И.Гетьман, Е.В.Борисова, С.Н.Лобода, А.В.Игнатов**СИЛИКАТЫ ЛАНТАНА И НЕОДИМА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА И ИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ**

Методом твердофазных реакций получены окси-гидроксипатиты $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, где Ln — La, Nd, и их твердые растворы $\text{La}_{9-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, которые изучены методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии. В интервале составов при значениях x от 0 до 9 лантан и неодим неограниченно замещают друг друга. Методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура окси-гидроксипатитов.

ВВЕДЕНИЕ. Апатиты щелочно-земельных элементов достаточно давно известны и образуют широкий класс неорганических изоструктурных соединений природного и синтетического происхождения [1]. Несмотря на длительную историю исследований соединений данного структурного типа, интерес к ним не ослабевает в силу многообразия их элементного состава [2—6], структурных особенностей [7—11] и целого комплекса свойств (сорбционных, каталитических, люминисцентных, сенсорных и др.) [12—19]. Оксоapatиты кремния с редкоземельными элементами изучены в меньшей степени и их можно представить производными от апатитов щелочно-земельных элементов состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$, путем сопряженного гетеровалентного замещения фосфора на кремний и кальция на лантаноид. При полном замещении кальция на лантаноид образуются оксоapatиты состава $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ с избыточным содержанием кислорода по сравнению с классическим апатитом, при сохранении стехиометрии по кислороду — с вакансиями в катионной подрешетке $\text{Ln}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [2, 17], описаны также оксоapatиты $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ с вакансиями в двух подрешетках [20]. Последние практически не изучены, поэтому в настоящей работе определены условия твердофазного синтеза и уточнена структура силикатов такого состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза в качестве исходных реактивов использовали Nd_2O_3 (НдО-1), La_2O_3 (ЛаО-СС). Третьим реагентом был наноматериал “Орисил” — высокодисперсный, высокоактивный, аморфный диоксид кремния с размером частиц 10—40 нм, применение которого способствовало протека-

нию твердофазной реакции при сравнительно низких температурах. Образцы синтезировали керамическим методом. Взвешенные в стехиометрических соотношениях исходные вещества перемешивали в агатовой ступке в течение 20 мин. Выбор условий синтеза проводили при ступенчатом повышении температуры от 800 до 1400 °С (через 100 °С). После каждого прокаливания образцы исследовали методом рентгенофазового анализа. Продолжительность прокаливания при каждой температуре определялась постоянством фазового состава.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на модернизированном дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) с электронным управлением и обработкой результатов. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для определения фазового состава составляла 2°/мин. Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда использовали массив данных, полученный из порошковой рентгенограммы, снятой в интервале углов от 15 до 115° (2 θ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно 0.05° и 3 с. Уточнение выполняли, используя программу FULLPROF.2k (версия 3.40) [21] с графическим интерфейсом WinPLOTR [22].

Оценку размеров зерен и элементный анализ проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия). Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer Spectrum BX с преобразованием Фурье в интервале 4000—400 см⁻¹.

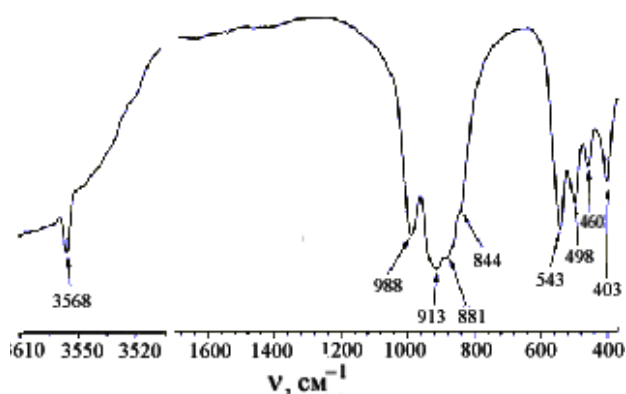
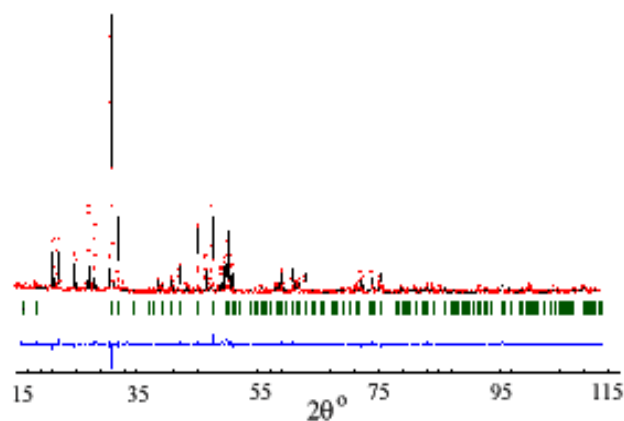
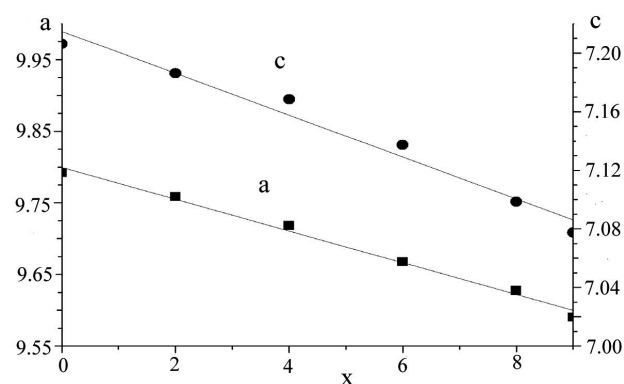
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Условия синтеза выбирали на примере образца состава $9\text{La}_2\text{O}_3 + 12\text{SiO}_2$ (табл. 1). Линии фазы со структурой апатита появляются на рентгенограмме после прокаливания при 900°C , а прокаливание при температуре 1200°C в течение 20 ч приводит к присутствию на рентгенограмме только пиков фазы апатита. Дальнейшее повышение температуры практически не вызывает изменений на рентгенограммах.

При синтезе в таких условиях образуется, по-видимому, не оксиапатит $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$, описанный в работе [20], а окси-гидроксиапатит $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$. Как видно из инфракрасного спектра (рис. 1), наряду с полосами колебаний силикат-иона в интервале частот $403\text{--}543\text{ см}^{-1}$ (ν_2 , ν_4) и $844\text{--}988\text{ см}^{-1}$ (ν_1 , ν_3) [23] присутствует полоса при 3566 см^{-1} , характерная для валент-

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав прокаленной смеси $9\text{La}_2\text{O}_3 + 12\text{SiO}_2$

$T, ^\circ\text{C}$	Относительная интенсивность ($I/I_{\text{макс}} \cdot 100, \%$) максимальных линий фаз со структурой			
	La_2O_3	SiO_2	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$
800	100	71	—	—
900	32	35	35	100
1000	25	65	20	100
1100	—	—	7	100
1200	—	—	—	100
1300	—	—	—	100
1400	—	—	—	100

Рис. 1. Инфракрасный спектр $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$.Рис. 2. Экспериментальная (•) и рассчитанная (|) рентгенограммы, а также их разность для $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$.Рис. 3. Зависимость параметров a и c элементарной ячейки образцов системы $\text{La}_{9-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$ от состава.

ных колебаний групп OH^- , расположенных в каналах структуры апатита [24].

Результаты уточнения кристаллической структуры для $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$ и $\text{Nd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$ приведены в табл. 1–3 и на рис. 2. Как видно из приведенных данных, экспериментальная и рассчитанная рентгенограммы $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$ удовлетворительно согласуются (рис. 2), факторы достоверности также имеют приемлемые значения (табл. 2).

Как видно из табл. 3, атомы лантана и неодаима занимают преимущественно положение $6h$, катионная вакансия в большинстве случаев находится в позиции $4f$. Места в позиции O4 практически полностью заняты ионами кислорода и гидроксила, то есть вакансий в каналах структуры нет, что согласуется с результатами, полученными методом ИК-спектроскопии.

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и кристаллографические данные для апатитов $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, где Ln — La, Nd

Характеристики	Состав $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$	
	Ln = La	Ln = Nd
Пространственная группа	$P6_3/m$	
Структурный тип	Апатит	
Параметры ячейки, Å: a	9.7693(3)	9.5904(9)
c	7.1864(3)	7.0776(8)
Объем ячейки, Å ³	586.70(4)	573.7(3)
Излучение $\text{CuK}\alpha$, λ_1 и λ_2 , Å	1.54056	1.54439
Интервал съемки $2\theta_{\text{мин}}$ — $2\theta_{\text{макс}}$	15.000—115.000	
Количество измеренных рефлексов	856	840
Количество уточненных параметров	36	37
Факторы достоверности: R_B , R_F	7.01, 4.49	8.25, 5.71
R_p , R_{wp}	9.50, 12.20	9.87, 13.40
χ^2	1.08	1.05

Большинство расстояний Nd—O и расстояние Nd(2)—Nd(2) меньше соответствующих расстояний в силикате лантана примерно на величину ошибки измерений (табл. 4), что объясняется тем, что ионный радиус неодима меньше ионного радиуса лантана всего на 0.05 Å [25].

Методом рентгенофазового анализа установлено образование твердых растворов $\text{La}_{9-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$ в области x от 0 до 9 после прокаливании в течение 20 ч при температуре 1200 °C. Об этом свидетельствует также и монотонное изменение параметров a и c элементарных ячеек, представленное на рис. 3. Замещение La^{3+} , который имеет больший ионный радиус, чем Nd^{3+} ,

Т а б л и ц а 3

Координаты, тепловые параметры атомов и заполнение позиций для апатитов $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, где Ln — La, Nd

Атом	Позиция	Параметр	Состав $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$		Атом	Позиция	Параметр	Состав $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$	
			Ln = La	Ln = Nd				Ln = La	Ln = Nd
Ln1	4f	x	2/3	2/3	O2	6h	x	0.587(3)	0.614(8)
		y	1/3	1/3			y	0.468(3)	0.480(6)
		z	0.0005(1)	0.0006(3)			z	1/4	1/4
		B_{iso} , Å ²	0.31(9)	0.8(3)			B_{iso} , Å ²	1.9(4)	1.4(6)
		G	0.806	0.808			G	1	1
Ln2	6h	x	0.23027(3)	0.233(9)	O3	12i	x	0.351(2)	0.343(4)
		y	0.98729(3)	0.99(2)			y	0.250(2)	0.253(4)
		z	1/4	1/4			z	0.069(2)	0.060(4)
		B_{iso} , Å ²	0.09(6)	0.05(1)			B_{iso} , Å ²	1.9(4)	1.4(6)
		G	0.963	0.960			G	1	1
Si	6h	x	0.402(2)	0.412(4)	OH	4e	x	0	0
		y	0.372(2)	0.373(3)			y	0	0
		z	1/4	1/4			z	1/4	1/4
		B_{iso} , Å ²	1.1(3)	2.1(6)			B_{iso} , Å ²	1.9(4)	1.4(6)
		G	1	1			G	0.46(3)	0.48(3)
O1	6h	x	0.324(3)	0.349(8)	O4	4e	x	0	0
		y	0.486(4)	0.498(7)			y	0	0
		z	1/4	1/4			z	1/4	1/4
		B_{iso} , Å ²	1.9(4)	1.4(6)			B_{iso} , Å ²	1.9(4)	1.4(6)
		G	1	1			G	0.46(3)	0.48(3)

обуславливает уменьшение параметров элементарной ячейки.

Результаты элементного анализа на содержание Nd, La, Si и O представлены в табл. 5. Как видно из приведенных данных, различие в величинах экспериментального и теоретического содержания элементов не превышало 1 %, что допустимо для этого метода анализа.

На примере $\text{Nd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$ методом электронной микроскопии показано (рис. 4), что элементы практически равномерно распределены по поверхности частиц, что свидетельствует об образовании однородного образца. Существующая неравномерность связана с его рельефом.

На рис. 5 представлены микрофотографии поверхности образца, снятые с помощью растрового электронного микроскопа.

Порошок мелкодисперсен, размеры агрегатов меньше 10 мкм, а зерен — до нескольких сотен нанометров.

ВЫВОДЫ. Определены условия синтеза окси-гидроксиапатитов $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, где Ln — La, Nd. Методом рентгенофазового анализа показано, что между собой они образуют непрерывный ряд твердых растворов состава $\text{La}_{9-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, о чем свидетельствует однофазность образцов и постепенное изменение

параметров ячеек во всем интервале составов. Наличие групп OH^- установлено методом инфракрасной спектроскопии по присутствию на спектрах полосы 3566 см^{-1} , характерной для ва-

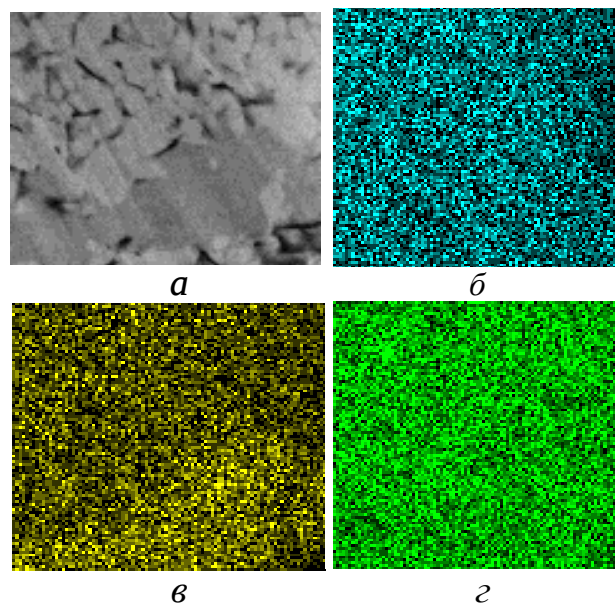


Рис. 4. Распределение элементов в образце $\text{Nd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$: а — электронное изображение поверхности образца; б — кислород; в — кремний; з — неодим.

Т а б л и ц а 4

Некоторые межатомные расстояния (Å) в структурах $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, где Ln — La, Nd

Средние межатомные расстояния	$\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$	$\text{Nd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$
$\langle \text{Ln}(1)-\text{O}(1, 2, 3) \rangle$	2.61(1)	2.60(2)
$\langle \text{Ln}(2)-\text{O}(1, 2, 3) \rangle$	2.57(2)	2.53(2)
$\text{Ln}(2)-\text{OH}, \text{O}(4)$	2.31(1)	2.36(3)
$\text{Ln}(2)-\text{Ln}(2)$	3.99(1)	3.94(4)

Т а б л и ц а 5

Элементный состав (% мас.) образцов $\text{La}_{9-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$

x	Si		Nd		La		O	
	теория	эксперимент	теория	эксперимент	теория	эксперимент	теория	эксперимент
0	9.18	9.12	—	—	68.10	67.97	22.66	22.91
6	9.02	8.92	46.34	45.92	23.17	23.02	22.27	22.14
9	8.95	8.44	68.92	68.47	—	—	22.13	23.09

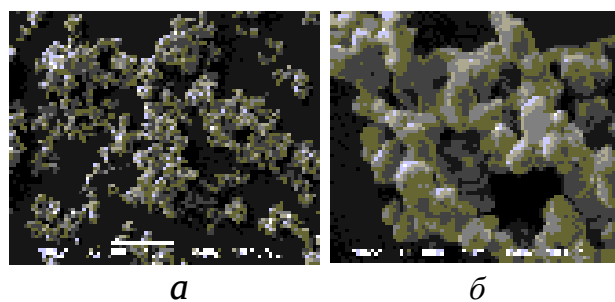


Рис. 5. Микрофотографии поверхности образца: а — увеличение в 2500; б — в 10000 раз.

лентных колебаний групп OH^- , расположенных в каналах структуры апатита, и подтверждено уточнением кристаллической структуры методом Ритвельда, так как в позиции O4 практически все места заполнены ионами кислорода и гидроксидов. Лантан и неодим занимают преимущественно положение 6h, катионные вакансии расположены в позиции 4f.

РЕЗЮМЕ. Методом твердофазних реакцій отримано окси-гідроксиапатити $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, де Ln — La, Nd, і їх тверді розчини $\text{La}_{9-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, які вивчено методами рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії і інфрачервоної спектроскопії. В інтервалі складів при значеннях x від 0 до 9 лантан і неодим необмежено заміщують один одного. Методом Рітвельда проведено уточнення кристалічної структури окси-гідроксиапатиту.

SUMMARY. Solid state reaction method derived oxy-hydroxyapatites $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, where Ln — La, Nd, and their solid solutions $\text{La}_{9-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, which have been studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. In the composition range for the values of x from 0 to 9, lanthanum and neodymium indefinitely replace each other. Rietveld method refinement of the crystal structure of oxy-hydroxyapatite.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elliott J., Wilson R., Dowker S. // Adv. X-ray Anal. -2002. -**45**, № 2. -P. 172—181.
2. Masubuchi Y., Higuchi M., Takeda T., Kikkawa S. // J. Alloys Compd. -2006. -**34**, № 6. -P. 641—644.
3. Tao S., Irvine J. // Ionics. -2000. -**6**, № 5. -P. 389—396.
4. Benmoussa H., Mikou M., Lacout J.L. // Mater. Res. Bull. -1999. -**34**, № 2. -P. 1429—1434.
5. Elkabouss K., Kacimi M., Ziyad M. et al. // J. Catal.

- 2004. -**226**, № 3. -P. 16—24.
6. Fresa R., Constantini A., Buri A. et al. // Biomater. -1995. -**16**, № 4. -P. 1249—1253.
7. Hoen Chr., Rheinberger V., Holand W. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. -2007. -**27**, № 2. -P. 1579—1584.
8. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U.V. // J. Solid State Chem. -2005. -**178**, № 5. -P. 3284—3292.
9. Masubuchi Y., Higuchi M., Kodaira K. // J. Cryst. Growth. -2003. -**247**, № 4. -P. 207—212.
10. Masubuchi Y., Higuchi M., Takeda T. et al. // Solid State Ionics. -2006. -**177**, № 6. -P. 263—268.
11. Mathew M., Brown W.E., Austin M. et al. // J. Solid State Chem. -1980. -**35**, № 7. -P. 69—76.
12. Meis C. // J. Nuc. Mater. -2001. -**289**, №1-2. -P. 167—176.
13. Naddari T., Savariault J.M., Feki H. et al. // J. Solid State Chem. -2002. -**166**, № 3. -P. 237—244.
14. Ouenzerfi R.El, Goutaudier C., Panczer G. et al. // Solid State Ionics. -2003. -**156**, № 5. -P. 209—222.
15. Sugiyama S., Minami T., Moriga T. et al. // J. Mater. Chem. -1996. -**6**, № 3. -P. 459—464.
16. Yan B., Huang H., Sui Y. // J. Sol-Gel Sci. Tech. -2005. -**36**, № 2. -P. 95—102.
17. Nakayama S., Sakamoto M. // J. Eur. Ceram. Soc. -1998. -**18**, № 6. -P. 1413—1418.
18. Meis C., Gale J.D., Boyer L. et al. // J. Phys. Chem. -2000. -**104**, № 3. -P. 5380—5387.
19. Nakayama S. // J. Mater. Sci. Lett. -2001. -**20**, -№ 5. -P. 1627—1629.
20. Guiling W., Miolin Z., Hui Z. et al. // J. Inorg. Materials. -2006. -**21**, № 5. -P. 1258—1261.
21. Rodriguez-Carvajal J. // Program FullProf.2k (version 3.40. November 2005. LLB JRC).
22. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). -Barcelona, 2000. -P. 118.
23. Bechade E., Masson O., Iwata T. et al. // Chem. Mater. -2009. -**21**, № 5. -P. 2508—2517.
24. Serret A., Cabanas M.V., Vallet Regi M. // Ibid. -2000. -**12**, № 2. -P. 3836—3841.
25. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -**32A**, № 3. -P. 751—767.

Донецкий национальный университет

Поступила 11.02.2013

УДК 544.77.052.22

О.Т.Сліпенюк, О.С.Лявинець, Т.С.Сліпенюк

ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ ПОВЕРХНІ ЧАСТИНОК НА КОАГУЛЯЦІЙНО-ФЛОКУЛЯЦІЙНЕ СТРУКТУРУВАННЯ СУСПЕНЗІЙ

Проведено експериментальні дослідження впливу дії хімічних добавок — водорозчинних полімерів поліакриламід (ПАА) і поліетиленоксиду (ПЕО), катіонної поверхнево-активної речовини (КПАР) етонію, електролітів алюмінію сульфату і калію хлориду на процеси флокуляційного структурування у водних суспензіях каоліну і полівінілхлориду. Встановлено, що важливу роль у флокуляційному структуруванні відіграє взаємодія дисперсних частинок з мікрофазою хімічних добавок.

ВСТУП. Регулювання стійкістю дисперсної фази водних суспензій різноманітних синтетичних порошків та природних мінералів має велике значення при вирішенні питань сепарації полімінеральних руд, створенні седиментаційно стійких нано- та мікроструктур, композиційних матеріалів, сорбентів токсичних забруднень водного середовища [1—3]. У зв'язку з цим необхідно досліджувати специфіку агрегативних процесів у суспензіях та впливу на них хімічних добавок. Особливий інтерес представляють собою неорганічні електроліти та водорозчинні полімери, які, за даними попередніх досліджень, здатні викликати коагуляційно-флокуляційне структурування дисперсної фази суспензій [4, 5].

Питання застосування хімічних добавок потребує ґрунтовного теоретичного та експериментального вивчення щодо специфіки їх дії на агрегативну та седиментаційну стійкість дисперсної фази водних суспензій. Дослідження особливостей утворення коагуляційно-флокуляційних структур дозволить науково-обґрунтовано виконувати як підбір хімічних добавок, так і спосіб їх введення в суспензію для інтенсифікації процесів регулювання агрегативною та седиментаційною стійкістю дисперсної фази, що знайде практичне застосування в різноманітних технологічних процесах [1—5].

Метою даної роботи є дослідження впливу фізико-хімічної природи частинок дисперсної фази та хімічних добавок на процеси флокуляційного структурування, знаходження кількісних характеристик таких процесів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження були обрані: водні суспензії каоліну (каолін — глиниста гірська порода, що

складається переважно з мінералу каолініту (90 %; містить домішки кварцу, гідролуд та ін.) Глуховецького родовища (Україна, Вінницька область); водні суспензії емульсійного полівінілхлориду (ПВХ) $[-CH_2CHCl-]_n$, стабілізованого аніонним емульгатором $C_{15}H_{31}SO_3Na$. Це дозволило дослідити вплив фізико-хімічної природи поверхні частинок дисперсної фази на процеси флокуляційного структурування.

Підбір хімічних добавок проводився з урахуванням того, що електроліти викликають коагуляційне, а водорозчинні полімери — флокуляційне структурування дисперсної фази суспензій [2, 4, 5].

Використані наступні хімічні добавки: водорозчинні полімери — поліакриламід (ПАА) ($M_r = 6.0 \cdot 10^6$) та поліетиленоксид (ПЕО) ($M_r = 2.5 \cdot 10^6$); катіонактивна ПАР — бісчетвертинна амонієва сіль, похідна етилендіаміну (етоній); електроліти — алюмінію сульфат ($Al_2(SO_4)_3$), калію хлорид.

Агрегативну та седиментаційну стійкість дисперсної фази в суспензіях у присутності хімічних добавок досліджували з використанням оптичного приладу — фотоколориметра КФК-2МП, за допомогою якого одержували величини оптичної густини та швидкості її зміни в часі.

Для роботи обирали концентрації твердої фази, за яких оптична густина (D) не перевищувала значення 2.0—2.5. Це пов'язано з тим, що при більших значеннях D різко зростає похибка експерименту внаслідок відхилення від закону Бугера—Ламберта—Бера для мутних середовищ. Використовували кварцеві кювети товщиною 3.075 мм. Робоча довжина хвилі випромінювання $\lambda = 540$ нм.

Добавки вносили по краплинах у процесі перемішування суспензії. Якщо в суспензію вводили дві добавки, то це здійснювалось поетапно. Для дослідження впливу температури на флокуляційний процес застосовували термостат.

Дисперсний склад суспензій вивчали за допомогою оптичного мікроскопу із масштабною сіткою (одна поділка дорівнює 19.3 мкм), збільшення мікроскопу — 160 разів.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Процеси агрегативного структування зручно досліджувати методом оптичної турбідиметрії, фіксуючи інтенсивність пройденого через суспензію випромінювання, а саме оптичну густину, величина якої залежить від концентрації та дисперсності дисперсної фази суспензії. Як видно з рис. 1, у присутності хімічних добавок симбатно часу седиментації відбувається прояснення дисперсійного середовища за рахунок осадження тонкодисперсних зависів каоліну. Характерним є зменшення початкової оптичної густини, що свідчить про утворення агрегативних структур дисперсної фази під дією хімічних добавок. Далі оптична густина може суттєво зменшуватись з часом седиментації (рис. 1, криві 3, 5) або практично залишається незмінною (рис. 1, криві 2, 4, 6). Це вказує на те, що утворюються флокули різних розмірів, причому, як показали мікроскопічні дослідження, в першому випадку переважають невеликі за розмірами флокули (не більше 50 мкм), які седиментують протягом декількох хвилин. Характерним є те, що флокулянт ПЕО діє на глинисту суспензію менш ефективно, ніж ПАА, що може бути пов'язане з тим, що макромолекулярна структура ПЕО більш глобуляризована, а також його макромолекули менш активні до утворення водневих зв'язків з поверхневими гідроксилами частинок глини.

Ефективність електролітів — неорганічного калію хлориду, органічного етонію на агрегативні процеси незначна і вони практично не викликають помітних змін оптичної густини суспензії. У більшості випадків оптична густина в кінці сьомої хвилини седиментації все ж таки залишається не менше 0.5. Це свідчить про те, що значна частина тонкодисперсної фракції суспензії не піддається агрегуванню і залишається в завислому стані. Більш високі показники ефективності флокуляції, яка супроводжується седиментаційною нестійкістю, одержані у випадку поє-

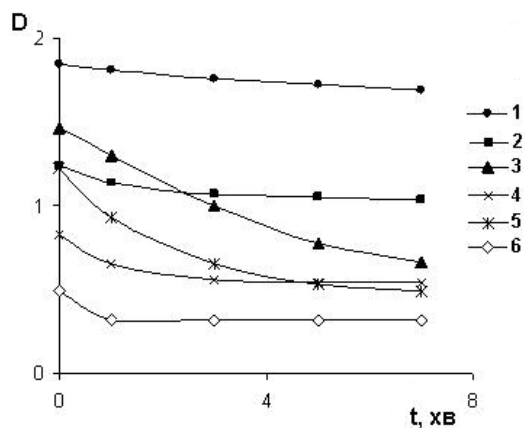


Рис. 1. Залежність величин оптичної густини водної суспензії каоліну (5 кг/м^3) від часу седиментації (концентрація кожної з добавок 0.05 кг/м^3): 1 — без добавок; 2 — ПАА, 3 — алюмінію сульфат; 4 — етоній + ПАА; 5 — алюмінію сульфат + ПЕО; 6 — алюмінію сульфат + ПАА.

тапної обробки суспензії каоліну електролітами та полімерами, зокрема етонієм і ПАА (крива 5). Це пояснюється тим, що катіони електролітів частково сприяють нейтралізації поверхневого заряду частинок ПВХ та ущільненню дифузної частини подвійного електричного шару (ПЕШ), що позитивно впливає на коагуляційну агрегацію за рахунок зменшення дії електростатичної складової розклинюючого тиску, в подальшому ці мікроагрегати флокулюються макромолекулами полімерів [8].

У випадках, представлених на рис. 1 (криві 2, 4, 6) має місце помітне зменшення величини початкової оптичної густини D_0 , у подальшому оптична густина практично не змінюється з часом седиментації t . У даних випадках утворюються великі (100 мкм і більше), щільні за структурою флокули, які осідають протягом першої хвилини седиментації і в подальшому оптична густина практично не змінюється. Це стосується випадку, коли полімер ПАА діє окремо (крива 2) або в комбінації з етонієм (крива 4) чи $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (крива 6). Дане явище може бути пов'язано з тим, що ПАА як самостійно, так і в комбінації з іншими добавками сприяє утворенню великих за розмірами флокул, які ефективно седиментують. В одержаних залежностях $D-t$ спільним є те, що процес прояснення дисперсійного середовища від тонкодисперсних зависів глини є ефективним у випадку застосування

добавок, які в розчині знаходяться у структурованому стані, а саме, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — у вигляді аквагідроксокомплексів (пластівці) [4, 5], етоній — у вигляді міцел [6], полімери — асоціатів макромолекул [7]. Це свідчить про те, що визначальним у флокуляційному структуруванні дисперсної фази є не тільки модифікація поверхні хімічними добавками, але й участь у структуруванні твердої дисперсної фази частинок мікрофази хімічних добавок.

Для визначення механізму флокуляції ми розглянули дію хімічних добавок на різні за фізико-хімічною природою поверхні частинок каоліну та ПВХ. Дію хімічних добавок ми розглядали з точки зору концентрації добавки (г/кг) відносно твердої фази, що давало можливість кількісно оцінити ефективність флокуляційного процесу в досліджуваних системах (рис. 2). На ПВХ, частинки якого мають гідрофобну поверхню і яка частково модифікована аніонним емульгатором, полімери діють слабо (рис. 2, криві 1, 2), хоча ПЕО дещо краще флокулює, ніж ПАА (рис. 2, криві 3, 4). Це пов'язано з тим, що макромолекули ПЕО у своїй структурі мають гідрофобні ланки, які більш ефективно взаємодіють з неполярною поверхнею частинок дисперсної фази ПВХ. Водночас макромолекули ПАА здатні до більш ефективної флокуляції систем, частинки яких мають гідрофільну поверхню, що ми спостерігаємо у випадку природного мінералу каоліну. Досить ефективна флокуляція, яка супроводжується седиментаційною нестійкістю при невисоких значеннях концентрації (C), переходить у стабілізацію при $C > 10$ г/кг твердої фази (рис. 2, крива 4). Аналогічно діє і $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, але з ростом його концентрації спостерігається незначне зниження седиментаційної нестійкості (крива 6). Полімер ПЕО слабо впливає на стійкість суспензії каоліну, викликаючи стабілізацію дисперсної фази при низьких концентраціях дисперсної фази і незначну дестабілізацію при зростанні C (крива 5).

Вказані явища можуть бути пояснені виходячи зі специфічної взаємодії хімічної добавки з частинками дисперсної фази. Макромолекулярні клубки полімерів здатні до адсорбції на поверхні частинок глини завдяки формуванню суцільної сітки водневих зв'язків з адсорбованими молекулами води, які в свою чергу утворюють координаційний зв'язок з об-

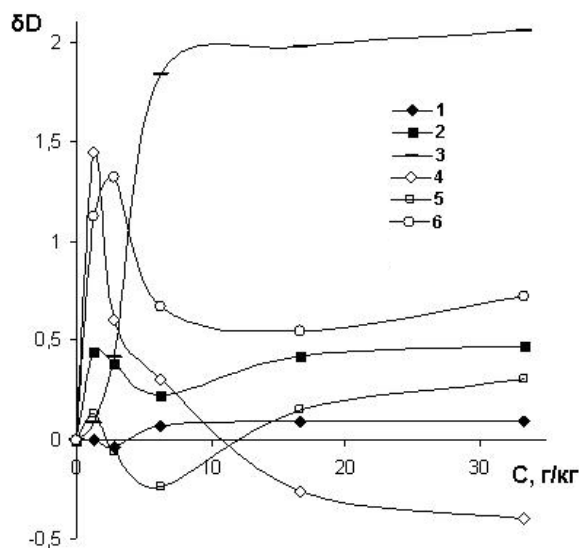


Рис. 2. Залежність величин δD для водної суспензії ПВХ (1–3) та каоліну (4–6) від концентрації хімічних добавок у розрахунку на 1 кг дисперсної фази: 1, 4 — ПАА; 2, 5 — ПЕО; 3, 6 — алюмінію сульфат.

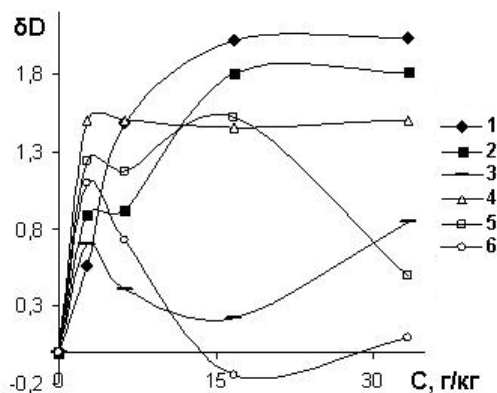


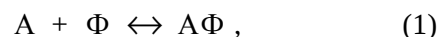
Рис. 3. Залежність зміни оптичної густини δD для суспензії ПВХ (1–3) та каоліну (4–6) від концентрації хімічної добавки (г/кг дисперсної фази): 1, 4 — АС+ПАА; 2, 5 — АС+ПЕО; 3, 6 — ПАА+ПЕО.

мінними катіонами частинок глинистого мінералу, що забезпечує достатню міцність зв'язку з поверхнею глинистого мінералу [8–10]. Амідні групи макромолекулярних ланок ПАА мають вищу здатність до утворення зв'язків з поверхнею глинистого мінералу, ніж атоми оксигену оксиетильованих ланок макромолекули ПЕО, тому ефект флокуляційного структурування суспензії каоліну в присутності ПАА дещо кращий. При високих концентраціях полімеру можливе перенасичення поверхні адсорб-

ційною мікрофазою полімеру, що викликає стабілізацію дисперсної фази каоліну за рахунок стеричного ентропійного фактору, зумовленого просторовою взаємодією макромолекулярних ланок. Це ж стосується й алюмінію сульфату, але аквагідроксокомплекси несуть позитивний електричний заряд, що сприяє притягуванню негативно зарядженої поверхні частинок каоліну і саме реалізація електростатичного притягання аквагідроксокомплексів до частинок каоліну викликає їх агрегацію, яка превалює над вкладом ентропійної складової стабілізації дисперсної фази [10].

При комбінованій дії хімічних добавок на дисперсну фазу в деяких випадках спостерігається ефект синергізму дії хімічних добавок (рис. 3). Це, в першу чергу, стосується комбінованої дії алюмінію сульфату з полімерами ПАА і ПЕО як на ПВХ (рис. 3, криві 1, 2), так і на каолін (криві 4, 5). Так, алюмінію сульфат викликає ефективну флокуляцію часток мінералу, але додавання ПЕО при високих концентраціях дещо стабілізує утворені флокули від подальшого їх росту. В той же час додавання алюмінію сульфату сприяє ефективній флокуляції суспензії каоліну, на яку вже не може вплинути стабілізуючий фактор адсорбційної мікрофази ПАА (рис. 3, крива 4). Комбінована дія полімерів ПАА і ПЕО проявляється дещо слабше як відносно каоліну (крива 6), так і ПВХ (крива 3).

Одержані експериментальні результати свідчать про те, що хімічні добавки діють ефективно в тих випадках, коли вони знаходяться у формі мікрочастинок (асоціативні структури полімерів, аквагідроксокомплекси $Al_2(SO_4)_3$, міцели ПАР). Це підтверджує гіпотезу про те, що мікрофаза хімічних добавок, зокрема асоціативні макромолекул полімерів, аквагідроксокомплексів алюмінію сульфату, може взаємодіяти з частинками дисперсної фази за механізмом гетерокоагуляції, приймаючи участь в утворенні агрегативних структур дисперсної фази [11]. Тому за аналогією з молекулярними розчинами розглянемо асоціативні рівноважні процеси в дисперсній фазі (А) при участі частинок мікрофази хімічних добавок (у даному випадку полімерів-флокулянтів), які будемо позначати Ф. Тобто в системах, що розглядаються, має місце рівноважний процес:



Швидкість флокуляційного процесу визначається рівноважними концентраціями дисперсної фази суспензії [А], полімеру [Ф], а також рівноважними концентраціями дисперсної фази [АФ] і полімеру [ФА], зв'язаних у флокули. Величини $[A_0]$, $[\Phi_0]$ — початкові концентрації дисперсної фази і полімеру:

$$W_{\text{фл}} = k_{\text{фл}}[A][\Phi] = k_{\text{фл}}([A_0] - [A\Phi])([\Phi_0] - [FA]). \quad (2)$$

Зворотній процес розпаду флокул визначається швидкістю розпаду флокул (р.фл.) дисперсної фази:

$$W_{\text{р.фл}} = k_{\text{р.фл}}[A\Phi]. \quad (3)$$

В умовах рівноваги:

$$W_{\text{фл}} = W_{\text{р.фл}}. \quad (4)$$

Враховуючи (2) і (3), одержимо:

$$k_{\text{фл}}([A_0] - [A\Phi])([\Phi_0] - [FA]) = k_{\text{р.фл}}[A\Phi]. \quad (5)$$

Введемо константу рівноваги флокуляційного процесу:

$$K = \frac{k_{\text{фл}}}{k_{\text{р.фл}}} = \frac{[A\Phi]}{([A_0] - [A\Phi])([\Phi_0] - [FA])}. \quad (6)$$

Оскільки $[A_0] \gg [\Phi_0]$, нехтуючи величинами доданків $[A_0][FA]$ та $[A\Phi][\Phi_0]$, а також ввівши ступінь флокуляції дисперсної фази $\alpha = [A\Phi]/[A_0]$, одержимо:

$$K = \frac{[A\Phi]}{[A_0](1 - \alpha)[\Phi_0]} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)[\Phi_0]}. \quad (7)$$

З рівняння (7) знаходимо величину α :

$$\alpha = \frac{K[\Phi_0]}{1 + K[\Phi_0]}. \quad (8)$$

В експерименті ми спостерігаємо за зміною оптичної густини суспензії при дії полімеру. Ця величина залежить від α наступним чином:

$$\delta D = \alpha \Delta D, \quad (9)$$

де ΔD — зміна оптичної густини в тому випадку, якщо б уся суспензія була б зфлокульованою, тому:

$$\Delta D = \Delta \epsilon [A] \cdot l, \quad (10)$$

де $\Delta \epsilon$ — зміна коефіцієнта екстинкції випро-

мінювання при переході від монодисперсної до зфлокуюваної суспензії; l — товщина кювети.

Підставивши (8) і (10) у рівняння (9), матимемо:

$$\begin{aligned}\delta D &= \alpha \Delta D = \frac{K[\Phi_0]}{1 + K[\Phi_0]} \Delta D = \\ &= \frac{K[\Phi_0]}{1 + K[\Phi_0]} [A_0] \Delta \epsilon \cdot l.\end{aligned}\quad (11)$$

Після перетворень з виразу (11) одержимо лінійне рівняння:

$$\frac{[A_0][\Phi_0]}{\delta D} \cdot l = \frac{1}{K \Delta \epsilon} + \frac{[\Phi_0]}{\Delta \epsilon}.\quad (12)$$

Із лінійних анаморфоз рівняння (12), представлених у координатах

$$\frac{[A_0][\Phi_0]}{\delta D} \cdot l - [\Phi_0],$$

визначаються константи K та коефіцієнти екстинкції ϵ .

Як видно з рис. 4, в області концентрацій полімеру до 0.2 кг/м^3 ми спостерігаємо лінійну залежність між величинами $([A_0][\Phi_0]/\delta D) \cdot l$ та $[\Phi_0]$ і з подальшим ростом концентрації полімеру спостерігається відхилення від лінійної залежності. Це може свідчити про те, що щільна оводнена адсорбційна мікрофаза дещо стабілізує дисперсну фазу, що негативно позначається на процесі флокуляції.

Із температурних залежностей констант процесу флокуляції (рис. 5), використовуючи інтегральну форму рівняння Вант-Гоффа

$$R \ln K = - \frac{\Delta H}{\Delta T} + \Delta S,$$

знаходили ентальпію ΔH та ентропію ΔS флокуляційного процесу. Були одержані наступні величини термодинамічних характеристик флокуляційного процесу:

для ПАА $\Delta H(1) = -25.5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S(1) = -47.9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;

для ПЕО $\Delta H(2) = -20.5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S(2) = -32.9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Такі величини ентальпії флокуляційного процесу свідчать про високу ефективність молекулярно-дисперсійних взаємодій частинок (за участю мікрофази полімерів), що є визначальним у процесі флокуляційного структурування суспен-

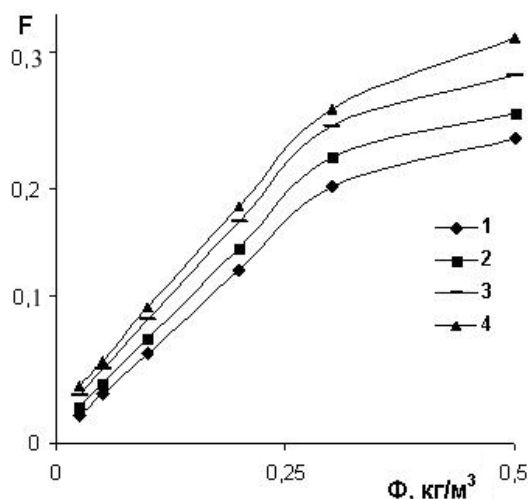


Рис. 4. Лінійні анаморфози рівняння (12) у координатах $F = ([A_0][\Phi_0]/\delta D) \cdot l$ від концентрації ПАА для каоліну при температурах: 1 — 293; 2 — 303; 3 — 313; 4 — 323 К.

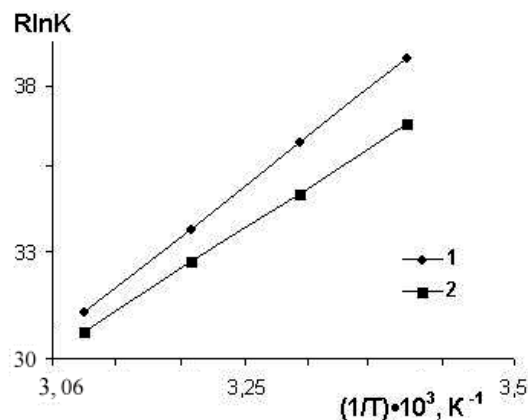


Рис. 5. Залежність $R \ln K$ від $1/T$ для суспензії каоліну (2 кг/м^3) у присутності ПАА (1) та ПЕО (2).

зії. Це досягається завдяки тому, що в процесах структурування дисперсної фази приймає участь мікрофаза полімеру, яка утворює міцний зв'язок з поверхнею частинок і яка дозволяє перебороти опір структурованих біля поверхні частинок шарів води [12, 13], завдяки чому утворюються компактні, щільні за структурою флокули, що підтверджується високими значеннями ентропії флокуляції. Такі флокули є досить міцними і не розпадаються при седиментації в гідродинамічному полі [14].

Одержані результати показують, що визначальною в структуруванні дисперсних фаз як по-

лярної поверхні (каолін), так і неполярної (ПВХ) є взаємодія частинок дисперсної фази з мікрофазою хімічних добавок-флокулянтів, а саме поліакриламиду (ПАА), поліетиленоксиду (ПЕО) і алюмінію сульфату. Велику роль у флокуляційному структуруванні відіграє фізико-хімічна природа поверхні частинок, оскільки вона впливає на їх взаємодію з мікрофазою хімічних добавок. Добавки полімерів діють селективно на суспензії, про що свідчать результати, одержані при поетапній обробці ними суспензій. Флокуляційний ефект хімічних добавок-флокулянтів залежить як від їх концентрації, так і від концентрації дисперсної фази. Особливо це стосується полімерів, оскільки їх концентрація визначає конформацію макромолекул у дисперсійному середовищі.

РЕЗЮМЕ. Проведены экспериментальные исследования влияния действия химических добавок — водорастворимых полимеров полиакриламида (ПАА) и полиетиленоксида (ПЕО), катионного поверхностно-активного вещества (КПАВ) этония, электролитов алюминия сульфата и калия хлорида на процессы флокуляционной структуризации в водных суспензиях каолина и поливинилхлорида. Установлено, что важную роль в флокуляционной структуризации играет взаимодействие дисперсных частиц с микрофазой химических добавок.

SUMMARY. Experimental studies of influence of action of chemical additions — water-soluble polymers, such as polyacrylamide (PAA) and poly(ethylene oxide) (PEO), cation surfactant ethoniy, aluminium sulfate and potassium chloride on the processes of flocculation structurization in the water suspensions of kaolin and poly-

vinylchloride are in-process undertaken. It is set that an important role in flocculation structurization is played the cooperation of dispersible particles with the microp-hase of chemical additions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гончарук В.В., Лещенко А.В., Сотскова Т.З., Соломенцева И.М. // Химия и технол. воды. -2003. -25, № 6. -С. 525—532.
2. Рулев Н.Н., Донцова Т.А. // Там же. -2003. -25, № 6. -С. 533—540.
3. Бучаченко А.Л. Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. -2003. -2, № 5. -С. 419—437.
4. Запольский А.К. Очистка воды коагулированием: Монография. -Каменец-Подольский: ЧП Медоборы, 2006, 2011.
5. Solomentseva I., Barany S., Gregory J. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. -2007. -298, № 1-2. -С. 34—41.
6. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Трифонова М.Ю., Доленко С.А. // Теорет. и эксперим. химия. -2009. -45, № 3. -С. 180—184.
7. Воробьев П.Д., Крутько Е.В., Воробьева Е.В. и др. // Коллоид.журн. -2007. -69, № 5. -С. 592—596.
8. Тарасевич Ю.И., Грибина И.А. // Там же. -1975. -37, № 4. -С. 809—811.
9. Климова Г.М., Панасевич А.А., Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г. // Там же. -1980. -42, № 2. -С. 238—244.
10. Тарасевич Ю.И., Полякова И.Г., Поляков В.Е. // Там же. -1983. -55, № 2. -С. 368—373.
11. Яремко З.М., Федущинская Л.Б., Солтыс М.Н.// Химия и технол. воды. -1991. -13, № 5. -С. 421—424.
12. Барань Ш., Мессарош Р., Козакова И., Шкварла И. // Коллоид. журн. -2009. -71, № 3. -С. 291—298.
13. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперим. химия. -2008. -44, № 1. -С. 1—23.
14. Мессарош Р., Барань М., Соломенцева И. // Коллоид.журн. -2010. -72, № 3. -С. 400—408.

Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича

Надійшла 27.11.2012

УДК 544.654.2:542.9:546.98

К.П.Руденко, В.Н.Никитенко, В.С.Кублановский**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ РЕОРГАНИЗАЦИИ
ПРИ РАЗРЯДЕ БИС-ИМИНОДИАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)**

Рассчитаны полная энергия реорганизации системы и ее составляющие — энергии реорганизации растворителя и перестройки внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона при восстановлении бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II). Вычисленные значения энергии реорганизации растворителя и энергии реорганизации внутренней координационной сферы комплексного иона находятся в согласии с теорией Догонадзе–Кузнецова. Предложен экспериментальный метод анализа в “маркусовских” координатах вольт-амперных зависимостей, позволяющий оценить полную энергию реорганизации при восстановлении координационных ионов. Полученные экспериментальные данные хорошо совпадают с расчетными.

ВВЕДЕНИЕ. Исследование энергетических характеристик электрохимического процесса, их связи с кинетическими стадиями представляет на современном этапе значительный научный интерес, поскольку расширяет представления об элементарном акте переноса электрона и позволяет управлять электродным процессом. К энергетическим параметрам электрохимического процесса следует отнести: полную энергию реорганизации системы, энергию реорганизации растворителя и энергию перестройки внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона, а также энергию активации отдельных его стадий, ее зависимость от потенциала и перенапряжения. При этом надо различать безбарьерный, классический (замедленный разряд, смешанная и диффузионная кинетика) и безактивационный разряды. Однако данные фундаментальные характеристики электрохимического процесса до сих пор не всегда можно определить экспериментально.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. В современных теориях переноса электрона основную роль в формировании Франк-Кондоновского барьера играет полная энергия реорганизации системы λ_n , состоящая из энергии реорганизации растворителя λ_p и энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона λ_k :

$$\lambda_n = \lambda_p + \lambda_k. \quad (1)$$

При гетерогенном восстановлении ионов

происходит переполяризация растворителя и перестройка параметров внутренней сферы разряжающегося координационного иона, то есть электрохимически активного комплекса (ЭАК). Основным моментом теории реорганизации растворителя является рассмотрение квантово-механического переноса электрона через границу металл—раствор в рамках адиабатического приближения Борна–Оппенгеймера [1]. В теории реорганизации растворителя определяющая роль отводится распределению диполей растворителя вблизи реагирующих частиц.

Нами предлагается полуэмпирический метод расчета полной энергии реорганизации системы λ_n , а также получения информации об энергии реорганизации растворителя λ_p и энергии перестройки параметров внутренней координационной сферы электрохимически активного комплексного иона λ_k , исходя из механизма разряда и установленного состава электрохимически активных комплексов $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$ [2].

В общем случае величина полной энергии реорганизации системы определяется природой растворителя, радиусом реагирующей частицы, изменением ее заряда, константой устойчивости комплексного иона и температурой раствора. Полная энергия реорганизации системы λ_n , то есть сумма энергий реорганизации растворителя λ_p и внутренней координационной сферы реагирующего иона λ_k связана с энергией активации реакции перехода A_0^{wa} уравнением Маркуса [3–5]:

$$A_0^{wa} = \frac{(\lambda_n + \Delta U)^2}{4 \lambda_n}, \quad (2)$$

где A_0^{wa} — энергия активации отдельного элементарного акта, то есть реакции перехода; ΔU — тепловой эффект электрохимической реакции; $|U \leq \lambda_n|$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для расчета полной энергии реорганизации системы λ_n , как следует из уравнения (2), необходимо знать значения энергии активации реакции перехода A_0^{wa} и теплового эффекта реакции ΔU . Величина $A_0^{wa} = 53.2$ кДж·моль⁻¹ определена нами ранее экспериментально в “аррениусовских” координатах из зависимости логарифмов токов обмена от обратной температуры [6—8], а величину ΔU можно определить, исходя из законов термодинамики и уравнения Томсона.

На основании законов термодинамики свободная энергия процесса ΔF равна:

$$\Delta F = \Delta U + T \frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}, \quad (3)$$

где $\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}$ — термодинамический коэффициент.

Используя уравнение Томсона

$$\Delta F = nFE, \quad (4)$$

где E — равновесный (стационарный) потенциал палладиевого электрода в исследуемой системе, можно показать, что тепловой эффект реакции ΔU , согласно уравнениям (3) и (4) равен:

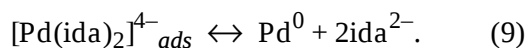
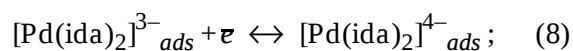
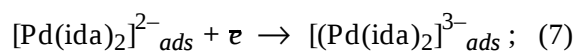
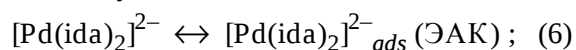
$$\Delta U = nFE - nFT \frac{dE}{dT}. \quad (5)$$

Поскольку равновесный потенциал палладиевого электрода E в исследуемой системе равен 0.171 В относительно стандартного водородного электрода, а изменение E с температурой незначительно ($dE/dT = 4.24 \cdot 10^{-3}$ В/град) то, следовательно, тепловой эффект реакции ΔU , согласно уравнению (5), равен 31.7 кДж·моль⁻¹. Подставив в уравнение (2) экспериментально полученные значения энергии активации реакции перехода 53.2 кДж·моль⁻¹ и теплового эффекта реакции 31.7 кДж·моль⁻¹, находим, что полная энергия реорганизации системы составляет 272.5 кДж·моль⁻¹.

В иминодиацетатном электролите, содержащем избыток свободного лиганда, при pH 3.8 в реакции перехода принимает участие комплексный ион $[Pd(ida)_2]^{2-}$, заряд которого про-

ходит через стадию адсорбции [2], то есть состав ЭАК совпадает с формой координационного соединения, преобладающего в объеме иминодиацетатного электролита.

Механизм электрохимического восстановления палладия (II) из кислого иминодиацетатного электролита (pH 3.8), содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, можно представить следующей схемой [2, 9]:



Следовательно, исходя из механизма процесса, можно приближенно считать, что энергия реорганизации комплексного иона приблизительно равна свободной энергии (изменению изобарного потенциала) реакции диссоциации комплекса $[Pd(ida)_2]^{2-}$ ($pK = 26.8$) [10]. Вычисленное значение энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона равно 153.4 кДж·моль⁻¹. Согласно уравнению (1), энергия реорганизации растворителя составляет 119.1 кДж·моль⁻¹.

Поскольку, согласно теории Догонадзе–Кузнецова [1], энергия реорганизации системы λ_n больше теплового эффекта реакции ΔU , то есть $|\lambda_n| \geq U$, то, следовательно, энергия активации реакции перехода A_0^{wa} определяется, в основном, взаимодействием реагентов с растворителем и перестройкой реагирующего комплекса. Энергия реорганизации растворителя λ_p лежит в пределах 50—150 кДж·моль⁻¹, а энергия реорганизации внутренней координационной сферы (перестройка реагирующих частиц) разряжающегося комплексного иона λ_k — в пределах 10—200 кДж·моль⁻¹. Вычисленные значения энергии реорганизации растворителя 119.1 кДж·моль⁻¹ и энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона 153.4 кДж·моль⁻¹ находятся в согласии с теорией Маркуса–Догонадзе–Кузнецова [1].

Значительный интерес представляет определение величины полной энергии реорганизации системы λ_n из электрохимических данных, полученных в результате обработки вольт-амперометрических кривых. Вычисление полной энер-

гии реорганизации проводили в “маркусовских” координатах, используя электрохимическое уравнение для энергии активации A_0^{wa} процесса:

$$A_0^{wa} = W_{Ox} + \frac{(\lambda_n + nF\Delta E + W_{Ox})^2}{4\lambda_n}, \quad (10)$$

где $W_{Ox} = qF\Psi'$ — энергия сближения реагирующих частиц с поверхностью электрода; Ψ' — психимический потенциал; q — заряд реагирующих частиц.

Скорость катодного процесса при существенном отклонении от равновесия ($\Delta E \geq RT/nF$), избытке индифферентного вещества и постоянной концентрации деполаризатора описывается уравнением:

$$j_k = K \exp\left(\frac{-A_0^{wa} + \alpha n F \Delta E}{RT}\right), \quad (11)$$

где K — константа скорости катодного процесса при стандартном потенциале; A_0^{wa} — энергия активации реакции перехода; остальные обозначения — общепринятые.

Исходя из уравнения замедленного разряда (11) и учитывая, что $\lambda_n \gg W$, поскольку потенциал диффузионной части двойного электрического слоя в условиях большой ионной силы близок к нулю (~ 0.001 мВ; $W_{Ox} < 4$ кДж·моль⁻¹), уравнение для тока можно представить в виде:

$$\sqrt{RT(\ln j_{\Delta E} - \ln K)} = \frac{\lambda_n^{1/2}}{2} + \frac{nF}{2\lambda_n^{1/2}} \Delta E. \quad (12)$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат функцией $\sqrt{RT(\ln j_{\Delta E} - \ln K)} = f(\Delta E)$, как следует из уравнения (12), равен $\lambda_n^{1/2}/2$, а наклон касательной к данной функции в точке $E=0$ равен $F/2\lambda_n^{1/2}$. Обработанные в соответствии с уравнением (12) в координатах $\sqrt{RT(\ln j_{\Delta E} - \ln K)} - \Delta E$ экспериментальные поляризационные ΔE , j -кривые восстановления палладия (II) из кислого иминодиацетатного электролита (рН 3.8), содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда [7], представлены на рис. 1, из которого по свободному члену $\lambda_n^{1/2}/2$ и углу наклона касательной к данной функции в точке $\Delta E=0$, равному $F/2\lambda_n^{1/2}$, определены значения полной энергии реорганизации системы λ_n .

Значение полной энергии реорганизации системы, вычисленное из отрезка, отсекаемого функ-

цией $\sqrt{RT(\ln j_{\Delta E} - \ln K)} = f(\Delta E)$ на оси ординат, при 26 °С равно 264.7 кДж·моль⁻¹, а по углу наклона касательной к данной функции в точке $\Delta E=0$ равно 269 кДж·моль⁻¹. Аналогичным образом из данных, представленных на рис. 1, определены значения полной энергии реорганизации системы λ_n при температурах 35, 40, 50 и 60 °С. Зависимость полной энергии реорганизации системы λ_n от перенапряжения ΔE при температурах 26, 35, 40, 50 и 60 °С представлена на рис. 2.

Таким образом, результаты, полученные рас-

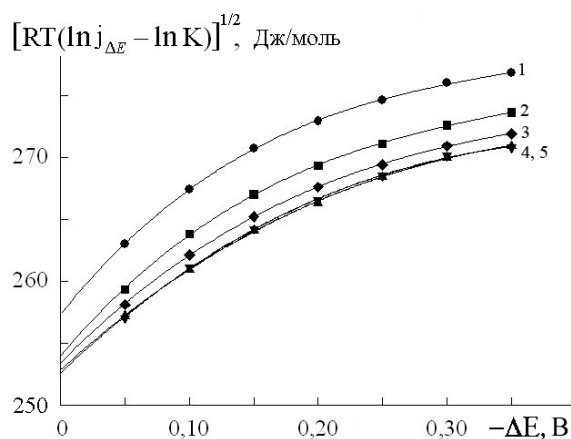


Рис. 1. Зависимость функции $\sqrt{RT(\ln j_{\Delta E} - \ln K)}$ от перенапряжения ΔE в иминодиацетатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: $[Pd(ida)_2]^{2-}$ — $5.11 \cdot 10^{-4}$; H_2ida — $5.11 \cdot 10^{-2}$; $NaClO_4$ — 1; рН 3.8 и температуре, °С: 26 (1); 35 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5).

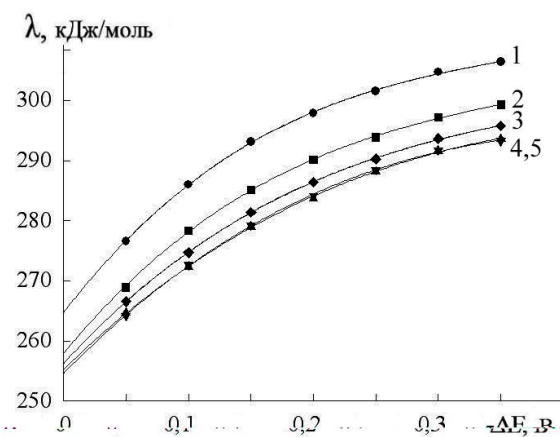


Рис. 2. Зависимость полной энергии реорганизации системы λ_n от перенапряжения ΔE в иминодиацетатном электролите палладирования при температуре, °С: 26 (1); 35 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5).

четным и экспериментальным методами, достаточно хорошо совпадают, что свидетельствует об их достоверности.

Зависимость полной энергии реорганизации системы λ_n от температуры приведена на рис. 3, из которого видно, что полная энергия реорганизации λ_n уменьшается с увеличением температуры иминодиацетатного электролита от 26 до 60 °С на 10 кДж·моль⁻¹.

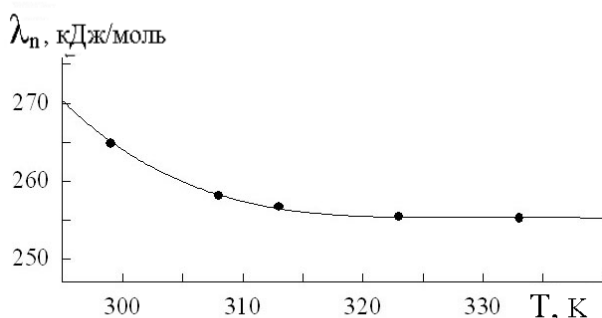


Рис. 3. Зависимость полной энергии реорганизации системы в иминодиацетатном электролите палладирования от температуры.

ВЫВОДЫ. Впервые рассчитаны полная энергия реорганизации системы, энергия реорганизации растворителя и энергия перестройки внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона. Вычисленные значения энергии реорганизации растворителя и энергии реорганизации внутренней координационной сферы комплексного иона находятся в согласии с теорией Маркуса–Догондзе–Кузнецова. Предложен экспериментальный метод определения полной энергии реорганизации при восстановлении координационных ионов из вольт-амперных зависимостей, построенных в “маркусовских” координатах. Полученные экспериментальные данные хорошо совпадают с расчетными.

РЕЗЮМЕ. Розраховано повну енергію реорганізації системи та її складові — енергії реорганізації розчинника і перебудови внутрішньої координаційної сфери реагуючого комплексного іона при відно-

вленні *bis*-імінодіацетатних комплексів паладію (II). Обчислені значення енергії реорганізації розчинника та енергії реорганізації внутрішньої координаційної сфери комплексного іона узгоджуються з теорією Догондзе–Кузнецова. Запропоновано експериментальний метод аналізу в “маркусовських” координатах вольт-амперних залежностей, що дозволяє визначити повну енергію реорганізації при відновленні координаційних іонів. Отримані експериментально дані добре співпадають з розрахунковими.

SUMMARY. The total reorganization energy of a system and its components: solvent reorganization energy and the energy rearrangement of the first coordination sphere of reacting complex ion in the reduction of palladium (II) *bis*-iminodiacetate complexes have been calculated. The calculated values of solvent reorganization energy and the reorganization energy of the first coordination sphere of complex ion are in agreement with the Dogonadze–Kuznetsov theory. An experimental method for the analysis of current potential curves in the Marcus coordinates is proposed, which allows one to estimate the total energy of reorganization in the reduction of coordination ions. The experimental data obtained are in good agreement with calculated ones.

ЛИТЕРАТУРА

1. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика и катализ. Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. -М.: Итоги науки и техники, 1978. -Т. 5.
2. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 7. -С. 56—61.
3. Изгарышев Н.А., Горбачев С.В. Курс теоретической электрохимии. -М.-Л.: Госхимиздат, 1951.
4. Энтлис С.Г., Тигерр Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. -М.: Химия, 1973.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цырлина Г.А. Электрохимия. -М.: Химия, 2006.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Вісн. Харків. ун-ту. Сер. хім. -2009. -Вип. 17 (40). -С. 270—276.
7. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 4. -С. 107—112.
8. Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Вопросы химии и хим. технологии, 2011. -77, № 4. -С. 87—89.
9. Русских Я.В., Кравцов В.И. // Электрохимия. -1997. -33, № 10. -С. 1240—1247.
10. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -P. 1498—1511.

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

Поступила 10.12.2012

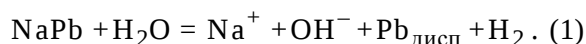
В.Ф.Козин, А.В.Близнюк, В.Д.Литовченко**РОЛЬ ГИДРИДООБРАЗОВАНИЯ В КАТОДНОМ РАЗРУШЕНИИ
ЭЛЕКТРОДНОЙ МАТРИЦЫ СВИНЦА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

Приведены результаты исследований катодного разрушения свинцовых электродов в растворах серной кислоты. Определены кинетические параметры выделения водорода на свинцовом катоде: коэффициенты переноса α_k , теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты $b_{\text{теор}}$ и $b_{\text{эксп}}$, токи обмена i_0 , перенапряжение выделения водорода ($\eta_{\text{H}_2}^0 = 1.05$ В) и рассчитано значение энергии активации ($E_{\eta_{\text{H}_2}^0} = 9.31$ кДж/моль). Показано, что причиной разрушения электродной матрицы является образование гидридов свинца. Приведены экспериментальные данные по образованию $\text{PbH}_{\text{адс}}$ и PbH_2 при катодной поляризации свинцового электрода. Предложен механизм восстановления водорода в процессе образования гидридов свинца на свинцовом катоде.

ВВЕДЕНИЕ. Свинец высокой чистоты обладает ценными физико-химическими свойствами, которые позволяют применять его в современных технологических процессах в промышленном электролизе (гидрометаллургия, электросинтез, химические источники тока) [1, 2]. В технологии электрохимических производств цинка, марганца, редких металлов, гальванотехнике в качестве анодов широкое применение нашли свинцовые аноды, легированные серебром и другими компонентами металлов [3–5]. Значительное количество свинца расходуется на производство свинцово-кислых аккумуляторов различных модификаций — безуходные [6], герметические [7], пленочные [5]. Свинец применяется также в химической, электротехнической промышленности для получения сверхпроводников состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{Vb}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ [8], и $\text{Pb}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.3}$ [9, 10]. Свинцовые сплавы являются перспективными теплоносителями для ядерной энергетики [11], реакторов на быстрых нейтронах с длительным сроком службы теплоносителей NaPbBi [12].

Многими авторами [13, 14] было показано, что при катодной поляризации свинца в водных сернокислых электролитах, в катодном пространстве и в объеме электролита наблюдается выделение дисперсного металлического порошка. Это явление приводит к разрушению не только катодов из свинца, но и олова, таллия, висмута, мышьяка, сурьмы и других металлов. Дезинтеграцию свинцовой электродной матрицы в щелочных растворах объясняли тем, что свинец

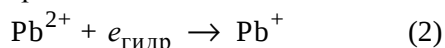
образует с выделившимся на катоде щелочным металлом интерметаллическое соединение, которое разлагается водой с образованием мелкодисперсного свинца



Изучению этого вопроса много внимания уделял Б.Н.Кабанов с сотрудниками [15, 16]. Авторы работы [13] катодную дезинтеграцию наблюдали не только в щелочных, но и в кислых электролитах. В этой связи Н.В.Зальцберг [17] предположил, что причиной катодного разрушения свинца является образование гидридов, поскольку в кислых растворах нет ионов щелочных металлов. Авторы [5, 17] отвергли эту гипотезу, отметив низкую энергию адсорбции водорода на свинце. Позже Е.Ф.Сперанская [18], признавая стадию образования гидридов, предложила иное объяснение механизма гидридообразования, рассматривая его как вторичный процесс. Первичной же стадией является образование отрицательных ионов Me^{n-} , где Me — Sb_7^{3-} , Pb_9^{4-} , As^{3-} , Se^{2-} , Te^{2-} . Все эти ионы неустойчивы, взаимодействуют с ионами H_2 и H_2O или собственными катионами, образуя гидриды, способные к саморазложению. За сравнительно большой срок до настоящего времени систематические исследования в этой области не проводили.

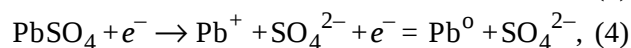
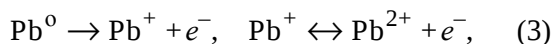
Свинец имеет электронную конфигурацию внешних $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ и может образовывать соединения со степенями окисления -4 , -2 , $+1$, $+2$, $+3$, $+4$. В водных растворах его соединения находятся в степенях окисления $+2$ и $+4$ [19]. Об-

разование Pb(I) установлено методом ЭПР при низкотемпературном радиолизе водных растворов Pb(II) [20]. При использовании метода импульсного радиолиза (ИР) образуется гитратированный электрон ($e_{\text{гидр}}^-$), который восстанавливает Pb^{2+} по реакции:



с образованием полосы поглощения с максимумом $\lambda = 300$ нм.

Разряд и ионизация электрохимической системы $\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}-\text{H}_2\text{SO}_4$ сопровождаются образованием интермедиатов Pb^+ с последующим диспропорционированием по реакции $2\text{Pb}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^0 + \text{Pb}^{2+}$ с высокой скоростью $8.2 \cdot 10^9$ моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Процесс сопровождается следующими реакциями:



протекающими стадийно.

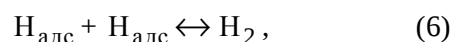
В данном сообщении приведены результаты исследований процессов при катодной поляризации свинцового электрода в серной кислоте. Предложен механизм, обуславливающий разрушение свинцового катода, предполагающий образование гидридов свинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Методом вольтамперометрии изучены катодные процессы, протекающие на свинцовых электродах, в растворах серной кислоты. Эксперименты проводили в термостатируемой герметической трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Для предотвращения проникновения кислорода в ячейку использовали жидкий галлий-индиевый затвор с температурой плавления 16 °С. Катодное пространство и электролит очищали от растворенного кислорода продуванием высокочистого аргона в течение 30 мин. Температуру в ячейке поддерживали постоянной с помощью водяного термостата U-3 с точностью ± 0.5 °С. Электролит интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки. Потенциал свинцового электрода измеряли относительно хлор-серебряного электрода сравнения ЭВЛ-1М 3.1 в насыщенном растворе KCl. Для устранения экранирования к поверхности исследуемого электрода подвели капилляр Лuggина. Вольтамперометрические исследования проводили на

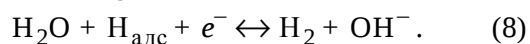
потенциостате IPC-PRO (максимальный выходной ток 1 А, диапазон регулируемых потенциалов электрода ± 4 В). Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Рабочим электродом служила пластинка металлического свинца чистотой С-О000 с поверхностью 1 см 2 . Перед экспериментом рабочий свинцовый электрод электрохимически полировали, промывали этиловым спиртом и тридистиллятом воды. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка площадью 10 см 2 .

Для идентификации гидридов свинца образовавшуюся газовую смесь подвергали химическому анализу. Полученный при катодной поляризации свинцового электрода газ поглощали 6 %-м раствором HgCl_2 в 6 н. соляной кислоте, в котором с помощью родамида В определяли свинец. Установлено, что количество выделяющегося PbH_2 из катодного пространства составляет примерно 1.5 мг/см 2 при поляризации постоянным током плотностью 50 мА/см 2 в течение 5 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Определено, что между прямым и обратным ходом поляризационных кривых (ПК) на свинцовых электродах в растворах серной кислоты наблюдается гистерезис. На рис. 1 приведены катодные ПК-кривые при прямом ($\uparrow a, в$) и обратном ($\downarrow б, з$) ходе ПК, сопровождающиеся выделением водорода на свинцовом электроде в растворах 1 н. и 2 н. H_2SO_4 . Выделение водорода на свинцовом электроде при катодной поляризации может параллельно протекать, как по химическому механизму Фольмера–Тафеля:

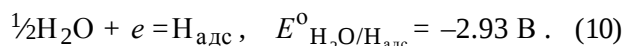
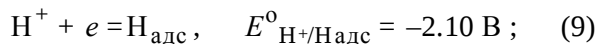
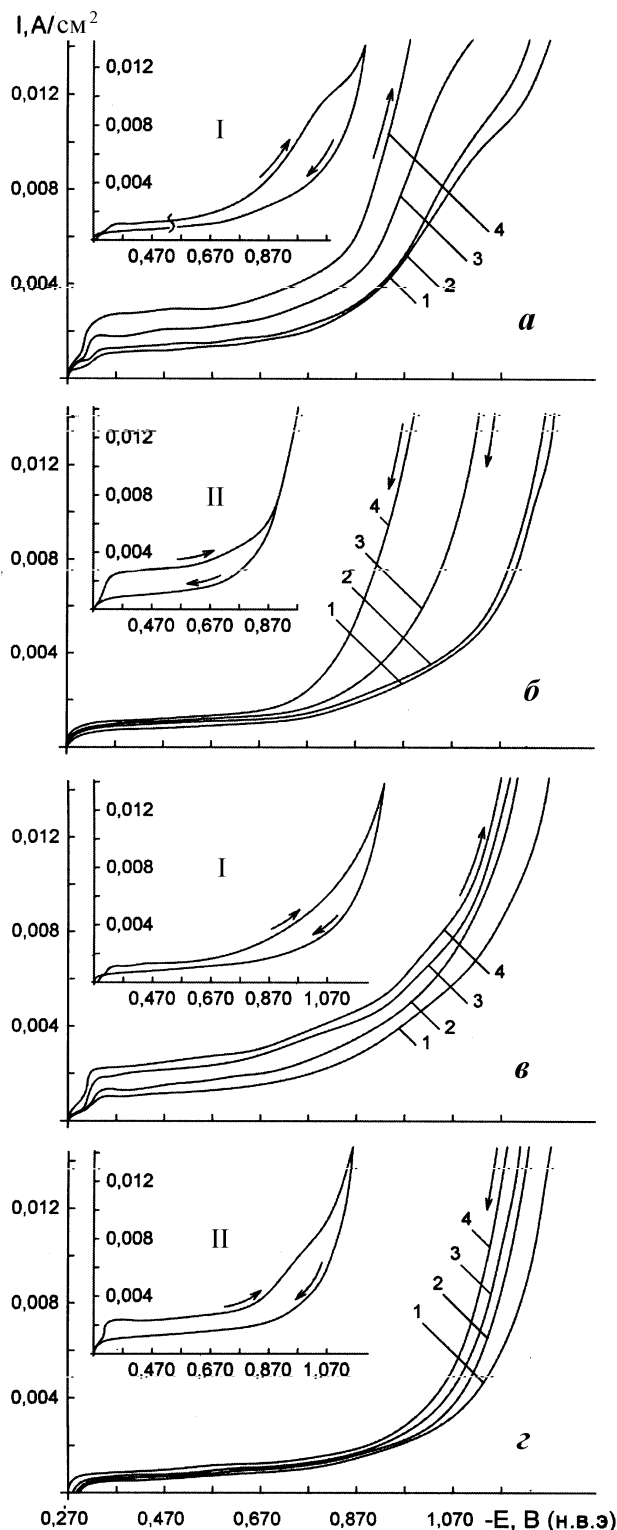


так и по электрохимическому механизму Фольмера–Гейровского [21, 22]:

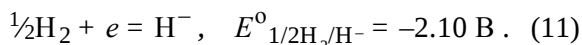


Согласно уравнению (5) образуется атомарный водород, обладающий высокой реакционной способностью, который за короткое время преобразуется в хемосорбированный водород на поверхности электрода $\text{Pb}(\text{H})_{\text{хем}}$. Приведенные стандартные электродные потенциалы полуреакций свидетельствуют о потенциальной ве-

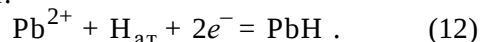
роятности протекания химических и электрохимических реакций с катодным свинцом:



Появление реакционного атомного водорода на поверхности катода обуславливает высокую вероятность образования гидридов свинца, так как стандартный потенциал полуреакции имеет следующее значение:



Соединения водорода, в которых водород присутствует в виде отрицательно заряженного гидрид-иона, обладают большой восстановительной способностью. Поэтому при электролизе водных растворов водород проникает в свинец преимущественно в виде протонов и со временем превращается в гидрид-ион. Ионы H^- , а также комплексные гидриды — сильные восстановители. При катодной поляризации свинца в системе протекают описанные выше полуреакции, приводящие к образованию гидроксида свинца по реакции:



Исходя из стандартных электродных потенциалов реакции (9) $E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{адс}}} = -2.10 \text{ В}$ и $E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} = 0.13 \text{ В}$ (отн.н.в.э) [23] можно рассчитать константу равновесия (K_p) в системе (12):

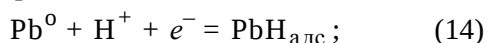
$$\lg K_p = \frac{nF(E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} - E_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{ат}}})}{RT}, \quad (13)$$

которая составляет $1.02 \cdot 10^{67}$. Следовательно, равновесие уравнения (12) смещено в сторону образования PbH. На активной катодной поверхности свинца или в объеме приэлектродного слоя молекула H_2 может под действием электрического поля диссоциировать на атомы протия $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$. Протий H обладает одним электроном и при контакте с поверхностью свинцового катода может присоединить еще один электрон и образовать гидрид-ион H^- с атомным радиусом 1.36 Å. Эффективный радиус протия равен

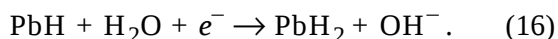
Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода на свинцовом катоде (а, б — прямой, в, г — обратный ход) в зависимости от концентрации серной кислоты: а, б — 1 н. H_2SO_4 ; в, г — 2 н. H_2SO_4 . На вставках: I и II прямой и обратный ход ПК при температуре 293 (I) и 338 (II) К. Здесь и на рис. 2: 1 — 293; 2 — 308; 3 — 323; 4 — 338 К.

0.46—0.48 Å, и по элементарным геометрическим представлениям протий может без деформации разместиться в пустотах кристаллической решетки свинца. Поэтому при электролизе на свинцовом катоде в сернокислых растворах параллельно с выделением водорода выделяется PbH. Термические константы PbH составляют: $\Delta H^{\circ}_{298} = 33.39$, $\Delta G^{\circ}_{298} = 31.77$ ккал/моль, $S^{\circ}_{298} = 60$ кал/моль·град, $\Delta H^{\circ}f_o = 61.426$, $\Delta H^{\circ}f_{298} = 60.847$, $\Delta G^{\circ}f_{298} = 54.391$, $D_o = 31.77$ ккал/моль, $H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_O = 2074$ кал/моль·град, $C^{\circ}_{p, 298} = 7.04$ кал/моль·град [24]. Гидриды свинца в соответствии с физическими и физико-химическими свойствами отнесены к ковалентным гидридам. Химия гидридов свинца недостаточно исследована вследствие нестабильности связи металл–водород. Плюмбан PbH₄ — бесцветный газ с температурой сжижения –13 °С, очень неустойчив и легко разлагается на свинец и водород. Существование высших гидридов свинца маловероятно. Пространственная структура гидроида PbH₄ отвечает тетраэдру с атомом Pb в центре. Теплота образования при 25 °С PbH₄ 59.7 ккал/моль, энергия связи Pb–H составляет 49.0 ккал/моль.

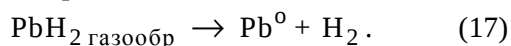
Обычно PbH₂ получают при температуре жидкого воздуха путем воздействия водорода на металлический свинец. Наряду с электрохимической десорбцией атома водорода по механизму Фольмера–Гейровского и реакцией взаимодействия ионов гидроксония с электродом, на поверхности свинцового катода могут протекать следующие реакции:



с образованием как хемосорбированного PbH, так и дигидрида свинца PbH₂ по реакции диспропорционирования (15). При катодной поляризации атомарный водород, полученный по реакции (6), обладает высокой реакционной способностью, что обуславливает образование PbH₂ в катодном приэлектродном слое:



Молекулы PbH₂ в зависимости от температуры неустойчивы, диффундируют от поверхности катода в раствор, где они и распадаются на свинец и водород:



Таким образом, протекание реакций (14) и (15) в приэлектродном слое приводит к диспергированию свинца на поверхности катода.

На рис. 1 приведены поляризационные кривые прямого и обратного хода свинцового электрода от концентрации серной кислоты. Как видно, ход поляризационных кривых имеет сложный характер и зависит от концентрации H₂SO₄ и температурного градиента. Выход на плато предельного тока гидридообразования во всех случаях зависит от состава электролита. Этот экспериментальный факт можно объяснить исходя из величины потенциала нулевого заряда $E_{\text{н.з}}$. Потенциал $E_{\text{н.з}}$ свинцового электрода в 1 н. серной кислоте по данным работ [25, 26] составляет –0.60 и –0.69 В. Из полученных результатов видно, что значение потенциала нулевого заряда –0.69 В приходится на плато предельного тока гидридообразования. С повышением температуры с 293 до 338 К и концентрации серной кислоты до 2.0 н. высота плато предельного тока возрастает и достигает 0.15—3 мА/см². Надо отметить, что до $E_{\text{н.з}} = -0.6$ — –0.69 В (отн. н.в.э) поверхность свинцового электрода заряжена положительно и, следовательно, протоны H⁺ не могут адсорбироваться на поверхности электрода.

В водном растворе серная кислота диссоциирует с образованием анионов HSO₄[–] и SO₄^{2–}. Поэтому предельный ток вплоть до величины $E_{\text{н.з}} = -0.6$ — –0.69 В определяется концентрацией отрицательно заряженных ионов HSO₄[–] и SO₄^{2–}, адсорбирующихся на положительно заряженной поверхности свинцового электрода. При сдвиге потенциала поляризации в электроотрицательную сторону ($E_i \leq E_{\text{н.з}}$) поверхность свинцового катода приобретает отрицательный заряд и на поверхности адсорбируются положительно заряженные ионы (H⁺, H₃SO₄⁺, H₃O⁺). Их концентрация значительно больше отрицательно заряженных ионов и поэтому при потенциале электрода, меньше $E_{\text{н.з}} = -0.6$ — –0.69 В, ток поляризации, как видно из рис. 1, резко возрастает. Потенциал свинцового электрода в исследуемых растворах серной кислоты устанавливался высокой скоростью и не изменялся во времени. Поэтому равновесные потенциалы, измеренные на свинцовом электроде при различных температурах, были использованы для расчета перенапряжения водорода по уравнению:

$$\eta_{H_2} = E_{\text{равн}} - E_i, \quad (18)$$

где $E_{\text{равн}}$ — равновесный потенциал; E_i — потенциал свинцового электрода, поляризованного током i . Полученные результаты зависимости перенапряжения водорода в координатах η_{H_2} — $\lg i_k$ от температуры и концентрации H_2SO_4 отражены графически на рис. 2. Линейная зависимость между катодной плотностью i (A/cm^2) и перенапряжением η для реакции выделения водорода описывается уравнением Тафеля [22]:

$$\eta_{H_2} = a + b \lg i. \quad (19)$$

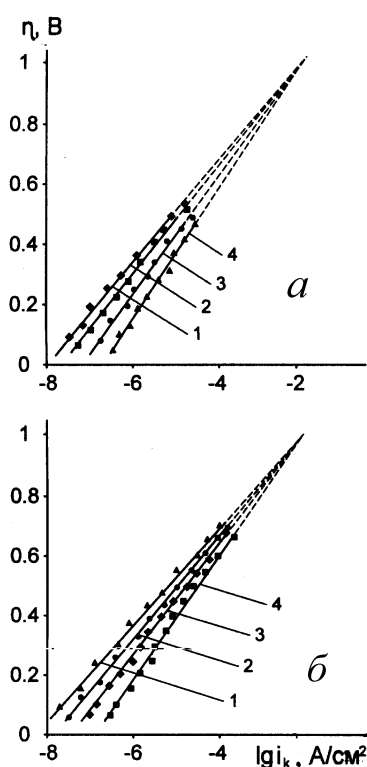


Рис. 2. Зависимость перенапряжения выделения водорода от $\lg i_k$ (а — прямой, б — обратный ход) на свинцовом электроде в 2 н. серной кислоте.

Теория замедленного разряда, так же и теория электрохимической десорбции, дают одинаковые выражения для величин a и b :

$$a = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha \cdot F} \lg i_{0,H} \quad (20); \quad b = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha \cdot F}. \quad (21)$$

Рассчитанная из опытных данных при $i = 1 A/cm^2$ и $T = 298 K$ величина a , выраженная в вольтах,

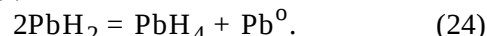
$$a = 0.118 \lg i_{0,H} \quad (22)$$

служит мерой перенапряжения водорода, $a = \eta_{H_2}$. Коэффициент перед логарифмом плотности тока в уравнении Тафеля часто выражают через $RT/\alpha F$, где α — константа, отвечающая перенапряжению при плотности тока, равной единице ($i_k = 1 A/cm^2$), соответствует выражению

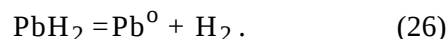
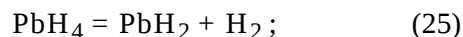
$$\alpha = \frac{RT}{b \cdot F}, \quad (23)$$

и для большинства металлов α близко к значению 0.5.

Теоретические значения b_k выделения водорода на свинцовом электроде при прямой и обратной развертках потенциала приведены в таблице. Из экспериментально полученных кривых η_{H_2} — $\lg i_k$ были рассчитаны угловые коэффициенты b_k (таблица). Они не соответствуют теоретическим значениям b_k для свинцового электрода. Подробное изучение экспериментальных данных показывает, что отклонение тафелевских угловых коэффициентов от теоретических значений обусловлено тем, что в катодном процессе наряду с протеканием реакции (9) происходит перенос заряда не только адсорбированного $PbH_{\text{адс}}$, но и хемосорбированного водорода PbH , а также гидридов свинца по уравнениям (14) и (15). Плюмбан, PbH_4 , образующийся по реакции диспропорционирования дигирида PbH_2 , представляет собой очень неустойчивое газообразное соединение:



Тетрагидрид свинца PbH_4 менее устойчив, чем дигидрид PbH_2 , и при его разложении стенки электрохимической ячейки покрываются зеркалом согласно реакциям:



При протекании реакций (24) и (26) в катодном пространстве наблюдается выделение металлических порошков. Это явление может происходить как в результате распыления (дезинтеграции) металла самого катода, так и при разряде ионов свинца, присутствующих в растворе.

Из уравнения (19) следует, что при замедлении стадии электрохимической десорбции (17) адсорбированного атомарного водорода — экспериментальные зависимости η_{H_2} — $\lg i_k$ долж-

Кинетические параметры катодного выделения водорода на свинцовом электроде при прямой и обратной развертках потенциала в 2 н. H_2SO_4 при $T = 298\text{—}358\text{ К}$

$T, \text{ К}$	α	$b_{\text{теор}}$	$b_{\text{эксп}}$	$a_k = \eta_{\text{H}_2}$	$i_0, \text{ А/см}^2$	$E_a, \text{ КДж/моль}$
В						
Прямая развертка						
298	0.388	0.118	0.150	0.501	$1.023 \cdot 10^{-7}$	32.24
308	0.382	0.122	0.160	0.501	$4.285 \cdot 10^{-6}$	38.96
323	0.343	0.128	0.187	0.501	$1.439 \cdot 10^{-6}$	48.36
338	0.337	0.134	0.199	0.500	$4.286 \cdot 10^{-5}$	76.81
Обратная развертка						
298	0.323	0.118	0.180	0.501	$1.622 \cdot 10^{-7}$	22.97
308	0.322	0.122	0.191	0.501	$6.152 \cdot 10^{-6}$	24.35
323	0.320	0.128	0.201	0.501	$2.636 \cdot 10^{-6}$	29.48
338	0.292	0.134	0.230	0.500	$6.998 \cdot 10^{-5}$	36.30

ны укладываться на прямой с теоретическими угловыми коэффициентами, которые рассчитаны по уравнению (21) в зависимости от температуры (таблица). Экспериментальные данные перенапряжения выделения водорода на свинце при прямой развертке потенциала в 2 н. H_2SO_4 от температуры представлены на рис. 2, а. Из анализа ПК были получены кинетические параметры электродной реакции выделения водорода на свинцовом электроде, в том числе коэффициенты переноса электрона α ; теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты $b_{\text{теор}}$ и $b_{\text{эксп}}$, токи обмена i_0 , перенапряжение выделения водорода η_{H_2} при $i = 1.0 \text{ А/см}^2$. Полученные значения кинетических параметров приведены в таблице.

Рассчитанное значение коэффициента переноса α на свинцовом аноде в 2 н. H_2SO_4 в интервале температур 298—338 К выше теоретического значения и составляет 0.337—0.388 В. Повышение значения α при протекании электродной реакции выделения водорода (6) обусловлено побочными реакциями выделения гидридов свинца на поверхности электрода.

Анализ катодных поляризационных кривых в координатах η_{H_2} — $\lg i_k$ при концентрации 2 н. H_2SO_4 показал, что они не отвечают теоретическим значениям $b_{\text{теор}}$ для свинцового электрода. По-видимому, это объясняется тем, что первая равновесная стадия, отвечающая реак-

ции Фольмера (5), обусловлена не только образованием атомарного адсорбированного водорода, но и гидридов PbH_4 , PbH_2 и Pb_xH_y , что приводит к деполяризационному эффекту.

В отличие от процесса Фольмера электрохимическая десорбция H_2 протекает по уравнению Гейровского (8) на занятой поверхности катода. Зависимость $\eta_{\text{H}_2}^0$ — $\lg i_k$ должна укладываться на прямые с теоретическими угловыми коэффициентами $b_{\text{теор}}$, зависящими от температуры и равными при 298 К – 0.118, 308 – 0.122, 323 – 0.128, 338 – 0.134 В. Угловые коэффициенты $b_{\text{экс}}$ при 298 К – 0.150, 308 – 0.160, 323 – 0.187, 338 – 0.199 увеличиваются с повышением температуры. Полученная тенденция для одноэлектронной реакции Гейровского (8) при условии, что α — некоторая постоянная, близкая к 0.5, обусловлена процессами

образования гидридов свинца по реакции (24) с последующей реакцией диспропорционирования (26), что приводит к деполяризационному эффекту и образованию мелкодисперсного свинца на поверхности свинцового электрода. Образование на поверхности свинцового электрода тетрагидридов и дигидридов свинца PbH_4 , PbH_2 приводит к возникновению межатомных связей у этих соединений и, как следствие, к увеличению токов обмена. В интервале температур 298—338 К ток обмена возрастает от $1.023 \cdot 10^{-7}$ до $4.286 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$. Полученные большие токи обмена свидетельствуют о деполяризационном эффекте при восстановлении водорода с образованием гидридов с различными степенями окисления на поверхности свинцового катода.

В таблице приведены кинетические параметры выделения водорода на свинцовом электроде при обратной развертке потенциала в 2 н. H_2SO_4 . Из полученных результатов видно, что кинетические параметры α , $b_{\text{теор}}$, $b_{\text{эксп}}$, i_0 и E_a незначительно отличаются от параметров выделения водорода прямого хода ПК. Токи обмена i_0 при температурах 298 и 308 К ниже и составляют $1.622 \cdot 10^{-7}$ и $6.152 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$. В то же время при температурах 323 и 338 К они возрастают от $2.636 \cdot 10^{-6}$ до $6.998 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$. Увеличение токов обмена обусловлено деполяризационным эффектом при образовании гидридов свинца Pb_xH_y .

Энергия активации (E_a) свинцового электрода при обратной развертке потенциала ниже и составляет при 298—338 К 22.97—36.30 кДж/моль, что обусловлено твердофазовыми реакциями образования и диссоциации гидридов свинца PbH и реакциями межфазного обмена:



Протекание реакции (27) связано с тем, что скорость термоадсорбционных процессов с ростом температуры и ростом при этом реакционной способности свинца к водороду (PbH) возрастает. Об этом свидетельствует сдвиг потенциала на ПК при 293—338 К в область более положительных значений (рис. 1).

На рис. 2 приведена зависимость перенапряжения выделения водорода при прямой и обратной развертке потенциала. При этом наблюдается линейная зависимость $\eta_{H_2}^0 - \lg i_k$. С ростом плотности тока значение тафелевских наклонов участков $\eta_{H_2}^0 - \lg i_k$ зависит от температуры (рис. 2). При увеличении плотности тока влияние температуры на перенапряжение водорода уменьшается и при экспонировании прямых (1—4) они пересекаются в одной точке.

В соответствии с теоретическими исследованиями авторов [27—30], точка пересечения экстраполированных тафелевских участков вольт-амперных кривых $\eta_{H_2}^0 - \lg i_k$ отвечает достижению предельного перенапряжения $\eta_{H_2}^0$. Согласно теоретическим обоснованиям [27], точка пересечения экстраполированных тафелевских участков в координатах $\eta_{H_2}^0 - \lg i_k$ отвечает достижению при $i = i_{пред}$ ($i_{пред}$ — предельная плотность тока) предельного перенапряжения (рис. 2):

$$\eta_{H_2}^0 = \frac{E_{\eta_{H_2}^0}}{\alpha z F}. \quad (28)$$

После достижения предельного перенапряжения при $\eta^0 = 1.05$ В его можно определить не только графически, но и по уравнению (28), так как электрохимическая система переходит в безактивационную область, поскольку исчезает энергетический барьер для электродного переноса заряда через границу раздела свинцовый электрод/электролит, вследствие чего отпадает необходимость затраты энергии для дальнейшего повышения перенапряжения.

Преобразовав уравнение (28), можно рас-

считать энергию активации выделения водорода на свинцовом катоде с учетом обменного равновесия образования гидрид-иона H^- с $z = 1$:

$$E_{\eta_{H_2}}^0 = \eta_{H_2}^0 \cdot \alpha \cdot z \cdot F = 1.05 \cdot 0.388 \cdot 1 \cdot 96500 = 39.31 \text{ кДж/моль}. \quad (29)$$

Полученное по формуле (29) значение $E_{\eta_{H_2}}^0$ является более точным, поскольку на нем меньше отражается вклад, обусловленный разложением гидридной составляющей свинцовой электродной поверхности при выделении водорода.

Расчетная энергия активации из температурной зависимости токов обмена для области температур 298—323 К равна 39.85 кДж/моль, а из предельного перенапряжения $E_{\eta_{H_2}}^0 = 33.31$ кДж/моль хорошо согласуются между собой, что свидетельствует о кинетическом контроле скорости выделения водорода на свинце. Рассчитанные энергии активации водорода осложнены реакциями гидридообразования и сопровождаются деполяризационным эффектом.

ВЫВОДЫ. Исследованы кинетика и механизм катодного образования водорода и гидридов свинца в растворах серной кислоты. Установлено, что катодное выделение водорода на свинцовом катоде сопровождается процессами образования гидридов свинца, что отражается на кинетических параметрах электродного процесса. Рассчитаны кинетические параметры выделения водорода на свинцовом катоде: коэффициенты переноса α_k , теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты $b_{теор}$ и $b_{эксп}$, токи обмена i_0 , перенапряжение выделения водорода. Определено предельное перенапряжение выделения водорода ($\eta_{H_2}^0 = 1.05$ В) и рассчитаны значения энергии активации, равные: $E_{\eta_{H_2}}^0 = 39.31$, $E_a = 39.85$ кДж/моль, что свидетельствует о кинетическом контроле скорости реакции выделения водорода. Показано, что образование гидридов свинца при выделении водорода на свинцовом катоде оказывает влияние на величины угловых коэффициентов $b_{эксп}$ поляризационных кривых. Приведены экспериментальные данные по образованию $PbH_{адс}$ и PbH_2 при электролизе на свинцовом электроде. Установлено, что протекание реакции диспропорционирования моногидридов свинца приводит к образованию дигидридов свинца и мелкоди-

сперсного порошка свинца в объеме электролита и на поверхности электрода.

РЕЗЮМЕ. Приведено результати досліджень катодного руйнування свинцевих електродів у розчинах сірчаної кислоти. Визначено кінетичні параметри виділення водню на свинцевому катоді: коефіцієнти переносу α_k , теоретичні та експериментальні кутові коефіцієнти $b_{\text{теор}}$ і $b_{\text{експ}}$, струми обміну i_0 , перенапруження виділення водню ($\eta_{\text{H}_2}^0 = 1.05 \text{ В}$) і розраховані значення енергії активації $E_{\eta} = 39.31 \text{ кДж/моль}$. Показано, що причиною руйнування електродної матриці є утворення гідридів свинцю. Наведено експериментальні дані по утворенню $\text{PbH}_{\text{адс}}$ і PbH_2 при катодній поляризації свинцевого електрода. Запропоновано механізм відновлення водню в процесі утворення гідридів свинцю на свинцевому катоді.

SUMMARY. The paper presents results of studies of the cathodic breakdown of lead electrodes in sulfuric acid solutions. The kinetic parameters of hydrogen evolution at a lead cathode: transfer coefficients α_k , Theoretical and experimental angular coefficients b_{th} and b_{exp} , exchange currents i_0 , hydrogen evolution overpotential ($\eta_{\text{H}_2}^0 = 1.05 \text{ V}$) have been determined, and the value of activation energy ($E_{\eta} = 39.31 \text{ kJ/mol}$) has been calculated. It has been shown that the cause of the breakdown of electrode matrix is the formation of lead hydrides. Experimental data on the formation of PbH_{ads} and PbH_2 on the cathodic polarization of lead electrode are presented. A mechanism of the reduction of hydrogen during the formation of lead hydrides on lead cathode is proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. Химические и электрохимические методы глубокой очистки. -Киев: Наук. думка, 2002.
2. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. Физикохимия и металлургия высокочистого свинца. -М.: Металлургия, 1991.
3. Kozin V.F., Sheka I.A., Pilipchuk N.A. // New Silver Techno. -1978. -№ 2.-Р. 2—3.
4. Козин Л.Ф., Козин В.Ф. // Защита металлов. -1997. -33, № 2. -С. 153—159.
5. Козин Л.Ф., Козин В.Ф. // Там же. -1997.-33, № 6. -С. 609—615.
6. Рыбалка К.В. // Электрохимия. -1992. -28, № 5. -С. 828—830.

7. Маишурян Э.Г. // Электронные компоненты. -2006. -№ 6. -С. 20—24.
8. Biju A., Aloysius R.P., Syamaprasal Y. // Mater. Lett. -2007. -61, № 3. -Р. 648—654.
9. Камзина Л.С., Раевский И.П. // Физика тв. тела. -2008. -50, № 2. -С. 297—302.
10. Serum P.M., Biju A. // J. Amer. Ceram. Soc. -2007. -90, № 10. -Р. 3138—3141.
11. Субботин В.А., Арнольдов М.Н., Козлов Ф.А. // Атом. энергия. -2002. -92, № 1. -С. 31—42.
12. Безносков А.В., Пинаев С.С., Муравьев Е.В. // Там же. -2005. -98, № 2. -С. 111—118.
13. Bredig G., Haber F. // Ber. Deutst chem. Ges. -1998. -31, № 4. -Р. 2741—2744.
14. Гладышев В.П., Козловский М.Т., Гейнрихс К.Я. // Докл. АН СССР. -1969. -184, № 1. -С. 144—146.
15. Кабанов Б.Н., Астахов И.И., Киселева И.Г. // Успехи химии. -1965. -98. -С. 1813—1816.
16. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г. Астахов И.И., Томашова Н.Н. // Электрохимия. -1965. -1, № 3. -С. 1023—10269.
17. Salzberg H.W. // J. Electroch. Soc. -1953. -100. -Р. 146—152.
18. Сперанская Е.Ф. // Электрохимия. -1967. -3, № 10. -С. 1212—1213.
19. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 2. - С. 345.
20. Еришов Б.Г., Александров А.И., Спицын В.И. // Докл. АН СССР. -1976. -229, № 5. -С. 1120—1124.
21. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
22. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. -М.: Наука, 1988.
23. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. -М.: Мир, 1980.
24. Термические константы веществ в. 4 т / Под ред. В.П.Глушко. -М.: Химия, 1970.
25. Хейфец В.Л., Красиков Б.С., Ротинян А.Л. // Электрохимия. -1970. -6, № 7. -С. 916—924.
26. Колотыркин Я.М. // Российский хим. журн. (Журн. Рос. хим. общ-ва Д.И.Менделеева). -1993. -37, № 1. -С. 46—55.
27. Городыцкий А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза.-Киев: Наук. думка, 1988.
28. Городыцкий А.В., Карасева Т.А., Матиясевич А.М., Орешников В.Г. // Докл. АН СССР. -1987. -295, № 4. -С. 846—848.
29. Кришталек Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. -М.: Наука, 1979.
30. Кришталек Л.И. // Успехи химии. -1965. -34, № 10. -С. 1831—1845.

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

Поступила 28.01.2013

УДК 547.857.4'293.057.03/.04-043.4

К.В.Александрова, С.В.Левіч, О.С.Шкода

СИНТЕЗ, РЕАКЦІЇ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ β -(3-БЕНЗИЛКСАНТИНІЛ-8)ПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ

Розроблено прості препаративні методики синтезу β -(3-бензилксантиніл-8)-пропіонової кислоти, її 7-заміщених, водорозчинних амонійних солей, естерів, гідразиду, іліденгідразидів, N-фенілгідразинокарботіоаміду та продукту його циклізації — 3-бензил-8-[2-(4-феніл-5-тіо-4Н-1,2,4-тріазол-3-іл)-етил]ксантину. Структуру синтезованих сполук підтверджено даними елементного аналізу, ^1H ЯМР-спектроскопії та мас-спектрометрії.

ВСТУП. Хімічна модифікація біологічно активних речовин природного генезу є одним з найбільш важливих напрямів створення нових лікарських засобів [1, 2]. У цьому аспекті велику зацікавленість представляють похідні ксантину, які проявляють широкий спектр фармакологічної дії (антиоксидантна, діуретична, антигіпертензивна тощо) [3—7].

У ряді робіт [3, 8—10] автори значну увагу приділяють синтезу похідних ксантину з відмінним від метилу замісником в положенні 3, введення якого можливо на стадії побудови піримідинового фрагменту ксантинового біциклу. Так, розрахунки за допомогою програми Chem-

Ахон [11] показали, що заміна метильного радикалу на бензильний значно збільшує показник ліпофільності молекули і, як наслідок, приводить до ймовірного збільшення біодоступності в порівнянні з аналогічними похідними 3-метилксантину.

Мета роботи — розробка ефективного методу синтезу β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонової кислоти, її функціональних похідних та вивчення їх фізико-хімічних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. β -(3-Бензилксантиніл-8)пропіонова кислота (2) одержана шляхом сплавлення 1-бензил-5,6-діамінопіримідин-2,4-діону (1) [12] з бур-

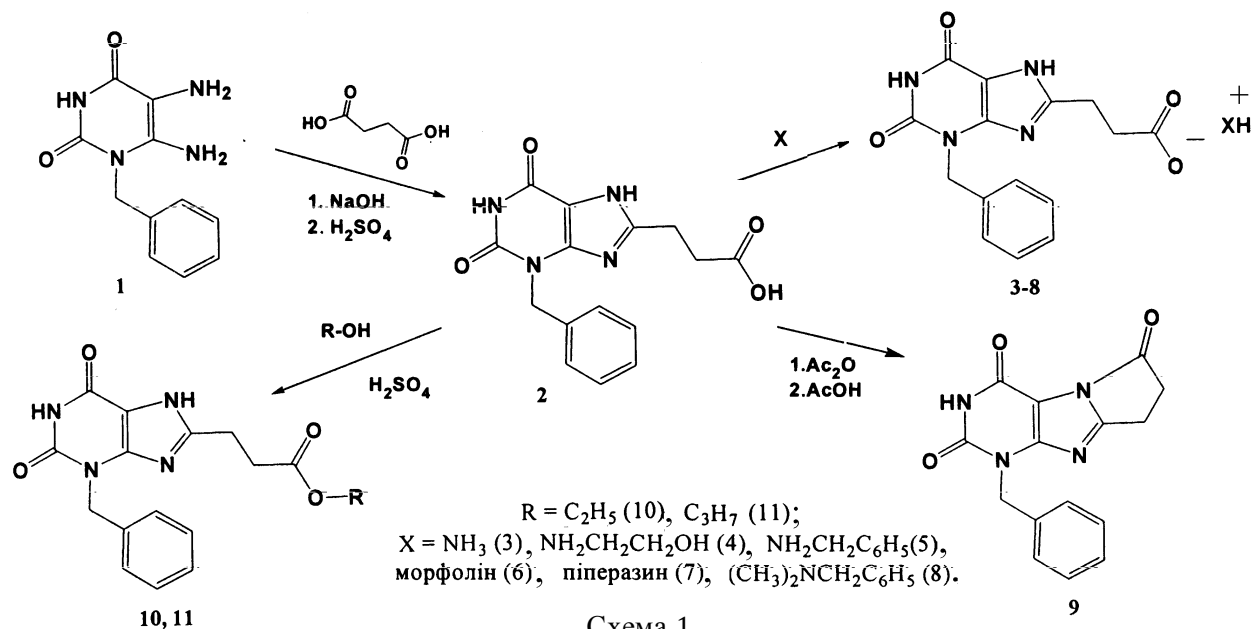


Схема 1.

штиноюю кислотою з подальшою циклізацією інтермедиату у водному розчині натрій гідроксиду (схема 1).

У ^1H ЯМР-спектрі (табл. 1) кислоти 2 реєструються поширений однопротонний синглет карбоксильного гідроксиду при 12.12 м.ч., сигнали NH-груп імідазольного та урацильного фрагментів при 13.22 (N^7H) та 11.07 м.ч. (N^1H). Наявність ароматичних протонів підтверджується мультиплетним сигналом в області 7.42—7.04 м.ч. інтенсивністю 5 протонних одиниць. Також фіксуються сигнали протонів метиленових груп у вигляді інтенсивного синглету при 5.02 м.ч. ($\text{N}^3\text{-CH}_2$) та двох триплетів (про-

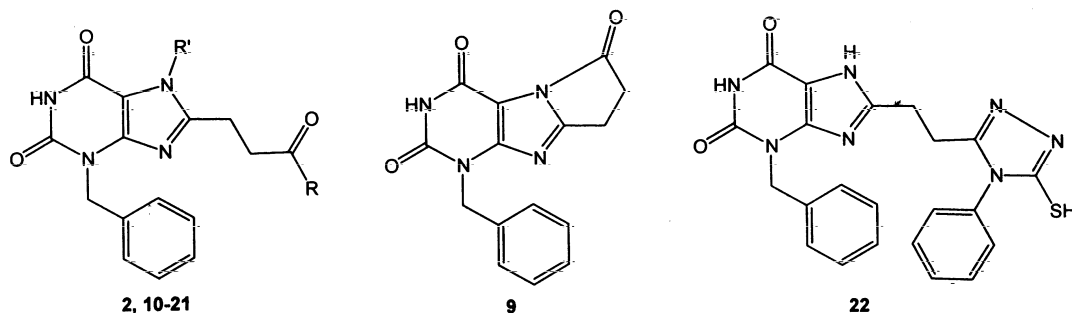
піоновий залишок) при 2.86 (CH_2COOH) та 2.63 м.ч. ($\text{C}^8\text{-CH}_2$).

Взаємодією β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонової кислоти (2) з амінами нами одержані водорозчинні солі (3–8). В якості основ використовувалися первинні аліфатичні (моноетаноламін та бензиламін), вторинні (морфолін і піперазин) та третинний (N,N-диметилбензиламін) аміни та амоніак.

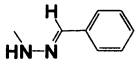
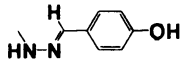
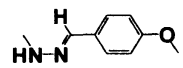
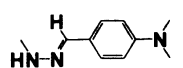
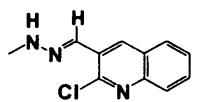
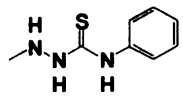
Нетривале нагрівання β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонової кислоти в суміші рівних кількостей оцтової кислоти та оцтового ангідриду дозволило отримати 1-бензил-1H,2H,3H,4H,6H,7H,8H-піроло[1,2-f]пурин-2,4,6-тріон (9) (схема 1).

Т а б л и ц я 1

^1H ЯМР-спектри синтезованих сполук 2, 9–22



Сполука	R	R^1	1H ЯМР, δ , м.ч.					
			N^7H (с, 1H)	N^1H (с, 1H)	$\text{CH}_{\text{аром}}$	CH_2 (с, 2H)	CH_2 (т, 2H)	Інші сигнали
2	–OH	–H	13.22	11.07	7.42–7.04 (м, 5H)	5.02 ($\text{N}^3\text{-CH}_2$)	2.86 ($\text{C}^8\text{-C-CH}_2$); 2.63 ($\text{C}^8\text{-CH}_2$)	12.12 (1H, с) – OH
9	—	—	—	11.42	7.32–7.13 (м, 5H)	5.09 ($\text{N}^3\text{-CH}_2$)	3.32 ($\text{N}^7\text{-CH}_2$); 3.18 ($\text{C}^8\text{-CH}_2$)	—
10	–O-C ₂ H ₅	–H	13.21	11.02	7.42–7.01 (м, 5H)	5.01 ($\text{N}^3\text{-CH}_2$)	2.92 ($\text{C}^8\text{-C-CH}_2$); 2.73 ($\text{C}^8\text{-CH}_2$)	3.98 (2H, к) – O-CH ₂ ; 1.12 (3H, т) – CH ₃
11	–O-C ₃ H ₇	–H	13.24	11.00	7.62–7.43 (м, 5H)	5.02 ($\text{N}^3\text{-CH}_2$)	3.85 (O-CH ₂); 2.94 ($\text{C}^8\text{-C-CH}_2$); 2.78 ($\text{C}^8\text{-CH}_2$)	1.48 (2H, м) – CH ₂ ; 0.89 (3H, т) – CH ₃
12	–O-C ₃ H ₇	–CH ₂ C ₆ H ₅	—	11.21	7.31–7.19 (м, 10H)	5.51 ($\text{N}^7\text{-CH}_2$); 5.03 ($\text{N}^3\text{-CH}_2$)	3.87 (O-CH ₂); 2.91 ($\text{C}^8\text{-C-CH}_2$); 2.71 ($\text{C}^8\text{-CH}_2$)	1.43 (2H, м) – CH ₂ ; 0.74 (3H, т) – CH ₃
13	–O-C ₃ H ₇	–CH ₂ (CO) - OC ₃ H ₇	—	11.29	7.48–7.23 (м, 5H)	5.16 ($\text{N}^7\text{-CH}_2$); 5.03 ($\text{N}^3\text{-CH}_2$)	4.06 (O-CH ₂); 3.94 (O-CH ₂); 2.95 ($\text{C}^8\text{-C-CH}_2$); 2.74 ($\text{C}^8\text{-CH}_2$)	1.51 (4H, м) – CH ₂ ; 0.80 (6H, т) – CH ₃
14	–OH	–CH ₂ C ₆ H ₅	—	11.18	7.39–7.19 (м, 10H)	5.51 ($\text{N}^7\text{-CH}_2$); 5.04 ($\text{N}^3\text{-CH}_2$)	2.88 ($\text{C}^8\text{-C-CH}_2$); 2.65 ($\text{C}^8\text{-CH}_2$)	12.25 (1H, с) – OH

Сполука	R	R ¹	1H ЯМР, δ, м.ч.					
			N ⁷ H (с, 1H)	N ¹ H (с, 1H)	CH _{аром}	CH ₂ (с, 2H)	CH ₂ (т, 2H)	Інші сигнали
15	–NH–NH ₂	–H	13.24	11.09	7.42–7.21 (м, 5H)	5.05 (N ³ –CH ₂)	3.36 (C ⁸ –C–CH ₂); 2.89 (C ⁸ –CH ₂)	9.05 (1H, с) – NH; 4.22 (2H, с) – NH ₂
16		–H	13.45	11.05	7.68–7.21 (м, 10H)	5.03 (N ³ –CH ₂)	3.08 (C ⁸ –C–CH ₂); 2.95 (C ⁸ –CH ₂)	11.45 (1H, с) – NH; 7.97 (1H, с) – CH
17		–H	13.28	11.07	7.48–6.75 (м, 9H)	5.04 (N ³ –CH ₂)	2.98 (C ⁸ –C–CH ₂); 2.65 (C ⁸ –CH ₂)	11.24 (1H, с) – NH; 9.83 (1H, с) – OH; 8.01 (1H, с) – CH
18		–H	13.22	11.08	7.62–6.91 (м, 9H)	5.05 (N ³ –CH ₂)	3.09 (C ⁸ –C–CH ₂); 2.93 (C ⁸ –CH ₂)	11.32 (1H, с) – NH; 7.92 (1H, с) – CH; 3.77 (3H, с) – CH ₃
19		–H	13.48	11.03	7.47–6.65 (м, 9H)	5.05 (N ³ –CH ₂)	3.17 (C ⁸ –C–CH ₂); 2.61 (C ⁸ –CH ₂)	11.21 (1H, с) – NH; 7.83 (1H, с) – CH; 2.49 (6H, с) – CH ₃
20		–H	13.22	11.18	8.24–7.07 (м, 10H)	5.06 (N ³ –CH ₂)	3.26 (C ⁸ –C–CH ₂); 3.08 (C ⁸ –CH ₂)	11.89 (1H, с) – NH; 8.42 (1H, с) – CH
21		–H	13.23	11.09	7.54–7.12 (м, 10H)	5.05 (N ³ –CH ₂)	2.95 (C ⁸ –C–CH ₂); 2.64 (C ⁸ –CH ₂)	9.99 (1H, с) – NH–C ₆ H ₅ ; 9.55 (1H, с) – (C=O)–NH; 9.48 (1H, с) – NH–C(=S)
22	—	—	13.23	11.08	7.62–7.22 (м, 10H)	4.99 (N ³ –CH ₂)	2.86 (C ⁸ –C–CH ₂); 2.79 (C ⁸ –CH ₂)	13.69 (1H, с) – SH

У ¹H ЯМР-спектрі сполуки 9 у порівнянні з кислотою 2 відсутні сигнали карбоксильного гідроксилу та NH-групи імідазольного фрагменту, що свідчить про утворення трициклічної структури. Також реєструються однопротонний синглет NH-групи положення 3 (при 11.42 м.ч.), мультиплетний сигнал ароматичних протонів інтенсивністю 5 протонних одиниць (в області 7.32 — 7.13 м.ч.), синглет N¹CH₂-групи при 5.09 м.ч. та сигнали метиленових груп положень 7 та 8 пірольного фрагменту (при 3.32 та 3.18 м.ч. відповідно).

З метою хімічної модифікації кислоти 2 нами була проведена її естерифікація з утворенням сполук 10 та 11. Реакцію проводили в спиртовому середовищі (етанол чи *n*-пропанол) у присутності концентрованої сульфатної кислоти та невеликої кількості діоксану.

У ¹H ЯМР-спектрах естерів 10 та 11 відсу-

тні сигнали карбоксильних гідроксилів, а, натомість, з'являються сигнали метиленових та метильних груп естерових залишків у вигляді квартету при 3.98 (2H, OCH₂) та триплету при 1.12 м.ч. (3H, CH₃) для сполуки 11 або триплету при 3.86 (3H, OCH₂), мультиплету при 1.48 (2H, C–CH₂–C) та триплету при 0.78 м.ч. (3H, CH₃) для сполуки 12. У спектрах також реєструються інші сигнали протонів ксантинової частини молекули (табл. 1).

Раніше [13] нами було показано, що алкілювання 3-арилксантинів у середовищі ДМФА в присутності еквімолярної кількості натрій гідрокарбонату перебігає за атомом нітрогену в положенні 7. Це було використано для отримання 7-заміщених (12, 13) шляхом взаємодії естеру 11 з бензилхлоридом або *n*-пропіл хлороацетатом (схема 2). Будова одержаних сполук 12 та 13 підтверджена даними ¹H ЯМР-спектроскопії

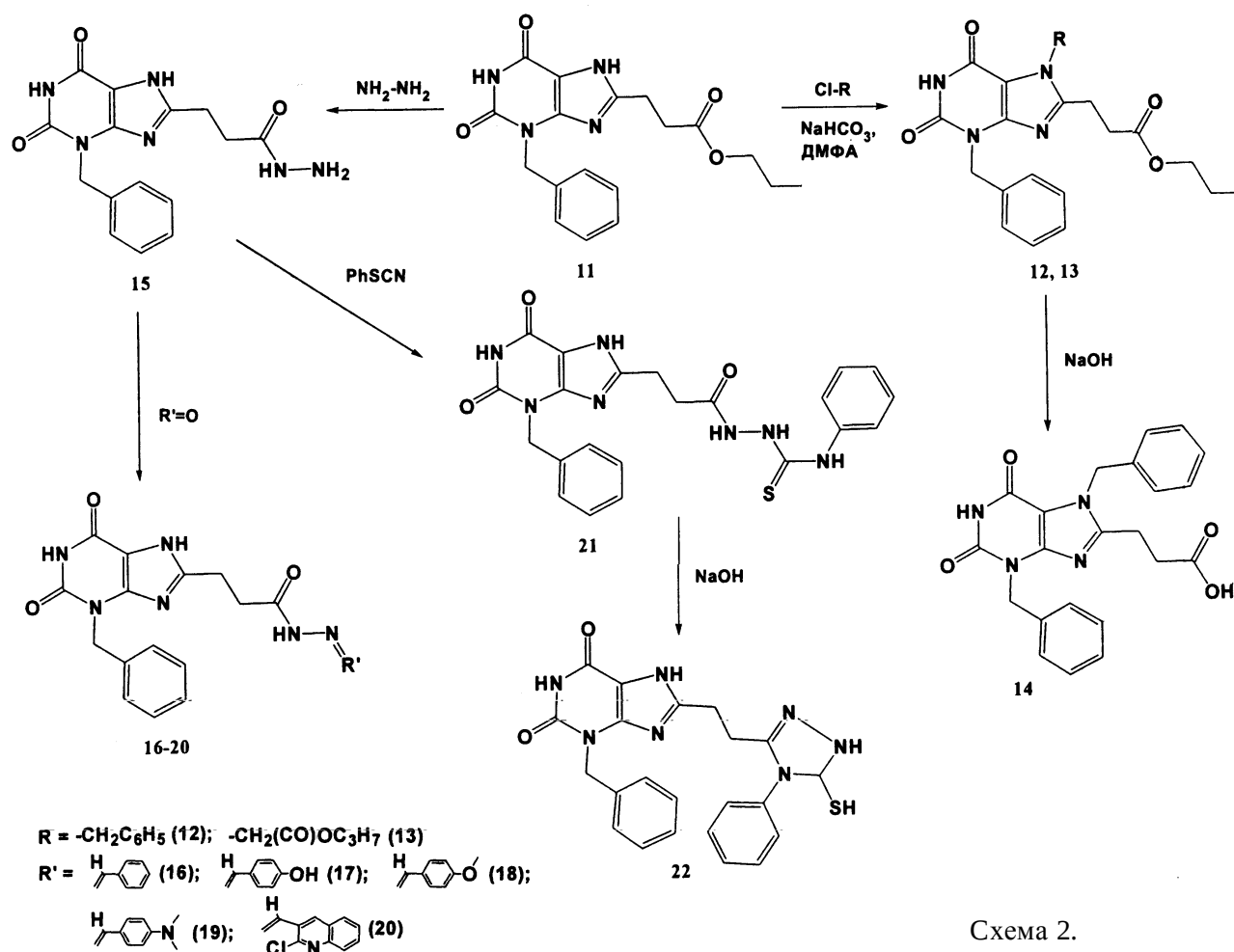


Схема 2.

(табл. 1). Так, в 1H ЯМР-спектрі сполуки 12, в порівнянні з *n*-пропіл β -(3-бензилксантиніл-8)-пропіонатом (11), відсутній сигнал NH-групи імідазольного фрагменту, натомість фіксується інтенсивний синглет метиленової групи, зв'язаної з атомом нітрогену в положенні 7 при 5.51 м.ч. (2H), а інтенсивність сигналу ароматичних протонів збільшується до 10, що також підтверджує наявність замісника в положенні 7.

На прикладі сполуки 14, що була отримана лужним гідролізом *n*-пропіл β -(3,7-добензилксантиніл-8)пропіонату (12), показана можливість синтезу нових 7-R-заміщених β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонової кислоти (схема 2).

Взаємодією естеру 11 з надлишком гідразиногідрату в спиртовому середовищі був отриманий гідразид β -(3-бензилксантиніл-8)пропіо-

нової кислоти 15.

У 1H ЯМР-спектрі сполуки 15 відсутні сигнали метиленових груп естерних залишків, натомість реєструються сигнали ацетгїдразидного радикалу у вигляді поширених синглетів при 9.05 (1H) – NH та 4.22 м.ч. (2H) – NH_2 .

Надалі встановлено, що нетривале нагрівання гїдразиду 15 у водному діоксані в присутності ацетатної кислоти з ароматичними альдегідами приводить до утворення відповідних іліденгїдразидів (16–20), а взаємодія з фенілізотіоціонатом перебігає з утворенням відповідного N-фенілгїдразинокарботіаміду 21 (схема 2).

У 1H ЯМР-спектрах гїдразонів (16–20), в порівнянні зі спектрами вихідного гїдразиду 15, з'являються синглети в інтервалі 8.42–7.83 м.ч., обумовлені резонансним поглинанням азометинових протонів альдегідного залишку. Всі ін-

ші сигнали протонів відповідають будові іліденгідразинових замісників у положенні 8 ксантинового біциклу (табл. 1).

У мас-спектрі сполуки 21 реєструється пік молекулярного іона з m/z 463 (M^+), який відповідає розрахованій молекулярній масі та бруто-формулі $C_{22}H_{19}N_7O_2S$. Наявність іонів з m/z 328 [$M^+ - C_7H_5NS$], 263 [$M^+ - C_{11}H_8N_2O_2$], 150 [$M^+ - C_{15}H_{15}N_5O_3$], 135 [C_7H_5N] та 93 [$M^+ - C_{16}H_{14}N_6O_3S$] однозначно показує наявність N-фенілгідразинокарботіоамідного радикалу. Реєстрація іонів з m/z 370 [$M^+ - C_6H_7N$], 313 [$M^+ - C_7H_6N_2S$], 296 [$M^+ - C_7H_9N_3S$], 215 [$M^+ - C_{11}H_{12}N_4OS$] свідчить про будову залишку пропіонової кислоти в положенні 8. Утворення іонів з m/z 373 [$M^+ - C_7H_6$] та 91 [$M^+ - C_{15}H_{14}N_7O_3S$] дозволяє зробити висновок про присутність бензильного замісника в положенні 3.

Нагрівання карботіоаміду 21 в розчині луку веде до циклізації з утворенням 3-бензил-8-[2-(4-феніл-5-тіо-4Н-1,2,4-тріазол-3-іл)етил]ксантину (22) (схема 2), в 1H ЯМР-спектрі якого (табл. 1) не фіксуються сигнали NH-протонів гідразинокарботіоамідної групи та реєструються синглети при 13.69 м.ч., що обумовлено резонансом протону SH-групи. В мас-спектрі 3-бензил-8-[2-(4-феніл-5-тіо-4Н-1,2,4-тріазол-3-іл)етил]ксантину (22) спостерігається пік молекулярного іона з m/z 445, що відповідає розрахованій молекулярній масі та бруто-формулі $C_{22}H_{19}N_7O_2S$. Розпад M^+ під дією електронного удару починається з відщеплення сірководню з утворенням іона [$M^+ - H_2S$] з m/z 411, подальше розщеплення якого (іони з m/z 268 [$M^+ - C_8H_7N_3S$] та 215 [$M^+ - C_{11}H_{10}N_4S$]) свідчить про наявність замісника в положенні 8. Присутність у молекулі 1,2,4-тріазолового циклу підтверджується реєстрацією іонів з m/z 245 [$M^+ - C_{11}H_8N_2O_2$] та 150 [$M - C_{15}H_{13}N_5O_2$] $^+$. Розпад гіпоксантинової частини молекули характеризується іонами з m/z 417 [$M^+ - CO$] та 176 [$M^+ - C_{13}H_{11}N_5S$]. Утворення іонів з m/z 354 [$M^+ - C_7H_7$] та m/z 91 [$M^+ - C_{15}H_{12}N_7O_2S$] дозволяє зробити висновок про присутність замісника в положенні 3. Таким чином, будова тріазолілетилксантину 22 однозначно доведена даними 1H ЯМР-спектроскопії та мас-спектрометрії.

Температуру плавлення визначали відкритим способом на приладі ПТП (М). 1H ЯМР-спектри знято на приладі Bruker SF-200 (розчин-

ник $DMCO-d_6$ або $DMCO-d_6 + CDCl_3$, внутрішній стандарт — ТМС). Мас-спектри записували на приладі Varian 1200L, іонізація — електронний удар (70 eV) при прямому введенні зразка. Елементний аналіз виконано на приладі Elementar Vario L cube. Результати елементного аналізу відповідають розрахунком. Дані з фізико-хімічних властивостей синтезованих сполук наведені в табл. 1 та 2.

Т а б л и ц я 2

Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук 2–22

Сполука	$T_{пл}$, °C	Емпірична формула	Вихід, %
2	289–290	$C_{15}H_{14}N_4O_4$	76.9
3	297–298	$C_{15}H_{17}N_5O_4$	94.3
4	210–211	$C_{17}H_{21}N_5O_5$	83.3
5	220–221	$C_{22}H_{23}N_5O_4$	80.4
6	290–292	$C_{19}H_{23}N_5O_5$	82.7
7	166–167	$C_{19}H_{24}N_6O_4$	83.0
8	>300	$C_{24}H_{27}N_5O_4$	80.1
9	>300	$C_{15}H_{12}N_4O_3$	50.7
10	225–226	$C_{17}H_{18}N_4O_4$	86.4
11	216–217	$C_{18}H_{20}N_4O_4$	86.0
12	181–182	$C_{25}H_{26}N_4O_4$	87.3
13	175–176	$C_{23}H_{28}N_4O_6$	82.4
14	208–210	$C_{22}H_{20}N_4O_4$	96.1
15	>300	$C_{15}H_{16}N_6O_3$	79.9
16	285–286	$C_{22}H_{20}N_6O_3$	79.3
17	>300	$C_{22}H_{20}N_6O_4$	78.3
18	>300	$C_{23}H_{22}N_6O_4$	73.5
19	272–273	$C_{24}H_{25}N_7O_3$	71.4
20	278–280	$C_{25}H_{20}ClN_7O_3$	77.9
21	205–206	$C_{22}H_{21}N_7O_3S$	96.7
22	220–221	$C_{22}H_{19}N_7O_2S$	86.5

β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонова кислота (2). Сплавляли 23.2 г (0.1 моль) 1-бензил-5,6-діаміно-(1Н,3Н)піримідин-2,4-діону та 17.7 г (0.15 моль) бурштинової кислоти при 160 °C протягом 1 год. Сплав подрібнювали, додавали 200 мл 2 М розчину NaOH та кип'ятили 2.5 год. Розчин фільтрували в гарячому вигляді, 0.1 М розчином H_2SO_4 показник рН доводили до 4.0, потім охолоджували. Осад, що утворив-

ся, відфільтровували, сушили при $t = 70\text{--}75\text{ }^{\circ}\text{C}$ та переосаджували із водного розчину натрій гідрокарбонату.

Амонійні солі β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонової кислоти (3-8). До 3.14 г (0.01 моль) кислоти 2 додавали 10 мл води та 0.01 моль аміну і нагрівали до повного розчинення. Фільтрували розчин у гарячому вигляді, а фільтрат охолоджували, приливали ацетон, осад відповідної солі, що утворився, відфільтровували, промивали ацетоном та сушили при $80\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1-Бензил-1H,2H,3H,4H,6H,7H,8H-піроло[1,2-f]пурин-2,4,6-тріону (9). До 3.14 г (0.01 моль) β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонової кислоти додавали 15 мл льодяної оцтової кислоти та 15 мл оцтового ангідриду та кип'ятили протягом 1 год. Охолоджували та залишали на добу. Осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою, сушили при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ та перекристалізовували з етанолу.

Естери β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонової кислоти (10, 11). До суміші 3.14 г (0.01 моль) кислоти 2, 80 мл етанолу (сполука 10) чи пропанолу-1 (сполука 11) та 6 мл концентрованої сульфатної кислоти при нагріванні додавали діоксан до повного розчинення кислоти. Істинний розчин, що утворився, кип'ятили протягом 5 год, охолоджували та виливали в 300 мл води. Утворився осад, який відфільтровували, промивали водою та сушили при $t = 80\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для аналізу отримані речовини перекристалізовували з етанолу (сполука 10) чи пропанолу-1 (сполука 11).

7-заміщені n-пропіл β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонату (12, 13). До 3.56 г (0.01 моль) сполуки 11 додавали 20 мл ДМФА, 0.92 г (0.011 моль) натрій гідрокарбонату та нагрівали до повного розчинення. Після цього додавали 0.011 моль відповідного алкілуючого реагенту та кип'ятили протягом 2 год. Фільтрували розчин в гарячому вигляді, а фільтрат охолоджували та виливали в 50 мл води. Осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою, сушили при $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ та перекристалізовували з пропанолу-2.

β -(3,7-Дибензилксантиніл-8)пропіонова кислота (14). 4.46 г (0.01 моль) сполуки 12 розчиняли в 90 мл 0.5 М NaOH та кип'ятили протягом 1 год. Фільтрували розчин в гарячому вигляді, а фільтрат охолоджували та нейтралізували 0.1 М розчином сульфатної кислоти до рН 2. Осад, що

утворився, відфільтровували, промивали водою, сушили при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ та переосаджували із розчину натрій гідрокарбонату.

Гідразид β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонової кислоти (15). Суспензію 0.01 моль естеру 11 в 30 мл етанолу нагрівали 10 хв, додавали 5 мл гідразиногідрату. Утворився істинний розчин, його кип'ятили протягом 30 хв. Після охолодження в осад випадали кристали, які відфільтровували, промивали водою та сушили при $t = 80\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Іліденгідразиди β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонової кислоти (16-20). До нагрітого до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ розчину 3.28 г (0.01 моль) гідразиду 15 в 70 мл водного діоксану (1:1) додавали 3 мл льодяної оцтової кислоти та 0.011 моль відповідного альдегіду, кип'ятили протягом 15-25 хв (сполуки 16-19) або нагрівали протягом 30 хв при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (сполука 20). Після охолодження в осад випадали відповідні іліденгідразиди. Їх відфільтровували, промивали водою, сушили при $80\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$ та перекристалізовували з етанолу.

3-Бензилксантиніл-8-N-[(фенілкарбамоті-оїл)аміно]пропанамід (21). До розчину 3.28 г (0.01 моль) гідразиду 15 в суміші 40 мл діоксану та 20 мл води додавали 2.3 г (0.017 моль) фенілізотіоціанату та кип'ятили 15 хв, охолоджували, осад відфільтровували, промивали водою, пропанолом-2 та перекристалізовували з водного діоксану.

Мас-спектр (m/z , %): $[M]^+$ 463 (50.2); 373 (10.5); 370 (11.6); 329 (14.4); 328 (35.3); 313 (7.2); 296 (15.5); 215 (10.4); 137 (10.1); 136 (15.4); 135 (25.8); 116 (5.1); 93 (18.4); 91 (99.9); 77 (18.7); 67 (10.2); 66 (11.4); 65 (18.7).

3-Бензил-8-[2-(4-феніл-5-тіо-4H-1,2,4-тріазол-3-іл)етил]ксантин (22). Суміш 4.63 г (0.01 моль) карботіаміду 21 0.77 г (0.02 моль) NaOH та 70 мл води кип'ятили 1 год, охолоджували та фільтрували. До фільтрату додавали 0.1М розчин сульфатної кислоти до рН 2. Осад, що утворився, відфільтровували, промивали водою, перекристалізовували з водного діоксану.

Мас-спектр (m/z , %): $[M]^+$ 445 (52.5); 417 (37.5); 411 (11.6); 354 (8.2); 268 (7.2); 245 (5.8); 215 (10.4); 190 (18.2); 176 (33.1); 108 (8.1); 91 (99.9); 77 (18.7); 67 (11.8); 66 (12.7); 65 (15.2).

ВИСНОВКИ. Розроблені препаративні методи одержання невідомої β -(3-бензилксантиніл-8)пропіонової кислоти та її функціональних по-

хідних. Циклізацією 3-бензилксантиніл-8N-[(фенілкарбамотіоіл)аміно]пропанаміду синтезований не описаний в літературі 3-бензил-8-[2-(4-феніл-5-тіо-4Н-1,2,4-тріазол-3-іл)етил]ксантин, що може увійти до хімічних бібліотек, як похідних ксантину, так і похідних 1,2,4-тріазолу.

РЕЗЮМЕ. Разработаны простые препаративные методики синтеза β -(3-бензилксантинил-8)пропионо-вой кислоты, ее 7-замещенных, водорастворимых аммониевых солей, эфиров, гидразида, илиденгидразидов, N-фенилгидразинокрботиоамида и продукта его циклизации – 3-бензил-8-[2-(4-фенил-5-тио-4Н-1,2,4-триазол-3-ил)этил]ксантина. Структура синтезированных соединений подтверждена данными элементного анализа, ^1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

SUMMARY. It was developed a simple preparative methods of synthesis of β -(3-benzylxanthinyl-8)propionic acid, its 7-substituted, water-soluble ammonium salts, esters, hydrazide, ylidenhydrazides, N-phenylhydrozino-carbothiomide and product of its cyclisation – 3-benzyl-8-[2-(4-phenyl-5-thio-4Н-1,2,4-triazol-3-yl)ethyl]xanthine. The structures of synthesized compounds were proved by the data of elemental analysis, ^1H NMR-spectroscopy and mass-spectrometry.

Запорізький державний медичний університет

ЛІТЕРАТУРА

1. Глушков Р.Г., Южаков С.Д. // Хим. фарм. журн. -2011. -№ 9. -С. 3—7.
2. Орлов В.Д., Лепинсон В.В., Иванов В.В. / Медицинская химия. -Харьков: Фолио, 2005.
3. Pat. 7361661 US, Int. Cl.A 61 K 31/522, C07D 473/04. -Опубл. 22.04.2008.
4. Pat. 1020070070231 A, Int. Cl.A 61 K 31/522, C 07 D 473/06. -Опубл. 03.07.2007.
5. Белай И.М., Остапенко А.А., Романенко Н.И. и др. // Запорож. мед. журн. -2011. -13, № 3. -С. 120—123.
6. Пат. на корисну модель № 61715 Україна, МПК C07D 473/00. -Опубл. 25.07.2011; Бюл. № 14.
7. Романенко М.І., Федулова І.В., Прийменко Б.О. та ін. // Фарм. журн. -1986. -№ 1. -С. 61—62.
8. Pat. US 8,263,601 B2, Int. Cl.A 61 K 31/522, C07D 473/10. -Опубл. 11.09.2012.
9. Pat. WO 2010/011824 A1, Int. Cl.A 61 K 31/407. -Опубл. 28.01.2010.
10. Pat. WO 2004/018467 A2, Int. Cl. C07D 473/00. -Опубл. 04.03.2004.
11. <http://www.chemicalize.org>
12. Александрова К.В., Левіч С.В., Шкода О.С. та ін. // Актуальні питання фармацевтичної та медичної науки і практики. -2011. -Вип. XXIV, № 2. -С. 104—108.
13. Дячков М. В., Шкода О. С., Александрова К. В. та ін. // Актуальні питання фарм. та мед. науки і практики. -2012. -10, № 3. -С. 49—52.

Надійшла 23.02.2013

Л.Я.Штейнберг, В.М.Диброва, С.М.Шейн

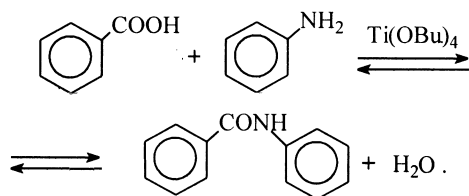
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИЛИНА НА СКОРОСТЬ КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНОМ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ БЕНЗАНИЛИДА

Установлено, что при увеличении концентрации анилина константа скорости его взаимодействия с бензойной кислотой, катализируемого тетрабутоксититаном, возрастает, а затем снижается. Такое изменение константы скорости каталитической реакции, вероятно, обусловлено связыванием бензойной кислоты с анилином в Н-комплекс, что препятствует ее доступу к тетрабутоксититану и снижает тем самым возможность выступать в роли регулятора каталитической активности. Методом ПМР-спектроскопии показано, что сам анилин слабо взаимодействует с тетрабутоксититаном и не защищает его от гидролиза водой, приводящего к полной потере каталитической активности.

ВВЕДЕНИЕ. Известно [1–3], что тетрахлорид, алкоголяты, различные хелатные соединения титана (4+) широко используются в синтезе амидов карбоновых кислот, лактамов реакциями карбоновых кислот с аминами, самоконденсацией аминокарбоновых кислот.

Ранее [4, 5] было установлено, что тетрабутоксититан (ТБТ) — эффективный катализатор синтеза бензанилида ацилированием анилина бензойной кислотой — при предварительном взаимодействии с последней образует комплексы, устойчивые к гидролизу и имеющие различную каталитическую активность в зависимости от мольного соотношения бензойная кислота : ТБТ. При увеличении концентрации бензойной кислоты начальная скорость образования бензанилида проходит через максимум, а сама кислота является регулятором каталитической активности ТБТ, способствуя образованию полибутоксититанатов различного строения. Собственно, последние и являются истинными катализаторами амидирования [6].

Цель настоящей работы — изучение влияния концентрации анилина на скорость катализируемого ТБТ образования бензанилида:



ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Установлено, что предварительная вы-

держка ТБТ с анилином при комнатной температуре или при кипении в *орто*-ксилоле уже через несколько часов приводит к выпадению хлопьевидного белого осадка. Катализатор при этом теряет свою активность в синтезе бензанилида.

ИК-спектры образцов высушенного осадка похожи на спектры продуктов мягкого гидролиза, образующихся при хранении ТБТ в *орто*-ксилоле [4]. В них отсутствуют пики, характерные для анилина, но имеются полосы в области 600—900 см⁻¹ (Ti—O—Ti), 1375—1450 и 2850—2950 см⁻¹ (алкильные группы) [7], что позволяет отнести их к полибутоксититанатам.

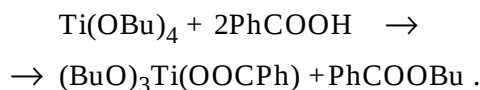
В работе [4] было показано, что ТБТ, взятый в относительно высокой концентрации (0.058 моль/л), содержащий добавку анилина, при кипячении в *орто*-ксилоле быстро взаимодействует с вносимой извне водой.

По-видимому, небольшие количества катализатора в присутствии анилина гидролизуются даже следами воды, находящейся в растворе. Ранее установлено [8], что содержание влаги в *орто*-ксилоле после перегонки над натрием составляло 0.026 % мас., что приблизительно в 5.7 раза превышает количество ТБТ (в моль) при загрузке для каталитического ацилирования. Последнее близко к результатам искусственного гидролиза ТБТ в *орто*-ксилоле во влажной камере [9], когда добавление ~2 моль воды на 1 моль ТБТ уже вызывало почти полную дезактивацию катализатора.

Дезактивация, однако, отсутствует, если к анилину в *орто*-ксилоле вначале добавить бензойную кислоту и лишь затем ТБТ (мольное соот-

ношение анилин : бензойная кислота : ТБТ = 100:50:1) и выдерживать смесь при комнатной температуре, даже в течение двух недель. При этом не выпадают в осадок продукты гидролиза ТБТ, а выход бензанилида (47 % за 6 ч) при проведении реакции в кипящем *орто*-ксилоле близок к выходу в реакции, проводимой в сопоставимых условиях без предварительной выдержки катализатора с анилином и бензойной кислотой.

Отсутствие снижения активности только при выдержке катализатора в тройной системе ТБТ—анилин—бензойная кислота позволяет предположить, что последняя связывается с ТБТ, образуя комплексы, устойчивые к гидролизу и в присутствии анилина. Косвенно это подтверждается образованием бутилбензоата при взаимодействии бензойной кислоты с ТБТ в присутствии анилина [4]:



Изучена кинетика каталитической реакции с варьированием концентрации анилина. При этом степень превращения бензойной кислоты не превышала 60—70 %.

При равных концентрациях бензойной кислоты и анилина анаморфозы кинетических кривых ($k_{\text{набл}} \cdot t$) вычисляли по формуле [10]:

$$(k_{\text{набл}} \cdot t) = \frac{x}{[\text{PhCOOH}]([\text{PhCOOH}] - x)},$$

а при неравных — по формуле [11]:

$$(k_{\text{набл}} \cdot t) = \frac{1}{([\text{PhNH}_2]_0 - [\text{PhCOOH}]_0)} \cdot \ln \frac{[\text{PhCOOH}]_0 \cdot ([\text{PhNH}_2]_0 - x)}{[\text{PhNH}_2]_0 \cdot ([\text{PhCOOH}]_0 - x)},$$

где $k_{\text{набл}}$ — наблюдаемая константа скорости псевдовторого порядка; t — время протекания реакции; x — текущая концентрация бензанилида.

Линейный характер анаморфоз кинетических кривых в координатах ($k_{\text{набл}} \cdot t$)— t во всем временном интервале (рис. 1) свидетельствует о том, что этот процесс формально является реакцией второго порядка (первого по анилину и бензойной кислоте). По тангенсу угла наклона анаморфоз были рассчитаны наблюдаемые кон-

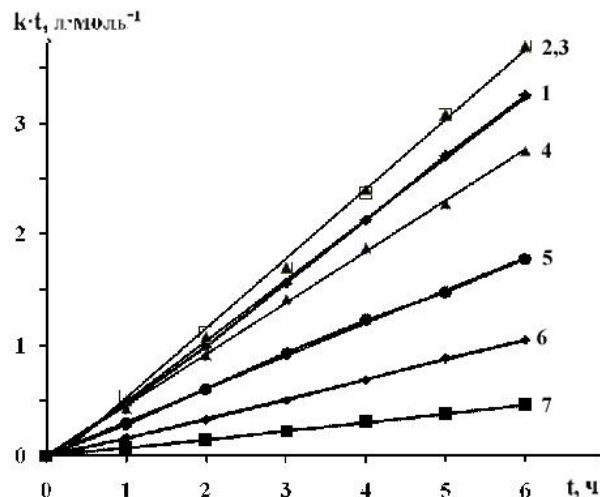


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых ацилирования анилина бензойной кислотой в присутствии тетрабутоксититана в зависимости от мольного соотношения $[\text{PhNH}_2]_0/[\text{PhCOOH}]_0$ (моль/моль): 1 — 1.0; 2 — 2.0; 3 — 3.0; 4 — 4.0; 5 — 6.0; 6 — 8.0; 7 — 10.0. $[\text{PhCOOH}]_0 = 0.1025$; $[\text{ТБТ}]_0 = 0.0021$ моль/л.

станты скорости реакции.

Поскольку некаталитическое ацилирование анилина бензойной кислотой при 160 °С, то есть температуре, близкой к температуре реакции в *орто*-ксилоле (145 °С), протекает как реакция второго порядка [12], можно допустить, что некаталитическое амидирование в *орто*-ксилоле также является процессом второго порядка, и вычислить $k_{\text{некат}}$ можно по уравнению:

$$W_{\text{некат}} = k_{\text{некат}} ([\text{PhNH}_2]_0 - c_t) \cdot ([\text{PhCOOH}]_0 - c_t),$$

где c_t — концентрация бензанилида (моль·л⁻¹) в момент времени t (ч).

При этом $W_{\text{некат}}$ рассчитывали как среднюю скорость для выхода в 7 % бензанилида за 6 ч и начальной концентрации анилина 1.025 моль/л по формуле [10]:

$$W_{\text{некат}} = \frac{c_t - c_0}{t},$$

где c_0 — начальная концентрация бензанилида, равная нулю.

Исходя из этих данных, $k_{\text{некат}}$ имеет значение 0.0077 л·мол⁻¹·ч⁻¹. Подобным образом рассчитывали $k_{\text{набл}}$ для $n = 0.5$ по выходу бензанилида 15 % за 6 ч.

Согласно полученным уравнениям, наблюдаемую константу скорости $k_{\text{набл}}$ можно выразить через константы скорости каталитической ($k_{\text{кат}}$) и некаталитической ($k_{\text{некат}}$) реакций:

$$k_{\text{набл}} = k_{\text{некат}} + k_{\text{кат}}.$$

На рис. 2 представлена кривая зависимости констант скорости каталитической реакции $k_{\text{кат}}$ от начальной концентрации анилина ($k_{\text{набл}}$ мало чем от нее отличается, поскольку значение $k_{\text{некат}}$ относительно невелико), которая имеет “колоколообразную” форму с четко выраженным максимумом.

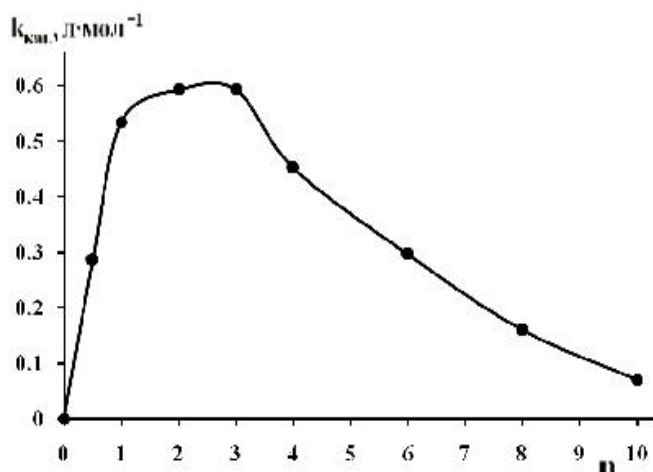
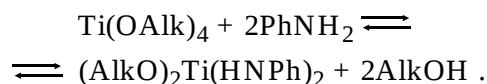


Рис. 2. Зависимость константы скорости каталитической реакции образования бензанилида (моль/(л·ч)) от мольного соотношения n ($[\text{PhNH}_2]_0/[\text{PhCOOH}]_0$, моль/моль).

Учитывая то, что в отдельных сериях экспериментов при постоянной начальной концентрации анилина скорость реакции изменяется строго по уравнению второго порядка, можно предположить, что наличие максимума по значениям $k_{\text{кат}}$ обусловлено влиянием концентрации анилина на первоначальной стадии формирования активного катализатора. В начальный момент времени в реакционной среде всегда присутствуют три вещества (бензойная кислота, анилин, вода), способные влиять на изменение активности ТБТ. Особенно сильное возмущающее действие оказывают бензойная кислота и вода [4, 9], которые легко обмениваются с бутадиеновыми группами ТБТ и входят в координационную сферу титана.

Взаимодействие ТБТ с анилином потенци-

ально может реализоваться по двум маршрутам. Первый — это вытеснение бутилового спирта из координационной сферы титана с депротонированием анилина. Известны данные по таким процессам для различных алколюатов титана [13], хотя они и противоречивы — ряд авторов [14] полагает, что такая реакция необратимо сдвинута в сторону исходных продуктов:



Второй маршрут представляет собой координацию электронов аминогруппы анилина по свободным d -орбиталям титана.

Для проверки возможности существования таких комплексов изучено взаимодействие анилина с ТБТ в CDCl_3 с помощью ЯМР¹Н спектроскопии.

В спектре анилина (рис. 3, кривая 1) наблюдается пик A при 3.45—3.75 м.д., соответствующий протонам аминогруппы, и группа сигналов ароматических протонов B в области 6.6—7.25 м.д. [15]. В спектре ТБТ (рис. 3, кривая 2) имеются сигналы D метиленовых (1.1—1.7 м.д.) и E метильной (0.75—1.0 м.д.) групп. Протоны оксиметиленовой группы (4.0—4.5 м.д.) представлены уширенным пиком C . Ранее [9], при записи спектра ТБТ в более высокой концентрации в четыреххлористом углеводе сигнал C оксиметиленовой группы представлял собой триплет, который превращался в уширенный пик после поглощения влаги из воздуха. По-видимому, при записи спектра в CDCl_3 при более низкой концентрации ТБТ возможно его неконтролируемое взаимодействие с влагой из воздуха или растворителя, что приводит к уширению сигнала оксиметиленовой группы.

В спектре смеси ТБТ с анилином (рис. 3, кривая 3) присутствуют пики, соответствующие ТБТ (сигнал C оксиметиленовой группы при 4.1—4.5 м.д. и сигналы $D+E$ метиленовых и метильной групп при 0.75—1.7 м.д.) и анилину (пик A в области 3.5—3.85 м.д. и группа сигналов B в области 6.6—7.25 м.д.). По мере увеличения концентрации анилина (рис. 3, кривая 4) положение всех сигналов остается без изменений, сигнал C протонов оксиметиленовой группы несколько расплывается, что свидетельствует о слабом взаимодействии ТБТ с анилином.

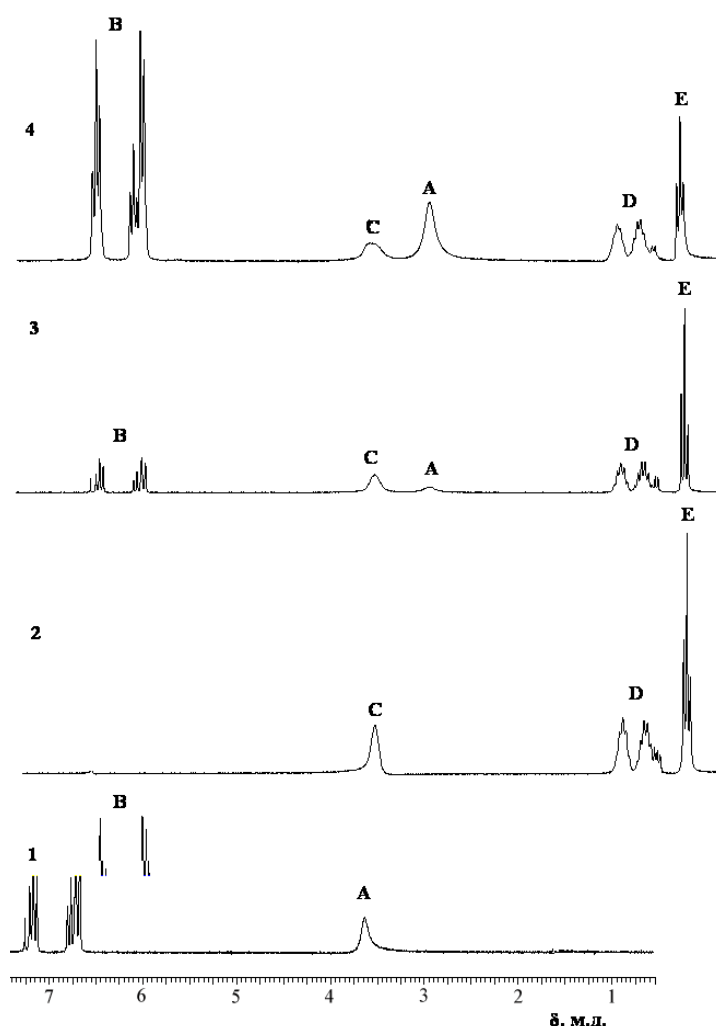


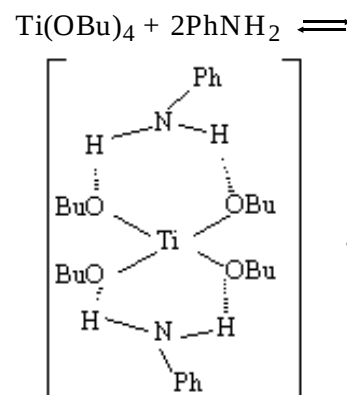
Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H растворов в CDCl_3 : 1 – анилин (0.216 моль/л); 2 – ТБТ; 3 – анилин (0.036 моль/л) + ТБТ; 4 – анилин (0.216 моль/л) + ТБТ. Концентрация ТБТ 0.042 моль/л.

Правильность отнесения всех сигналов подтверждена постоянством отношения интегральных интенсивностей (S) для (S_{D+E}/S_C) и (S_B/S_A) и соответствием теоретическому отношению (S_A/S_C) при каждой концентрации анилина.

Ранее установлено [9], что наличие бутанола в смеси с ТБТ сразу же приводит к уширению сигнала C со сдвигом в слабое поле и появлению острого пика оксигруппы. Судя по отсутствию таких изменений в спектре, анилин не вытесняет бутанол из координационной сферы титана и взаимодействие не протекает, как это было показано выше, по первому маршруту.

Известно [16], что метод ПМР-спектроскопии позволяет фиксировать наличие комплексов, образованных аминами с соединениями переходных металлов за счет координации электронов аминогруппы с центральным ионом металла, что обычно приводит к сдвигу сигнала протонов аминогруппы в слабое поле.

Отсутствие такого сдвига в изучаемой системе может указывать на слабое взаимодействие аминогруппы, скорее всего, не с ионом титана ТБТ (второй маршрут координации), а с кислородом оксиметиленовой группы, например, с участием двух молекул анилина:

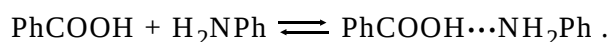


Последнее может быть связано с сильной ассоциацией ТБТ и продуктов его гидролиза при комнатной температуре [17], когда большая часть атомов титана просто малодоступна для прямого взаимодействия с аминогруппой анилина. Подобное комплексообразование протекает, по-видимому, и в *орто*-ксилоле.

Таким образом, анализ ПМР спектров показал, что анилин слабо взаимодействует с ТБТ и не может вытеснить бензойную кислоту из координационной сферы титана.

По-видимому, изменение активности катализатора при увеличении начальной концентрации анилина не связано с координацией последнего с ТБТ и протекает иным путем.

Как показано в работе [5], при растворении обоих реагирующих веществ в *орто*-ксилоле они образуют Н-комплекс:



Можно допустить, что связанная таким образом бензойная кислота не способна к обмену с буюксигруппой ТБТ и, соответственно, мало влияет на изменение его каталитической активности. Тогда влияние изменения начальной концентрации анилина на величину $k_{\text{кат}}$ качественно можно объяснить следующим образом.

С увеличением концентрации анилина (восходящая ветвь кривой на рис. 2) наблюдается рост количества бензойной кислоты, входящей в Н-комплекс, что может препятствовать образованию неактивных в катализе полититанатов.

По мере дальнейшего роста концентрации анилина все большее количество бензойной кислоты связывается в Н-комплекс, что может приводить к интенсивному гидролизу ТБТ влагой, входящей в состав *орто*-ксилола, и снижению его каталитической активности. Такая дезактивация ТБТ водой, как показано ранее [4–6, 8, 9], носит необратимый характер.

Таким образом, при катализируемом ТБТ взаимодействии в *орто*-ксилоле бензойной кислоты с анилином и увеличении начальной концентрации последнего $k_{\text{кат}}$ изменяется “куполообразно”. Анилин, связывая бензойную кислоту в Н-комплекс, может подавлять или ускорять процесс формирования полититанатов, являющихся истинными катализаторами амидирования и обладающих различными каталитическими свойствами. Сам анилин, в отличие от бензойной кислоты, не является активатором ТБТ и не препятствует его гидролизу водой, сопровождающемуся потерей каталитической активности. Судя по данным рис. 2 и работы [6], с точки зрения синтетических возможностей и достижения максимального выхода бензанилида, оптимальное соотношение n близко к 1.

Результаты работ [4–6, 8, 9] и настоящего исследования показывают, что в процессе каталитического амидирования исходные вещества (замещенная бензойная кислота и ароматический амин), а также продукт реакции — вода, влияют на активность ТБТ. Для каждой пары карбоновая кислота—ароматический амин могут проявляться эффекты и ингибирования, и активации в зависимости от природы обоих реагентов, их мольного соотношения, концентрации, порядка загрузки, степени предварительного гидролиза ТБТ водой.

При проведении эксперимента бензойную

кислоту, анилин, *орто*-ксилол, ТБТ очищали и использовали, как в работах [4–6, 8, 9]. ИК-спектры записывали на приборе Specord UR-75 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Varian Mercury VX-200 (200 МГц), в CDCl_3 при 25 °С, в качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсилан.

Бензанилид получали следующим образом. В колбу, снабженную насадкой Дина–Старка, заполненной *орто*-ксилолом, с обратным холодильником, загружали различное количество анилина, 0.50 г (4,1 ммоль) бензойной кислоты, 40 см³ *орто*-ксилола. Реакционную массу нагревали до полного растворения бензойной кислоты (30–35 °С), добавляли 0.028 г (0.082 ммоль) ТБТ и быстро нагревали массу до кипения (145 °С), выдерживали определенное время, интенсивно отгоняя азеотроп вода—*орто*-ксилол для сдвига равновесия в сторону продуктов реакции. Затем охлаждали реакционную массу до комнатной температуры и проводили определение концентрации непрореагировавшей бензойной кислоты потенциометрическим титрованием на иономере ЭВ-74 по методике, описанной в работе [6]. В качестве рабочего применяли стеклянный электрод ЭСЛ-43-07, электрода сравнения — хлорсеребряный. Точность измерений составляла $\pm 1.5\%$ абсолютных.

Для изучения влияния добавки анилина на каталитическую активность ТБТ в колбу, снабженную обратным холодильником, загружали 3.05–6.10 г (32.8–65.6 ммоль) анилина, 320 см³ *орто*-ксилола, 0.44 г (1.312 ммоль) ТБТ и выдерживали в течение 1–3 ч при комнатной температуре или (после подогрева) при кипении. Затем отфильтровывали выпавший осадок, промывали *орто*-ксилолом, сушили при 80 °С и проверяли высушенный продукт (условно принимая его по массе за ТБТ) в качестве катализатора синтеза бензанилида по описанной выше методике.

РЕЗЮМЕ. Встановлено, що при збільшенні концентрації аніліну константа швидкості його взаємодії з бензойною кислотою, каталізованої тетрабутокситаном, зростає, а потім знижується. Така зміна константи швидкості каталітичної реакції, вірогідно, обумовлена зв'язуванням бензойної кислоти з аніліном в Н-комплекс, що перешкоджає її доступу до тетрабутокситану і тим самим знижує можливість

виступати в ролі регулятора каталітичної активності. Методом ПМР-спектроскопії показано, що сам анілін слабо взаємодіє з тетрабутоксититаном і не захищає його від гідролізу водою, що приводить до повної втрати каталітичної активності.

SUMMARY. With the increasing of the anilines concentration the rate constant of the interaction of the latter with benzoic acid, catalysed by tetrabutoxytitan, is increased and then decreased. Such change of the rate constant of the catalytic reaction may be caused by the binding of the benzoic acid with the aniline in H-complex, that prevents its accessibility to tetrabutoxytitan and reduces the ability to act in a role of regulator of the catalytic activity. It was shown by the method of H^1 NMR spectroscopy that the aniline weakly interacts with the tetrabutoxytitan and does not protect its from the waters hydrolysis, resulting in the complete loss of the catalytic activity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson I.P., Weingarten H. // Can. J. Chem. -1970. -**48**, № 6. -Р. 983—986.
2. Mader M., Helquist P. // Tetr. Lett. -1988. -**29**, № 25. -Р. 3049—3052.
3. Гонтарь С.С., Смоленский И.Н., Марков В.И., Мокрый Е.Н. // Вопросы химии и хим. технол. -1986. -№ 80. -С. 63—67.
4. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Диброва В.М., Шейн С.М. // Журн. общ. химии. -2008. -**78**, № 9. -С. 1463—1468.
5. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Диброва В.М., Шейн С.М. // Там же. -2011. -**81**, № 9. -С. 1506—1510.
6. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Шейн С.М. // Там же. -2012. -**82**, № 5. -С. 798—806.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
8. Штейнберг Л.Я., Шейн С.М., Мищенко С.Е. // Журн. орган. химии. -1995. -**31**, № 2. -С. 233—236.
9. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. и др. // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 566—571.
10. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов. -М.: Химия, 1985.
11. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. -М.: Мир, 1985.
12. Маслош В.З., Часнык О.Ф., Кудюков Ю.П., Игнаткина Т.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1983. -**26**, № 7. -С. 794—798.
13. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. -М.: Мир, 1969.
14. Bradley D.C., Thomas I.M. // J. Chem. Soc. -1960. -№ 10. -Р. 3857—3861.
15. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. -Л.: Химия, 1988.
16. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. -М.: Наука, 1979.
17. Неорганические полимеры / Под ред. Ф.Стоуна, В.М.Грехема.-М.: Мир, 1965.

Институт химической технологии
и промышленной экологии, Рубежное

Поступила 15.01.2013

М.І.Романенко, О.О.Пахомова, О.Б.Макоїд, А.О.Милова

СИНТЕЗ, РЕАКЦІЙ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ 7- β -ГІДРОКСІЕТИЛ-3-МЕТИЛ-8-ТІОКСАНТИНУ

Розроблено методи синтезу не описаних раніше похідних 7- β -гідроксіетил-3-метил-8-тіоксантину та 8-метил-2,3-дигідро-1,3-тіазоло[2,3-*f*]ксантину.

Продовжуючи власні дослідження по вивченню хімічних та біологічних властивостей тіопохідних ксантину [1–4] та враховуючи значну зацікавленість похідними ксантину з боку іноземних авторів [5–10], ми вивчили реакції тіонування похідних 8-бромо-7- β -гідроксіетил-3-метилксантину (1–3), та дослідили деякі реакції електрофільного заміщення на основі отриманих 8-тіоксантинів (4, 5).

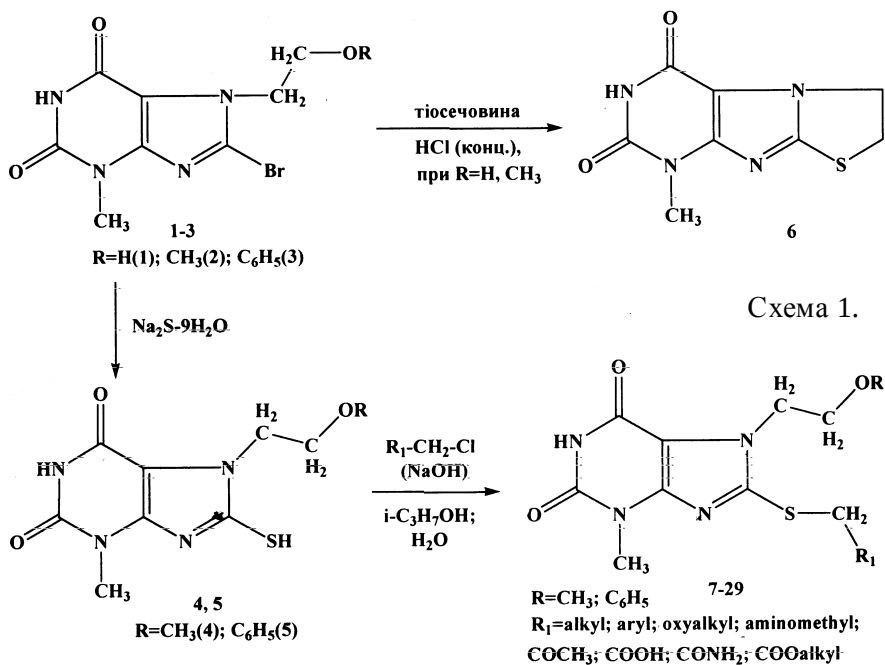
Мета даної роботи — розробка ефективних методів синтезу не описаних раніше 8-тіоксантинів — потенційних біоактивних сполук.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. В якості вихідних сполук були використані отримані нами раніше 7- β -гідроксі (1)- [11], метоксі (2)- [12], феноксіетил (3)- [13] 8-бромо-3-метилксантини, які є структурними аналогами таких лікарських препаратів як етофілін, теофібрат, гесотанол [14].

Як показано на схемі 1, реакція 8-бромо-3-метил-7- β -метоксі(2)-, феноксіетил (3) ксантинів із подвійним надлишком нонагідрату натрій сульфід у ДМФА аналогічно [15] веде до утворення відповідних 8-тіоксантинів (4, 5) з виходом 77 та 87 % відповідно. Для розробки альтернативних шляхів синтезу нами була вивчена також реакція бромоксантинів 1–3 з тіосечовиною в концентрованій хлоридній кислоті. Встановлено, що нагрівання 8-бромоксантинів 1, 2 з тіосечовиною у вказаних умовах несподівано приводить до ут-

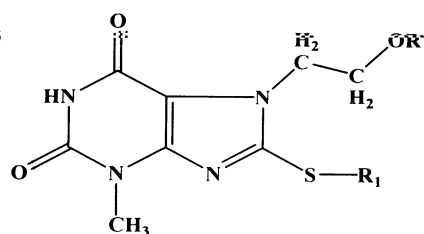
ворення єдиного продукту, а саме 8-метил-2,3-дигідро-1,3-тіазоло[2,3-*f*]ксантину (6), отриманого нами раніше [16] взаємодією 7- β -хлороетил-8-бромо-3-метилксантину із Na_2S у ДМФА. Слід зазначити, що нагрівання феноксіетилпохідного 3 у даних умовах не привело до бажаного результату внаслідок нерозчинності бромоксантину 3 в концентрованій HCl . Будова синтезованих тіоксантинів 4–6 підтверджена даними ПМР-спектроскопії та мас-спектрометрії.

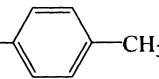
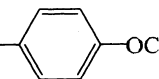
У ПМР-спектрах 8-тіоксантинів 4,5 (табл. 1) амідні та метильні протони урацилової частини молекули резонують у вигляді синглетів відповідної інтенсивності при 11.28, 11.34 (NH) та 3.22, 3.26 м.ч. (N_3CH_3). У спектрі метилпохідного 4 реєструється також синглет при 3.32 м.ч. (3H, $-\text{OCH}_3$). Ароматичні протони феноксіетил-



Т а б л и ц я 1

ПМР-спектры синтезованих сполу



Сполука	R	R ₁	δ-шкала, м.ч.							
			NH (с, 1H)	N ₇ CH ₂ (т, 2H)	CH ₂ OR (т, 2H)	OCH ₃ (с, 3H)	CH аром.	N ₃ CH ₃ (с, 3H)	SCH ₂ (CH)	Інші сигнали
4	CH ₃	H	11.28	4.37	3.62	3.32	—	3.22	—	13.6 (пош.с, 1H)–SH
5	C ₆ H ₅	H	11.34	4.52	4.28	—	7.27 (т, 2H); 6.7 (м, 3H)	3.26	—	13.62 (пош.с, 1H)–SH
7	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	11.12	4.18	3.55	3.32	7.42–7.16 (м, 5H)	3.28	4.44 (с, 2H)	—
8	CH ₃	CH ₂ -нафтил-1	11.12	4.09	3.43	3.41	8.23–7.33 (м, 7H)	3.29	4.93 (с, 2P)	—
9	CH ₃	CH ₂ C(O)CH ₃	11.08	4.29	3.64	3.29	—	3.21	4.24 (с, 2H)	2.23 (с, 3H) –C(O)CH ₃
10	CH ₃	CH ₂ COOH	11.09	4.32	3.66	3.34	—	3.23	4.05 (с, 2H)	12.9 (пош.с, 1H)–OH
11	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	11.12	4.51	4.29	—	7.25 (т, 2H); 6.91 (т, 1H); 6.87 (д, 2H)	3.28	3.24 (кв, 2H)	1.35 (т, 3H) –CH ₃
12	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	11.09	4.51	4.29	—	7.25 (т, 2H); 6.91 (т, 1H); 6.87 (д, 2H)	3.35	3.24 (т, 2H)	1.7 (м, 1H) –CH; 1.59 (м, 2H)–CH ₂ ; 0.92 (д, 6H)–C(CH ₃) ₂
13	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	11.12	4.43	4.21	—	7.4–6.78 (м, 10H)	3.39	4.49 (с, 2H)	—
14	C ₆ H ₅	H ₂ C–  –CH ₃	11.11	4.43 (4H) +5CH ₂	4.21	—	7.28–6.78 (м, 9H)	3.39	—	2.27 (с, 3H)–ArCH ₃
15	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ Ph	11.09	4.52	4.30	—	7.23 (м, 7H); 6.91 (т, 1H); 6.85 (д, 2H)	3.32	3.23 (т, 2H)	2.72 (т, 2H) –CH ₂ Ar; 2.02 (м, 2H)–CCH ₂ C
16	C ₆ H ₅	(H ₂ C) ₂ –  –OCH ₃	11.09	4.47	4.27	3.72	7.25–6.8 (м, 9H)	3.37	3.45 (т, 2H)	2.94 (т, 2H) –CH ₂ Ar
17	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	11.09	4.53	4.29	—	7.25 (т, 2H); 6.91 (т, 1H); 6.87 (д, 2H)	3.26 (т, 5H) +SCH ₂	—	4.57 (т, 1H)–OH; 3.51 (кв, 2H) –CH ₂ ; 1.83 (кв, 2H)–C–CH ₂ –C
18	C ₆ H ₅	CH ₂ CH(OH)CH ₃	11.1	4.53	4.30	—	7.25 (т, 2H); 6.91 (т, 1H); 6.87 (д, 2H)	3.34	5.0 (д, 1H)	3.91 (м, 1H) –OH; 3.25 (м, 1H)–OCH; 1.17 (д, 2H)–CCH ₃

Продовження табл.1

Сполука	R	R ₁	δ-шкала, м.ч.							
			NH (с, 1H)	N ₇ CH ₂ (т, 2H)	CH ₂ OR (т, 2H)	OCH ₃ (с, 3H)	CH аром.	N ₃ CH ₃ (с, 3H)	SCH ₂ (CH)	Інші сигнали
19	C ₆ H ₅		11.1	4.53	4.29	—	7.26 (т, 2H); 6.92 (т, 1H); 6.87 (д, 2H)	3.37	3.25 (т, 2H)	2.63 (т, 2H)–NCH ₂ ; 2.4 (т, 4H)–NCH ₂ ; 1.48–1.37(м, 6H) –(CH ₂) ₃
20	C ₆ H ₅		11.11	4.53	4.29	—	7.26 (т, 2H); 6.92 (т, 1H); 6.87 (д, 2H)	3.37	3.38 (т, 2H)	3.52 (т, 4H) –O(CH ₂) ₂ ; 2.64 (т, 2H)–NCH ₂ ; 2.4 (т, 4H)–N(CH ₂) ₂
21	C ₆ H ₅	CH ₂ C(O)CH ₃	11.12	4.54	4.30	—	7.26 (т, 2H); 6.92 (т, 1H); 6.87 (д, 2H)	3.31	4.27 (с, 2H)	2.28 (с, 3H) –CCH ₃
22	C ₆ H ₅	CH ₂ CONH ₂	11.12	4.57	4.30	—	7.25 (м, 3H) +NH; 6.9 (м, 3H)	3.34	3.97 (с, 2H)	7.63 (с, 1H) –NH
23	C ₆ H ₅	CH ₂ COOH	11.11	4.56	4.30	—	7.25 (т, 2H); 6.91 (м, 3H)	3.33	4.08 (с, 2H)	12.9 (пош.с, 1H) –OH
24	C ₆ H ₅	CH ₂ COOCH ₃	11.14	4.55	4.30	3.68	7.25 (т, 2H); 6.91 (м, 3H)	3.31	4.14 (с, 2H)	—
25	C ₆ H ₅	CH ₂ COOC ₂ H ₅	11.14	4.54	4.30	—	7.25 (т, 2H); 6.91 (м, 3H)	3.31	4.13 (м, 4H) +OCH ₂	1.20 (т, 3H) –CCH ₃
26	C ₆ H ₅	CH ₂ COOC ₃ H _{7-н}	11.14	4.55	4.30	—	7.25 (т, 2H); 6.91 (м, 3H)	3.31	4.14 (с, 2H)	4.04 (т, 2H)–OCH ₃ ; 1.58 (м, 2H)–CH ₂ ; 0.86 (т, 3H)–CH ₃
27	C ₆ H ₅	CH ₂ COOC ₃ H _{7-і}	11.14	4.55	4.30	—	7.26 (т, 2H); 6.89 (м, 3H)	3.30	4.09 (с, 2H)	4.93 (м, 1H) –OCH; 1.19 (д, 6H)–C(CH ₃) ₂
28	C ₆ H ₅	CH ₂ COOC ₅ H _{11-н}	11.15	4.55	4.30	—	7.25 (т, 2H); 6.90 (м, 3H)	3.31	4.13 (с, 2H)	4.06 (т, 2H)–OCH ₂ ; 1.53 (м, 2H)–CH ₂ ; 1.21 (м, 4H)–CH ₂ ; 0.81 (т, 3H)–CH ₃
29	C ₆ H ₅	CH(CH ₃)COOCH ₃	11.18	4.56	4.28	3.68	7.26 (т, 2H); 6.92 (т, 1H); 6.86 (д, 2H)	3.32	4.41 (кв, 1H)	1.56 (д, 3H)–CH ₃

ксантину 5 реєструються у слабкому полі у вигляді триплету при 7.27 (2H)–CH (–м) та мультиплету при 6.87 м.ч. (3H)–CH (–о,–п). Метилєнові протони, зв'язані з атомами нітрогену, фіксуються у вигляді триплетів при 4.37 та 4.52 м.ч., а метилєнові протони, зв'язані з атомами оксигену, резонують також у вигляді триплетів у більш сильнішому полі при 3.62 та 4.28 м.ч. відповідно.

Протони SH-групи фіксуються у дуже слабкому полі у вигляді поширених синглетів при 13.6 та 13.62 м.ч. відповідно. В ПМР-спектрі тіазоліноксантину 6 метилєнові протони анельованого тіазолінового циклу реєструються у вигляді триплетів при 4.36 (2H–NCH₂) та 4.02 м.ч. (SCH₂), протони N₆H- та N₈CH₃-групи дають синглети відповідної інтенсивності при 11.07 та 3.28 м.ч.. Відсутність сигналів протонів SH-груп

при 13.6 м.ч., гідрокси- та метоксигруп свідчить про циклічну будову продукту реакції.

Можливий механізм циклізації можна відобразити наступним чином (схема 2):

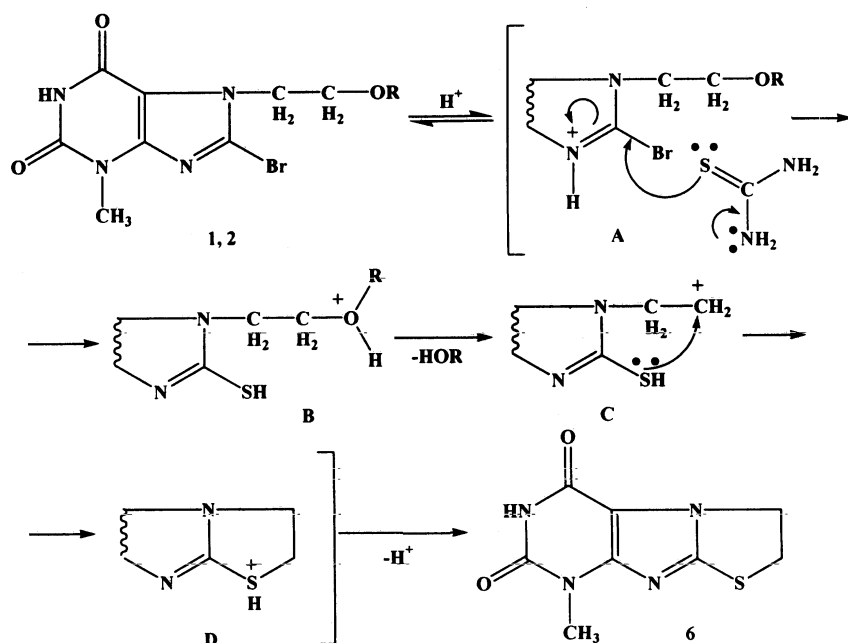


Схема 2.

Під дією концентрованої хлоридної кислоти відбувається протонування атома нітрогену

у положенні 9 та атома кисню оксіетильного замісника (А), що сприяє нуклеофільному заміщенню атома бром на SH-групу (В) та утворенню карбокатиону структури С, стабілізація якого веде до гетероциклізації (D) з наступним депротонуванням.

У мас-спектрах 8-тіоксантинів 4, 5 реєструються піки молекулярних іонів з m/z 256 та 318 відповідно, що відповідає їх розрахованим молекулярним масам. Характер фрагментації молекулярних іонів сполук 4 та 5 представлений на схемі 3.

Як показано на цій схемі, розпад M^+ сполук 4 та 5 починається відщепленням метанолу та фенолу з утворенням іона з m/z 224 (Ф), що відповідає структурі тiazоліноксантину, надалі іон Ф елімінує молекулу ацетилену, утворюючи іон з m/z 198 (Ф₁), який в обох випадках є найбільш інтенсивним у спектрі (99.9 %) і має будову 3-метил-8-

тіоксантину, деградація якого перебігає за відомою схемою [17].

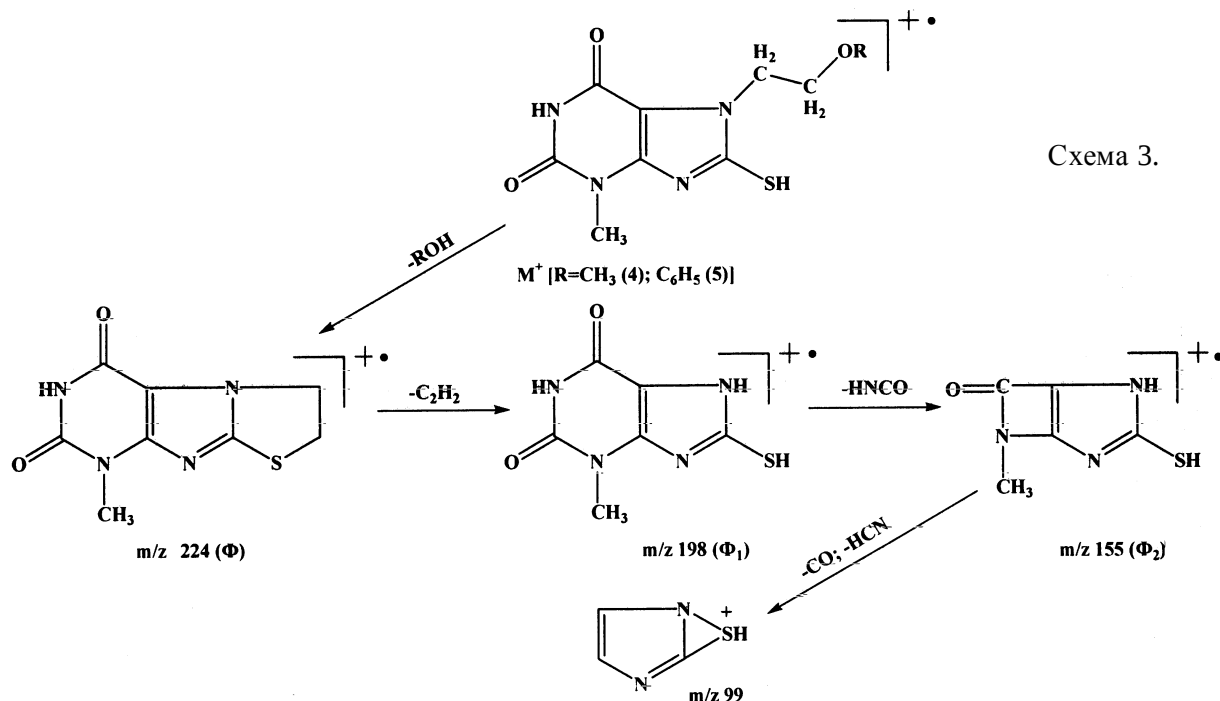


Схема 3.

У мас-спектрі тiazоліноксантину 6 фіксується пік молекулярного іона з m/z 224 з інтенсивністю 99.9 %. Співвідношення піків іонів M^+ : $(M+2)^+ = 99.9 : 7.0$ вказує на присутність одного атома сульфуру в молекулі. Розпад M^+ під дією електронного удару відбувається за схемою 3.

Надалі нами були вивчені реакції отриманих 8-тіоксантинів 4, 5 з галогеналканами, галогенкетонами, галогенкислотами та їх функціональними похідними. Встановлено, що короткочасне нагрівання вказаних синтонів у середовищі водного ізопропілового спирту в присутності еквімолярної кількості натрій гідроксиду (для синтезу тіооцтових кислот 10 та 23 брали подвійну кількість NaOH) веде до утворення відповідних 8-алкіл (11,12)-, аралкіл (7, 8, 13–16)-, гідроксіалкіл (17, 18)-, аміноетил (19, 20)-, 2-оксипропіл (9, 21)тіоксантинів та ксантинів-8-тіооцтових кислот (10, 23), їх амідів (22) та алкілових естерів (24–29).

Слід зазначити, що тіооцтова кислота 23 раніше отримана з виходом 48 % реакцією бромоксантину 3 з тіогліколевою кислотою в ДМФА [18].

Оскільки вихідні 8-тіоксантини 4 та 5 містять NH-групу в ураціловій частині молекули ми не виключали можливості алкілювання по атому нітрогену. Аналіз ПМР-спектрів синтезованих похідних 8-тіоксантинів (7–29) (табл. 1) показав, що у всіх випадках алкілювання перебігає по більш нуклеофільному атому сульфуру в положенні 8, а не по NH-групі. В спектрах сполук 7–29 чітко фіксується синглет протонів NH-групи в досить вузькому інтервалі: 11.18–11.08 м.ч. У спектрах не зареєстровано сигналів SH-протонів у слабкому полі, характерних для вихідних тіоксантинів, що вказує на їх відсутність. Всі інші сигнали протонів, які характеризують наявність замісників у положеннях 7 та 8, їх місцезнаходження, форма та інтенсивність повністю відповідають запропонованій будові. Так, наприклад, у ПМР-спектрі 3-метил-8-етил-

Т а б л и ц я 2

Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук

Сполука	$T_{пл}, ^\circ C$	Емпірична формула	Вихід, %	Сполука	$T_{пл}, ^\circ C$	Емпірична формула	Вихід, %
2	217–218	$C_9H_{11}BrN_4O_3$	69.3	17	172–173	$C_{17}H_{20}N_4O_4S$	26.6
4	296–297	$C_9H_{12}N_4O_3S$	76.9	18	170–171	$C_{17}H_{20}N_4O_4S$	76.0
5	293–294	$C_{14}H_{14}N_4O_3S$	87.1	19	175–176	$C_{21}H_{27}N_5O_3S$	74.5
6	>310	$C_8H_{10}N_4O_2S_2$	74.4	20	180–181	$C_{20}H_{25}N_5O_4S$	67.2
7	150–151	$C_{16}H_{18}N_4O_3S$	62.6	21	173–174	$C_{17}H_{18}N_4O_4S$	90.8
8	175–176	$C_{20}H_{20}N_4O_3S$	75.7	22	215–216	$C_{16}H_{17}N_5O_4S$	90.6
9	206–207	$C_{12}H_{16}N_4O_3S$	80.0	23	225–226	$C_{16}H_{16}N_4O_5S$	71.7
10	237–239	$C_{11}H_{14}N_4O_5S$	65.2	24	168–169	$C_{17}H_{18}N_4O_5S$	78.9
11	174–175	$C_{16}H_{18}N_4O_3S$	67.0	25	157–158	$C_{18}H_{20}N_4O_5S$	84.1
12	160–161	$C_{19}H_{24}N_4O_3S$	46.3	26	164–165	$C_{19}H_{22}N_4O_5S$	81.3
13	168–169	$C_{21}H_{20}N_4O_3S$	78.3	27	164–165	$C_{19}H_{22}N_4O_5S$	62.1
14	175–176	$C_{22}H_{22}N_4O_3S$	80.5	28	140–141	$C_{21}H_{26}N_4O_5S$	90.0
15	144–145	$C_{23}H_{24}N_4O_3S$	34.4	29	188–189	$C_{18}H_{20}N_4O_5S$	90.0
16	162–163	$C_{23}H_{24}N_4O_4S$	26.5				

тіо-7- β -феноксіетилксантину (11) протони NH-та NCH_3 -груп фіксуються у вигляді чітких синглетів при 11.11 (1H) та 3.35 м.ч. (3H). Ароматичні протони феноксіетильного залишку у положенні резонують при 7.25 (т, 2H), 6.91 (т, 1H), 6.87 м.ч. (д, 2H), а протони метиленових груп утворюють два триплети при 4.51 (N_7CH_2) та 4.29 м.ч. (OCH_2). Протони етильної групи, зв'язані з атомом сульфуру, реєструються у вигляді класичних квартету при 3.24 (SCH_2) та триплету при 1.35 м.ч. (CSH_3).

Все сказане вище однозначно підтверджує будову синтезованих сполук.

Експеримент проводили наступним чином. Температуру плавлення визначали відкритим капілярним способом на приладі ПТП (М). ПМР-спектри знято на спектрометрі Bruker SF-400 (розчинник $DMCO-d_6$ або $DMCO-d_6 + CDCl_3$, внутрішній стандарт — TMC), мас-спектри — на приладі Varian 1200L, іонізація — електронний удар (70 eV) при прямому введенні зразка. Елементний аналіз виконано на приладі Elementar Vario L cube. Дані елементного аналізу відповідають розрахованим. Фізико-хімічні властивості сполук наведені в табл. 1, 2.

3-Метил-7- β -метоксіетил-8-тіоксантин (4). Суміш 10.0 г (33 ммоль) бромоксантину 2, 15.8 г

(66 ммоль) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 100 мл ДМФА нагрівали на киплячій водяній бані при перемішуванні протягом 3 год, охолоджували, додавали 300 мл води, фільтрували. Фільтрат підкислювали концентрованою HCl до рН 2, осад відфільтровували, промивали водою і очищали методом переосадження із водного розчину NaOH .

Мас-спектр 3-метил-7- β -метоксіетил-8-тіоксантину (m/z , %): 256 (24.8) (M^+), 225 (7.3), 224 (22.2), 199 (7.5), 198 (99.9), 155 (5.5), 99 (23.0), 86 (23.8), 84 (24.5), 72 (6.9), 70 (11.3), 68 (6.6), 67 (8.5), 59 (8.7), 58 (7.5), 51 (13.8), 49 (53.5), 47 (16.2), 45 (57.5), 44 (8.0), 43 (13.6), 42 (8.1), 41 (9.5), 40 (5.0).

3-Метил-7- β -феноксіетил-8-тіоксантин (5). Суміш 36.5 г (0.1 моль) бромоксантину 3, 48.0 г (0.2 моль) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 250 мл ДМФА кип'ятили 2 год, охолоджували, розводили водою до 600 мл, фільтрували, а надалі чинили аналогічно синтезу тіоксантину 4.

Мас-спектр 3-метил-7- β -феноксіетил-8-тіоксантину (5) (m/z , %): 318 (42.4) (M^+), 225 (17.9), 224 (21.9), 211 (14.7), 199 (7.5), 198 (99.9), 155 (17.5), 121 (8.6), 120 (6.8), 107 (13.0), 99 (32.1), 94 (7.3), 91 (20.4), 86 (9.2), 84 (6.4), 77 (34.6), 73 (5.1), 72 (6.3), 71 (5.0), 70 (14.7), 69 (5.4), 67 (13.7), 66 (5.3), 65 (16.4), 54 (6.4), 51 (10.2), 44 (5.7), 43 (13.8), 42 (11.5), 41 (14.3).

8-Метил-2,3-дигідро-1,3-тіазоло[2,3- f]ксантин (6). Суміш 12.0 (42 ммоль) бромоксантину 1, 9.58 г (126 ммоль) тіосечовини 50 мл концентрованої HCl кип'ятили 2 год, охолоджували, додавали 150 мл води, осад відфільтровували, промивали холодною водою і кристалізували із водного діоксану або ДМФА. В аналогічних умовах із бромоксантину 2 тіазолоксантин 6 отримували з виходом 67 %.

Мас-спектр 8-метил-2,3-дигідро-1,3-тіазоло[2,3- f]ксантину (6) (m/z , %): 224 (99.9) (M^+), 226 (7.0), 225 (12.8), 153 (9.8), 125 (5.2), 112 (8.1), 99 (14.8), 72 (5.9), 70 (10.8), 67 (7.8).

Синтез 8- S -заміщених 3-метил-7- β -метоксі(феноксі)етилксантинів (7–29). До розчину 5 ммоль тіоксантину 4 або 5 у суміші 0.24 г (6 ммоль) NaOH , 20 мл води та 20 мл пропанолу-2 додавали 6 моль відповідного галогенпохідного і кип'ятили 20–30 хв, охолоджували, додавали 50 мл води, осад відфільтровували промивали водою і кристалізували із водного етанолу або пропанолу-2. При синтезі тіоксидот

10, 23 використовували подвійну кількість NaOH , а розчин після реакції підкислювали хлоридною кислотою до рН 2. Кислоти 10, 23 очищали методом переосадження із водного розчину NaHCO_3 .

ВИСНОВКИ. Розроблено простий метод синтезу 7- β -оксіетил-8-тіоксантинів та 8-метил-2,3-дигідро-1,3-тіазоло[2,3- f]ксантину. Вивчена реакція 8-тіоксантинів з алкілюючими реагентами, в результаті чого встановлено, що алкілювання тіоксантинів реалізується по атому сульфуру, а не по атому нітрогену в положенні 1, і синтезовано ряд S -похідних ксантину — потенційних біоактивних сполук.

РЕЗЮМЕ. Разработаны методы синтеза не описанных ранее производных 7- β -гидроксиетил-3-метил-8-тиоксантина и 8-метил-2,3-дигидро-1,3-тиазоло[2,3- f]ксантина.

SUMMARY. Methods of synthesis of previously undescribed derivatives 7- β -hydroxy-3-methyl-8-tioxanthine and 8-methyl-2,3-dihydro-1,3-thiazolo[2,3- f]xanthine.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. 64491 Україна, МПК C07D 473/00. -Опубл. 10.11.11; Бюл. № 21.
2. Прийменко Б.А., Романенко Н.И., Федюлова И.В. и др. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 10. -С. 118—121.
3. Прийменко Б.А., Романенко Н.И., Федюлова И.В. и др. // Хим.-фармац. журн. -1986. -№ 11. -С. 1322—1324.
4. Романенко М.І., Іванченко Д.Г., Рябицький О.Б., Мартинюк О.О. // Вісн. фармації. -2011. -**67**, № 3. -С. 33—39.
5. Пат. 2223273 Российская Федерация, МПК C07D 473/38; A61K 31/522. -Опубл. 10.02.04; Бюл. № 1.
6. Tomohisa Nagamatsu, Rafiqul Islam, Noriyuki Ashida, Tomohisa Nagamatsu // Heterocycles. -2007. -**72**. -Р. 573—588.
7. Shaker Y., Sahera F.M. // Monatsh. Chem. -2008. -**139**, № 2. -Р. 161—168.
8. Tomohisa Nagamatsu, Rafiqul Islam, Noriyuki Ashida // Heterocycles. -2007. -**72**. -Р. 573—588.
9. Дианов В.М., Зелеев М.Х., Сухарева А.А. // Альманах современной науки и образования. -2009. -**30**, № 11. -Ч. 1. -С. 121—124.
10. Hayallah A.M., Elgaher W.A., Salem O.I. et al. // Archives Pharm. Res. -2011. -**34**, № 1. -Р. 3—21.
11. Прийменко Б.А., Романенко Н.И., Гармаш С.Н. и др. // Укр. хим. журн. -1985. -№ 6. -С. 660—663.

-
12. Романенко М.І., Мартинюк О.О., Васюк С.О. та ін. // Акт. питання фармац. і мед. науки та практики. -2012. -**10**, № 3. -С. 53—56.
 13. Романенко М.І., Мартинюк О.О., Іванченко Д.Г., Приймєнко Б.О. // Запоріж. мед. журн. -2010. -**12**, № 6. -С. 74—77.
 14. Машковский М.Д. // Лекарственные средства. -16-е изд., перераб., испр. и доп. -М.: ООО “Изд-во Новая Волна”, 2010.
 15. Романенко Н.И., Федулова И.В., Пономаренко Н.И. и др. // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 6. -С. 650—653.
 16. Романенко Н.И., Федулова И.В., Приймєнко Б.А. и др. // Хим. фарм. журн. -1996. -**30**, № 3. -С. 49—51.
 17. Приймєнко А.О., Кандыбей К.И., Гнатов Н.И. и др. // Запоріж. мед. журн. -2010. -**12**, № 4. -С. 90—98.
 18. Самура Б.А., Федулова И.В., Романенко Н.И. и др. // Хим. фарм. журн. -1986. -**20**, № 1. -С. 52—55.

Запорізький державний медичний університет

Надійшла 23.02.2013

УДК 678.82:66.095.621:547-311

Е.В.Лебедев, М.И.Шандрук, А.Л.Толстов

ПОЛИГЕТЕРОКИСЛОТЫ КАК НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

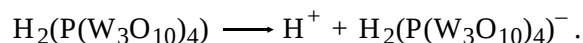
Исследована каталитическая активность новых катализаторов катионной полимеризации эпоксидных соединений – гетерополикислот, в частности фосфорно-вольфрамовой кислоты. Оценено влияние побочных реакций при проведении процесса полимеризации эпоксидных олигомеров.

С точки зрения современной полимерной химии преимущество получают реакционноспособные компоненты, оказывающие влияние на структуру и свойства получаемых полимерных систем (мультифункциональные составляющие).

В процессе исследования закономерностей полимеризации эпоксидных олигомеров в присутствии ряда соединений был установлен факт каталитического влияния гетерополикислот, в частности фосфорно-вольфрамовой кислоты (ФВК), на процесс полимеризации эпоксидов [1, 2]. Использование гетерополикислот позволяет как получать полимеры с заданной структурой, так и придавать конечным системам (полимерным композиционным материалам) необходимые свойства, в частности термическую стабильность, электрическую проводимость.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что полимеризация эпоксидных соединений в присутствии катализатора ФВК происходит по механизму каталитической катионной полимеризации [3] при достаточно низкой температуре.

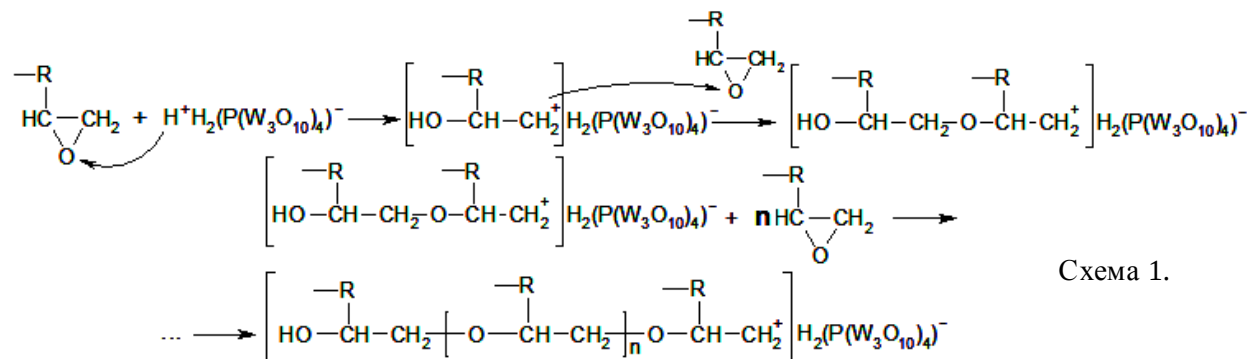
Начальной стадией данного процесса является диссоциация гетерополикислоты в присутствии H_2O по уравнению:

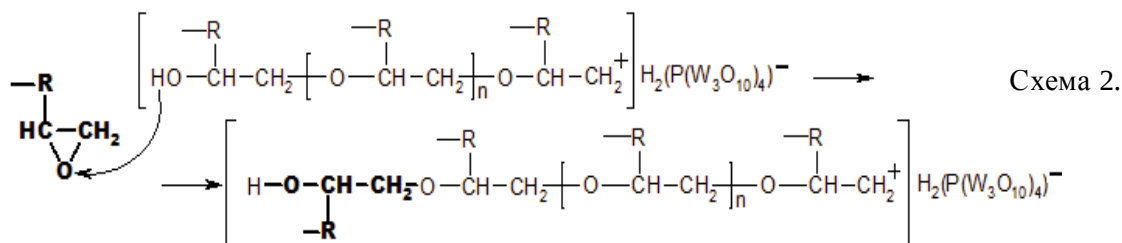


Далее, согласно предложенному механизму каталитической катионной полимеризации эпоксидных соединений, происходит процесс иницирования с участием H^+ , как сильной кислоты Льюиса, и дальнейший рост цепи в соответствии со схемой 1.

Участие эпоксидных групп олигомера в реакции полимеризации подтверждается данными ИК-спектральных исследований по исчезновению полосы поглощения оксирановых циклов при 915 см^{-1} и перераспределению интенсивностей $-C-O-C-$ простых эфирных фрагментов макроцепей образующихся полимеров в спектральной области $1300-1000\text{ см}^{-1}$.

Обрыв цепи происходит за счет присоединения к активному центру растущей цепи ($-CH_2^+$) сильных нуклеофильных агентов (нейтральных молекул, например H_2O , или ионов) по механизму нуклеофильного присоединения.





Дополнительно оценена возможность влияния побочных процессов на закономерности полимеризации эпоксидных соединений. Основным побочным процессом, согласно структурным особенностям формирующегося полимера и составу реакционной системы, может быть взаимодействие эпоксидных групп олигомеров с вторичными гидроксилами, образующимися в процессе роста полимерной цепи (схема 2), что должно приводить к разветвлениям в структуре полимера и, в конечном счете, к трехмерно сшитой структуре полимера.

Детальный анализ результатов, приведенных в литературе, и полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что осуществление данного процесса маловероятно вследствие следующих причин. Во-первых, для протекания этой реакции необходимо значительное количество —OH -групп в реакционной системе [4]. Следует отметить, что реакционная способность вторичных алифатических —OH -групп приблизительно в 100 раз ниже, чем первичных [5], что также является препятствием участию вторичных —OH -групп полимера в указанной выше реакции. Для протекания данного процесса также нужны достаточно “жесткие” условия синтеза — высокая температура (200°C и более) и продолжительное время [6—8]. Кроме того, в большинстве случаев требуется использовать высокоактивные катализаторы, такие как BF_3 , сильные основания (NaOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$). Например, для взаимодействия эпоксидных олигомеров с пентаэритритом необходим нагрев системы до 200°C (без катализатора) или до 150°C (в присутствии NaOH), при использовании этиленгликоля смесь длительно нагревали до $173\text{—}238^\circ\text{C}$, тетраэтиленгликоля — до 150°C в присутствии $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, полиэтиленгликоля — до $250\text{—}300^\circ\text{C}$ в при-

сутствии NaOH [8]. Экспериментально отсутствие побочной реакции подтверждено спектральными методами.

Как показали экспериментальные данные, полученные композиты на основе полимеризованных эпоксидных олигомеров и содержащие ФВК обладают улучшенной электрической проводимостью.

РЕЗЮМЕ. Досліджено каталітичну активність нових катализаторів катіонної полімеризації епоксидних сполук — гетерополікислот, зокрема фосфор-вольфрамової кислоти. Оцінено вплив побічних реакцій при проведенні процесу полімеризації епоксидних олигомерів.

SUMMARY. A catalytic activity of heteropoly acids, namely phosphotungstic acid, as novel cationic polymerization catalysts for epoxies has been studied. An influence of side reactions during catalytic polymerization of epoxy resins was evaluated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Шандрюк М.И. и др. // Полімер. журн. -2012. -**34**, № 1. -С. 16—21.
2. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Штомпель В.И. и др. // Там же. -2012. -**34**, № 3. -С. 261—269.
3. Boyle M.A., Martin C.J., Neuner J.D. ASM Handbook (vol. 21). -Materials Park: ASM International, 2001. -Р. 78—89.
4. Gupta S.K., Kumar A. Reaction Engineering of Step Growth Polymerization. -New York: Plenum Press, 1987.
5. Renner A., Cotting J.-A. // J. Appl. Polym. Sci. -1990. -**39**, № 4. -Р. 789—802.
6. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. -Л: Госхимиздат, 1962.
7. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. -Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995.
8. Pat. 2731444, USA, IC5 A61K 39/385(12), A61P 31/20, A61P 37/04. -Publ. 17.01.1956.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 11.06.2013

УДК: 54-126:678.664

О.С.Карпенко, І.Б.Демченко, Р.А.Рожнова, Н.А.Галатенко, Ю.П.Гомза

ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ФОЛАТОВМІСНИХ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН У МОДЕЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Методом ІЧ-спектроскопії, за зміною показників характеристичної в'язкості до і після інкубації в модельному середовищі та методом рентгеноструктурного аналізу вивчено структуру фолатовмісних поліуретансечовин (ПУС). Встановлено, що збільшення показників характеристичної в'язкості за 1 та 3 міс інкубації для фолатовмісних поліуретансечовин обумовлено специфічною взаємодією молекули ферменту з сечовинною групою полімеру. Присутність фолієвої кислоти надає стабільності до біодеградації фолатовмісним поліуретансечовинам протягом 6 міс порівняно з поліуретансечовинами, що не містять у своєму складі фолієву кислоту.

ВСТУП. Здатність до біодеградації є однією з найважливіших характеристик полімерів медичного призначення. Особливо важливо вивчити цей процес при створенні полімерних матеріалів з власною біологічною активністю, оскільки біодеградація пов'язана зі структурою та властивостями полімерного матеріалу, кількістю вивільнення лікарських речовин до внутрішнього середовища організму. Вивчення перебігу цього процесу в умовах, які імітують середовище організму, — один із необхідних етапів при розробці імплантаційних біологічно активних полімерних матеріалів, адже інтенсивність процесу може залежати не тільки від будови полімерного носія, наявності біологічно активних речовин в його складі, а й від впливу біологічних систем організму [1, 2].

Раніше [3—5] нами було синтезовано та досліджено ряд фолатовмісних поліуретансечовин, які передбачено для використання як імплантанти, плівкові покриття на рани та опіки. Враховуючи область застосування фолатовмісних ПУС, доцільним є вивчення їх структури та властивостей під дією модельного середовища, що імітує внутрішнє середовище організму.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єкти дослідження — ПУС, синтезовані на основі макродіізоціанату (МДІ) (ПОПГ-1000, ТДІ 80/20, NCO/OH=2), діамінів (ДА) різної хімічної будови (1,6-гексаметилендіаміну (ГМДА), 4,4'-діамінодифенілметану (ДАДФ)) як подовжувачів макромолекулярного ланцюгу і ФК як біологічно активної речовини [6]. Завантаження компонентів здійснювали за різних мольних співвідно-

шень МДІ : ДА : ФК. Зокрема, зразки МДІ—10ГМДА—ФК та МДІ—10ДАДФ—ФК, що були синтезовані за мольним співвідношенням ДА до ФК як 10:1, та зразки МДІ—3ДАДФ—ФК (ДА:ФК=3:1). ПУС на основі МДІ та ДА (ГМДА, ДАДФ) були використані як предмет порівняння з новими фолатовмісними ПУС.

Біодеградацію фолатовмісних ПУС в умовах *in vitro* досліджували методом ІЧ-спектроскопії, за зміною показників їх характеристичної в'язкості $[\eta]$ (до і після інкубації), методом рентгеноструктурного аналізу.

Як модельне середовище було обрано біологічне середовище (БС) 199, що імітує внутрішнє середовище організму, яке представляє собою складну суміш білків, амінокислот, вуглеводнів, жирів, солей, гормонів, ферментів антитіл і розчинних газів (рН 7.4).

ІЧ-спектри зняті на ІЧ-спектрометрі з Фур'є-перетворенням Tensor-37 в області 900—3500 см^{-1} методом порушеного повного внутрішнього відображення (БППВВ) з використанням Zn—Se, $N=1$, кут падіння $\varphi=45^\circ$ на просвіт тонких плівок.

Характеристичну в'язкість полімерних матеріалів вимірювали за допомогою віскозиметра Уббелюде за температури $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, розчинник — ДМАА.

Ширококутові дифрактограми отримані на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінюванні мідного аноду з нікелевим фільтром у первинному пучку. Оптична схема дифрактометра модифікована для проведення зйомки на просвіт. Перераховані поправки внесені в дифракційні дані,

які були приведені до однакової інтенсивності первинного пучка з використанням розрахункових процедур за методикою [7]. Реєстрацію розсіяної інтенсивності виконували в режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіяння від 5 до 40°.

Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів отримували у вакуумній камері типу Кратки у випромінюванні мідного аноду, що був монохроматизований повним внутрішнім відображенням і нікелевим фільтром. Зйомку проводили в режимі багаторазового крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіяння від 0.03 до 4.0, що відповідає величині хвильового вектору q від 0.022 до 2.86 nm^{-1} ($q = 4\theta \sin \pi/\lambda$, θ — половина кута розсіяння, λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання). Попередню обробку кривих здійснювали з використанням програми FFSAXS [8].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Аналіз ІЧ-спектрів досліджуваних зразків ПУС показав, що істотних змін хімічної структури для всіх фолатовмісних ПУС не відбулось. Проте виявились деякі зміни в областях валентних коливань тільки для груп ПУС, які беруть участь в утворенні водневих зв'язків (ВЗ) (рис. 1, 2).

Враховуючи те, що макромолекули полімерного матеріалу з ФК містять різні групи акцепторів протонів, такі як карбонільні групи, кисень естерного зв'язку та фенільні кільця з функціональними групами [9], можна говорити про утворення ВЗ різних типів. Після перебування фолатовмісних зразків ПУС у БС 199 на ІЧ-спектрах (рис. 1, а, б, криві 2–4) спостерігається зменшення інтенсивності поглинання в області валентних коливань уретанового фрагмента ($\nu_{\text{C=O}}$ — 1725 cm^{-1}), яке відповідає вільним від водневого зв'язку (ВЗ) групам та збільшення інтенсивності смуг сечовинного фрагмента ($\nu_{\text{C=O}}$ — $1690, 1694 \text{ cm}^{-1}$), яке відноситься до зв'язаних ВЗ-груп. Це вказує на те, що з часом у доменній структурі полімерів, що знаходились у БС 199, відбувався перерозподіл типів ВЗ із створенням більш міцних, при цьому саме за участю сечовинних груп. Карбонільні групи сечовинного фрагмента, виходячи з даних ІЧ-спектрів, взаємодіють із вторинними NH-групами ФК з утворенням нових ВЗ.

Також у високочастотній області смуги валентних коливань NH-груп зв'язаних ВЗ (3315 cm^{-1}) з'являється плече 3560 cm^{-1} валентних ко-

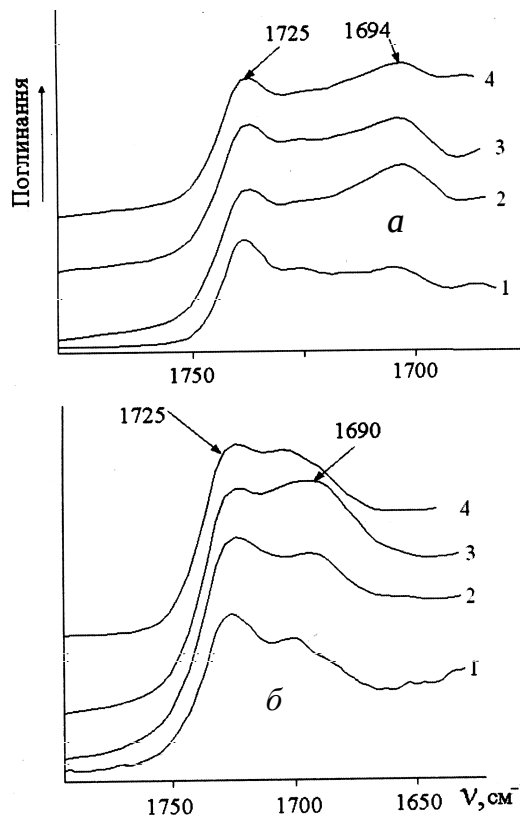


Рис. 1. Фрагменти ІЧ-спектрів зразків МДІ—10ГМДА—ФК (а) і МДІ—10ДАДФ—ФК (б) у БС 199: 1 — контроль; 2 — 1 міс; 3 — 3 міс; 4 — 6 міс.

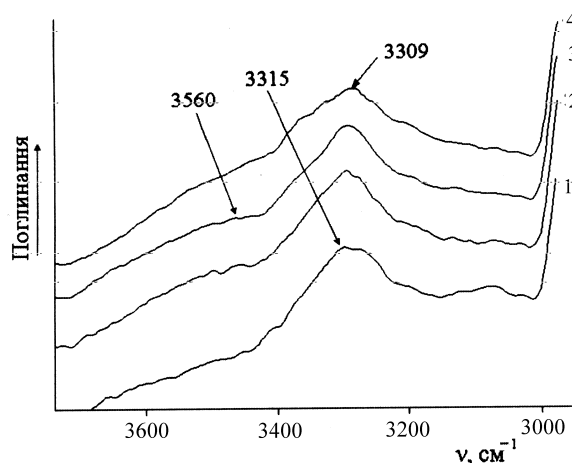


Рис. 2. Фрагменти ІЧ-спектрів зразка МДІ—10ГМДА—ФК у БС 199 (високочастотна область): 1 — контроль; 2 — 1 міс; 3 — 3 міс; 4 — 6 міс.

ливань, вільних від ВЗ аміногруп (рис. 2, криві 2–4), але при цьому чітко видно звуження смуги коливань NH-груп та зміщення смуги 3315 cm^{-1} до

3309 cm^{-1} ($\nu_{\text{NH-зв'яз.}}$), що також вказує на перерозподіл ВЗ з утворенням більш досконалої фізичної сітки в доменах.

Для полімерів, які були експоновані в розчині трипсину, помітних змін у спектрах не виявлено.

Результати досліджень зміни характеристичної в'язкості $[\eta]$ ПУС до та після перебування в БС 199 наведені на рис. 3, а, б. Зіставляючи отримані результати, можна зазначити, що найсильнішу гідролітичну дію має БС 199 на зразки

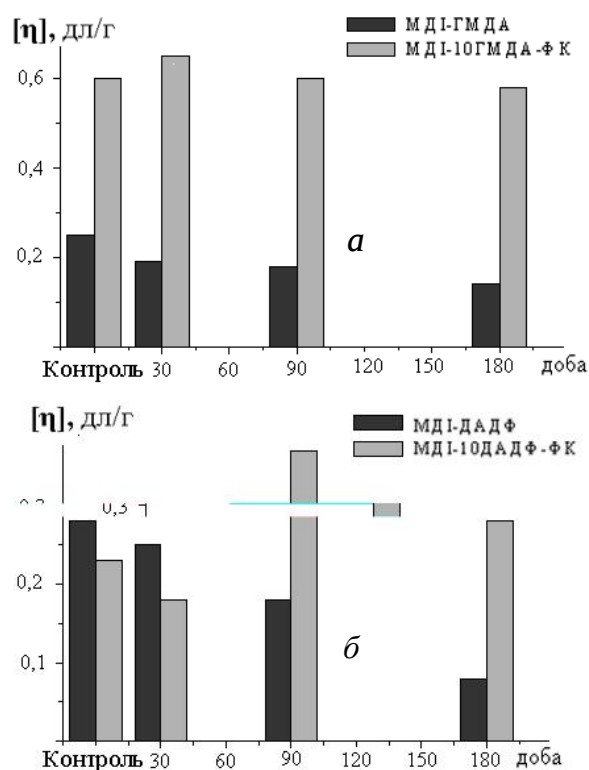


Рис. 3 Зміни показників характеристичної в'язкості $[\eta]$ зразків МДІ—10ГМДА—ФК (а) і МДІ—10ДАДФ—ФК (б) у БС 199.

без ФК (МДІ—ГМДА, МДІ—ДАДФ), при інкубації в яких протягом 1 міс показник $[\eta]$ зменшився на 24 % для зразка МДІ—ГМДА та на 11 % для зразка МДІ—ДАДФ, а після інкубації протягом 6 міс зменшився на 56 та 71 % відповідно.

Біодеградація зразків, які не містять ФК, у БС 199 проходить зі зниженням показників $[\eta]$ протягом всього періоду дослідження (1–6 міс), що типово для тривіального перебігу біодегра-

дації поліуретанів [10]. Із одержаних даних видно, що після перебування зразка МДІ—10ГМДА—ФК у БС 199 протягом 1 міс відбулося збільшення показника $[\eta]$ на 7.7 % з подальшою стабілізацією показників при 3 та 6 міс імплантації. Для зразка МДІ—10ДАДФ—ФК спостерігаємо зменшення показника $[\eta]$ на 22 % в 1-й міс інкубації, але вже на 3-й та 6-й міс інкубації показник $[\eta]$ збільшується на 38 та 18 % відповідно.

Отримані дані по зміні $[\eta]$ в зразках фолатовмісних ПУС корелюють з даними ІЧ-спектроскопії. Так, найбільша інтенсивність смуги валентних коливань сечовинного фрагмента — 1694 cm^{-1} для зразка МДІ—10ГМДА—ФК (рис. 1, а, крива 2) спостерігається на 1-й міс інкубації в БС 199, що відповідає найбільшому значенню $[\eta]$. Для зразка МДІ—10ДАДФ—ФК найбільша інтенсивність смуги валентних коливань сечовинного фрагмента — 1690 cm^{-1} припадає на 3-й міс інкубації (рис. 1, б, крива 3), що також відповідає найбільшому значенню $[\eta]$. Отже, перерозподіл ВЗ приводить, на нашу думку, до збільшення показників $[\eta]$ на певних строках перебування фолатовмісних зразків ПУС.

Враховуючи те, що БС 199 є складною багатоконпонентною системою, збільшення показників $[\eta]$ на 1-й та 3-й міс інкубації для зразків МДІ—10ГМДА—ФК та МДІ—10ДАДФ—ФК відповідно також можна пояснити специфічною взаємодією молекули ферменту з сечовинною групою полімеру. Таким чином, присутність ФК надає стабільності до біодеградації зразкам ПУС у модельних середовищах. Причому найвища стабільність у зразка МДІ—10ДАДФ—ФК, де подовжувачем макроланцюга є ароматичний діамін. Це, вочевидь, пов'язано з конформаційними можливостями жорстких сегментів.

З результатів дослідження ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків поліуретансечовин МДІ—3ДАДФ—ФК випливає, що незалежно від терміну інкубації в модельному середовищі 199 всі досліджувані зразки характеризуються ближнім порядком при трансляції у просторі фрагментів їхніх макроланцюгів. На це вказує наявність у досліджуваній області кутів одного дифракційного максимуму ("аморфного гало") з вершиною при куті розсіювання 20.4° (рис. 4).

Більш повна інформація про структурну організацію зразків МДІ—3ДАДФ—ФК до та після

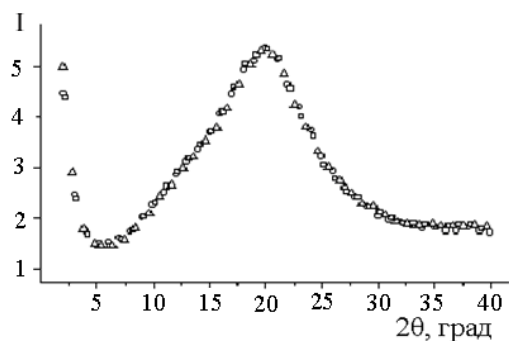


Рис. 4. Ширококутові дифрактограми розсіювання рентгенівських променів зразка МДІ—ЗДАДФ—ФК у БС 199: О – контроль; Π – 3 міс; Δ – 6 міс.

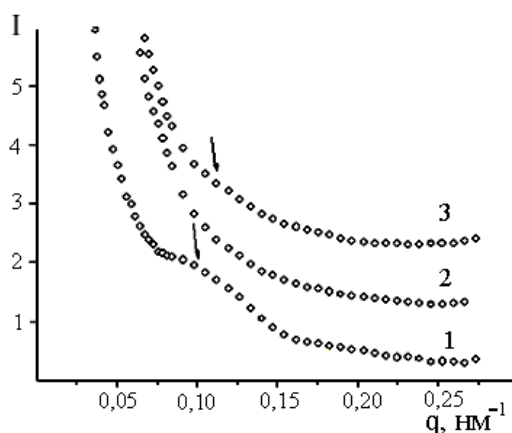


Рис. 5. Малокутові дифрактограми розсіювання рентгенівських променів зразка МДІ—ЗДАДФ—ФК у БС 199: 1 – контроль; 2 – 3 міс; 3 – 6 міс.

ля інкубації в БС 199 протягом 3 і 6 міс була отримана за даними малокутової рентгенографії. З кривих рис. 5 видно, що результатом трьохмісячного витримування ПУС у БС 199 є помітна зміна профілю розсіяної інтенсивності — різке зростання рівня дифузного малокутового розсіювання в початковій частині кривої і практично повне зникнення спостережуваного дискретного максимуму. Такі зміни інтенсивності розсіювання свідчать про виникнення в системі додаткової гетерогенності, яка в цьому матеріалі, вочевидь, представляє порожнини (2—200 нм), які утворилися внаслідок вимивання ФК з полімерної матриці. Значення середнього квадрата флуктуації електронної густини $\Delta\rho^2$, що є загальною мірою гетерогенності для вихідного зразка МДІ—ЗДАДФ—ФК, становить $0.722 \cdot 10^{-3}$ (моль·ел) 2 /см 6 ,

а в результаті трьохмісячного витримування в БС 199 зростає до $0.798 \cdot 10^{-3}$ (моль·ел) 2 /см 6 .

Подальше витримування в БС 199 (рис. 5, крива 3) приводить до невеликого зростання інтенсивності малокутового розсіювання хвостової частини кривої. Значення $\Delta\rho^2$ при цьому становить $0.775 \cdot 10^{-3}$ (моль·ел) 2 /см 6 , це трохи нижче, ніж у зразка, що піддався трьохмісячному витримуванню, і свідчить про зниження рівня його гетерогенності [8].

ВИСНОВКИ. Отже, отримані результати свідчать на користь наступної моделі структури ПУС і динаміки її змін під впливом БС 199. Вихідний матеріал характеризується практично рівномірним розподілом ФК у поліуретансечовинній матриці, результатом якого є утворення в матеріалі порожнин (2—200 нм). На початкових етапах впливу рідкого середовища відбувається вимивання частини ФК. Витримування системи в БС 199 протягом 3 міс викликає максимальні зміни структури фолатовмісних ПУС. Подальше збільшення часу витримування в БС 199 приводить до зменшення мікрогетерогенності системи. Наведені дані свідчать про можливість зміни структури композиції за рахунок перерозподілу системи фізичних зв'язків (релаксації) під час витримування в модельному середовищі. Тобто присутність фолієвої кислоти надає стабільності до біодеградації фолатовмісним поліуретансечовинам протягом 6 міс порівняно з поліуретансечовинами, що не містять у своєму складі фолієву кислоту. Зазначені полімерні матеріали можна охарактеризувати як біостабільні.

РЕЗЮМЕ. Методом ИК-спектроскопии, по изменению показателей характеристической вязкости до и после инкубации в модельной среде и методом рентгеноструктурного анализа изучена структура фолатсодержащих полиуретанмочевин. Установлено, что увеличение показателей характеристической вязкости за 1 и 3 мес инкубации для фолатсодержащих полиуретанмочевин обусловлено специфическим взаимодействием молекулы фермента с мочевинной группой полимера. Присутствие фолієвої кислоти придает стабильность к биодеградации фолатсодержащим полиуретанмочевинам на протяжении 6 мес в сравнении с полиуретанмочевинами, которые не содержат в своем составе фолієвую кислоту.

SUMMARY. By IR-spectroscopy, due to changes of parameters of the intrinsic viscosity before and after

incubation in a model fluids, and X-ray diffraction pattern have been studied folat-containing polyurethaneureas. An increase of the intrinsic viscosity after of 1 and 3 month of incubation folat-containing polyurethaneureas due to interaction of specific enzyme molecules with urea groups of the polymer. The presence of folic acid gives stability to biodegradation of folat-containing polyurethaneureas after at 6 months in composition compared with polyurethaneureas that do not contain folic acid in composition.

ЛІТЕРАТУРА

1. Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Замулина Л.І., Гладир І.І. // Укр. хим. журн. - 2007. -73, № 11. -С. 64—66.
2. Липатова Т.Э., Пхакадзе Г.А. Полимеры в эндопротезировании. -Киев: Наука, 1983.

3. Андрюшина О.С., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Нарожайко Л.Ф. // Наук. записки НаУКМА. -2010. -105. -С. 47—50.
4. Андрюшина О.С., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Кисельова Т.О. // Полімер. журн. -2010. -32, № 1. -С. 84—88.
5. Давиденко В.В., Андрюшина Е.С., Рожнова Р.А., Демченко И.Б. // Там же. -2011. -33. -С. 282—287.
6. Машковский М.Д. Лекарственные средства. -М.: Медицина, 1998.
7. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. -Киев: Наук. думка, 1982.
8. Vonk C.G. FFSAXSs program for the processing of small-angle X-ray scattering data. -Geleen, 1974.
9. Губський Ю.І. Біологічна хімія. -Київ: Нова книга, 2009.
10. Пхакадзе Г.А. Биодеструктурируемые полимеры. - Киев: Наук. думка, 1990.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 21.09.2012