

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 78
ноябрь
2012

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- БІЛОУС А.Г., КРАВЧИК К.В., ЯНЧЕВСЬКИЙ О.З., БОНКЕ О., В'ЮНОВ О.І., ГУНЕС В. Вплив Fe_2O_3 на структуру та властивості стабілізованого оксиду цирконію 3
- ЧЕРНІЙ В.Я., СЕВЕРИНОВСЬКА О.В., КОВАЛЬСЬКА В.Б., ТРЕТЯКОВА І.М., ЛОСИЦЬКИЙ М.Ю., ЯРМОЛЮК С.М., ВОЛКОВ С.В. MALDI мас-спектрометрія дибензоїлметанатних фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію 20
- ЗІНЧЕНКО В.Ф., ПАВЛІНЧУК С.О., МЕШКОВА С.Б., ЧИГРИНОВ В.Е. Спектроскопічне дослідження взаємодії складних халькогенідів EuIn_2S_4 та EuIn_2Se_4 з сольовим розплавом NaCl-KCl 26
- ПЛЕЦЬКА К.О., БОБУХОВ Д.В., ШТЕМЕНКО О.В. Взаємодія трикарбонільного комплексу ренію(I) з 9-метиладеніном 31
- КАЛУГІН В.Д., ЛУК'ЯНЧЕНКО В.В., ОПАЛЄВА Н.С., СИДОРЕНКО О.В., БЕШЕНЦЕВА О.А. Особливості прояву ефекту гідродинамічного обмеження швидкості хімічного осадження срібла в розчинах з різними відновлювачами 35

Органічна хімія

- ПАНАСЕНКО Н.В., БРАТЕНКО М.К., ВОВК М.В. Синтез 1-заміщених 5-піразолілтетразолів 41
- ДЯЧЕНКО В.Д., КАРПОВ Є.М. Новий приклад синтезу заміщених 7,8-діалкіл-5-аміно-N,2-діарил-3-оксо-4-ціано-2-азабіцикло[2.2.2]окт-5-ен-6-карбоксамідів конденсацією аліфатичних альдегідів з ціаноацетанілідами 45

Хімія високомолекулярних сполук

- НІКОЛАЄВА О.А., ВРЕТІК Л.О., ЗАГНІЙ В.В., СИРОМЯТНИКОВ В.Г. Циннамоїлвмісні полімери: синтез, властивості, сучасні напрямки застосування 50
- БРАТИЧАК М.М., ЯЦИШИН О.І., КОЧУБЕЙ В.В. Синтез та структуруючі властивості функціональних похідних епоксидних смол 67

Інформація. Хроніка

- Сучасні проблеми фізико-неорганічної хімії, нанохімії і технології (виїзна сесія наукової ради НАН України з проблеми "Неорганічна хімія") 76

Содержание

Неорганическая и физическая химия

БЕЛОУС А.Г., КРАВЧИК К.В., ЯНЧЕВСКИЙ О.З., БОНКЕ О., ВЬЮНОВ О.И., ГУНЕС В. Влияние Fe_2O_3 на структуру и свойства стабилизированного оксида циркония	3
ЧЕРНИЙ В.Я., СЕВЕРИНОВСКАЯ О.В., КОВАЛЬСКАЯ В.Б., ТРЕТЬЯКОВА И.Н., ЛОСИЦКИЙ М.Ю., ЯРМОЛЮК С.Н., ВОЛКОВ С.В. MALDI масс-спектрометрия дибензоилметанатных фталоцианиновых комплексов циркония и гафния	20
ЗИНЧЕНКО В.Ф., ПАВЛИНЧУК С.А., МЕШКОВА С.Б., ЧИГРИНОВ В.Э. Спектроскопическое исследование взаимодействия сложных халькогенидов EuIn_2S_4 и EuIn_2Se_4 с солевым расплавом NaCl-KCl	26
ПИЛЕЦКАЯ К.А., БОБУХОВ Д.В., ШТЕМЕНКО А.В. Взаимодействие трикарбонильного комплекса рения(І) с 9-метиладенином	31
КАЛУГИН В.Д., ЛУКЬЯНЧЕНКО В.В., ОПАЛЕВА Н.С., СИДОРЕНКО О.В., БЕШЕНЦЕВА О.А. Особенности проявления эффекта гидродинамического ограничения скорости химического осаждения серебра в растворах с различными восстановителями	35

Органическая химия

ПАНАСЕНКО Н.В., БРАТЕНКО М.К., ВОВК М.В. Синтез 1-замещенных 5-пиразолилтетразолов	41
ДЯЧЕНКО В.Д., КАРПОВ Е.Н. Новый пример синтеза замещенных 7,8-диалкил-5-амино- <i>N</i> ,2-диарил-3-оксо-4-циано-2-азабицикло[2.2.2]окт-5-ен-6-карбоксамидов конденсацией алифатических альдегидов с цианоацетанилидами	45

Химия высокомолекулярных соединений

НИКОЛАЕВА Е.А., ВРЕТИК Л.А., ЗАГНИЙ В.В., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г. Циннамоилсодержащие полимеры: синтез, свойства, современные направления использования	50
БРАТЫЧАК М.Н., ЯЦИШИН О.И., КОЧУБЕЙ В.В. Синтез и структурирующие свойства функциональных производных эпоксидных смол	67

Информация. Хроника

Современные проблемы физико-неорганической химии, нанохимии и технологии (выездная сессия научного совета НАН Украины по проблеме "Неорганическая химия")	76
---	----

УДК 546.831.4 : 539.26

А.Г.Белоус, К.В.Кравчик, О.З.Янчевский, О.Bohnke, О.И.Вьюнов, V.Gunes

**ВЛИЯНИЕ Fe_2O_3 НА СТРУКТУРУ
И СВОЙСТВА СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

Исследовано влияние оксида железа на структурные особенности и свойства оксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ и скандия $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$. В системе $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ стабилизация высокотемпературного ZrO_2 оксидом железа происходит только в присутствии Y_2O_3 . Показано, что в этой системе образуется ортоферрит иттрия (YFeO_3), изоморфный к $c\text{-ZrO}_2$, который повышает эффективность Y_2O_3 в качестве стабилизатора высокотемпературного ZrO_2 и способствует стабильности структуры высокотемпературного ZrO_2 во времени (за счет уменьшения сегрегации иттрия на границе зерен). В системе $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, где $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$, в интервале высоких температур (1420—1810 К) наблюдается дестабилизация структуры типа флюорита в базовом образце ($x=0$) и стабилизация в железо-содержащих образцах ($0.01 \leq x \leq 0.05$). Установлено, что в системе $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}\{\text{Sc}\}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ ионы Fe^{3+} находятся только в октаэдрической координации. Эффективность Sc_2O_3 как стабилизатора $c\text{-ZrO}_2$ в присутствии Fe_2O_3 увеличивается в 1.5–2 раза. Общая проводимость скандийсодержащих образцов на порядок выше по сравнению с иттрийсодержащими образцами. Электронная проводимость в исследуемых образцах в широком интервале парциальных давлений кислорода низкая, что делает их перспективными для использования в электрохимических устройствах.

ВВЕДЕНИЕ. Оксид циркония, стабилизированный в кубической структуре флюорита, характеризуется высокой проводимостью по кислороду. Он представляет значительный научный и практический интерес в связи с возможностью его применения в твердотельных топливных элементах, кислородных датчиках и т.д. [1, 3]. Известно, что оксид циркония при комнатной температуре кристаллизуется в моноклинной сингонии. Л.Паулингом [4] было показано, что граница стабильности структуры типа флюорита ограничена соотношением ионных радиусов металла (R_m) к ионному радиусу кислорода (R_O): $R_m/R_O \geq 0.73$. Кубический ZrO_2 можно получить при увеличении среднего радиуса катиона замещением ионов Zr^{4+} ионами большего ионного радиуса или образованием вакансий в кислородной подрешетке. Для стабилизации кубической фазы оксида циркония часто используют оксид иттрия (Y_2O_3), при котором наблюдается одновременное увеличение среднего радиуса катиона ($r\text{Y}_{\text{к.ч.8}}^{3+} = 1.019 \text{ \AA}$, $r\text{Zr}_{\text{к.ч.8}}^{4+} = 0.84 \text{ \AA}$) и образование вакансий в подрешетке кислорода. В системе $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ четко видно, как по мере увеличения концентрации Y_2O_3 проис-

ходит переход от моноклинной к тетрагональной и затем, при $\geq 8 \%$ мол. Y_2O_3 , — к кубической структуре [5]. Однако оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, имеет некоторые недостатки — высокую температуру спекания ($\geq 1870 \text{ K}$) и низкую стабильность во влажной атмосфере [6, 7].

Оксид циркония стабилизируют также оксидом скандия, который характеризуется самой высокой ионной проводимостью среди твердых электролитов на основе ZrO_2 [8]. При этом стабилизация происходит в основном вследствие образования вакансий в кислородной подрешетке, поскольку ионные радиусы циркония и скандия близки ($r\text{Zr}_{\text{к.ч.8}}^{4+} = 0.84 \text{ \AA}$, $r\text{Sc}_{\text{к.ч.8}}^{3+} = 0.87 \text{ \AA}$) и увеличения среднего радиуса катиона практически не происходит. Последнее ослабляет стабильность кубической фазы при повышении температуры, что сопровождается фазовым переходом в области 870—900 К с образованием ромбоэдрической фазы $\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$ ($r\text{-ZrO}_2$) [9].

В ряде работ показано, что введение оксида железа в качестве третьего компонента и в систему $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ [10] и в систему $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ [11] способствует образованию кубической фа-

зы оксида циркония. Однако информация о природе влияния оксида железа на стабилизацию кубической фазы оксида циркония практически отсутствует. Противоречивы литературные данные о влиянии Fe_2O_3 на проводимость оксида циркония. Так, в работах [12, 13] показано, что добавление Fe_2O_3 уменьшает проводимость объема и границ зерен, а в [14] утверждается, что добавление Fe_2O_3 , наоборот, увеличивает проводимость границ зерен. При этом авторы не исследовали электронную проводимость при добавлении оксида железа, что не позволяет корректно судить о влиянии Fe_2O_3 на ионную проводимость стабилизированного оксида циркония.

Цель данной работы — исследование роли оксида железа в стабилизации кубической фазы и проводимости оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия и скандия.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Осадки, отвечающие номинальному составу $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, где $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$, были получены методом последовательного двухстадийного осаждения из водных растворов солей ZrOCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ квалификации х.ч. раствором аммиака NH_4OH ч.д.а. На первой стадии соосаждали $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и FeOOH , затем осаждали $\text{Y}(\text{OH})_3$ или $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Осадки $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{—Y}(\text{OH})_3\text{—FeOOH}$ и $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{—Sc}(\text{OH})_3\text{—FeOOH}$ отмывали бидистиллированной водой до полного удаления анионов Cl^- , NO_3^- , в завершение промывали этанолом и сушили при $T \leq 330$ К.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН 3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). В качестве внешних стандартов использовали сертифицированные SiO_2 (стандарт 2 θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности) [15]. Для качественного РФА использовали базу данных JCPDS. Для оценки областей когерентного рассеяния (размера частиц) использовали формулу Шеррера [16]: $D = (0.9\lambda)/(\beta \cos \theta)$, где D — размер кристаллита; λ — длина волны рентгеновского излучения; β — линейное уширение, определяемое по формуле $\beta = (B^2 - b^2)^{0.5}$ (B — общее линейное уширение исследуемой линии дифракционного отражения на полувысоте пика до внесения поправки b ; θ — угол дифракции).

Мёсбауэровские спектры (МС) прокаленных образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}$

$(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ получали при комнатной температуре на спектрометре, работающем в режиме постоянных ускорений, с использованием источника γ -квантов Co^{57} в матрице Rh. Обработывали МС по методу наименьших квадратов с применением программы Univem2. Шкала скоростей откалибрована с помощью нитропрусида натрия. При анализе профилей суммарных МС и их моделировании учитывали данные реставрации функций распределения квадрупольного расщепления (программа DISTRI) [17].

Импедансометрическая спектроскопия была выполнена в частотном диапазоне $1\text{—}5 \cdot 10^6$ Гц, температурном интервале 424—775 К, в атмосфере сухого воздуха (1260 Frequency Response Analyzer и 1296 Dielectric Interface фирмы Solartron). Поскольку электрохимическая система оставалась линейной до 250 мВ даже при высоких температурах, использовали переменное поле 100 мВ. Для создания электродов напыляли слой платины. Образцы имели диаметр 7 мм и толщину 1 мм.

Электронную проводимость определяли с помощью поляризационной техники Хебба–Вагнера [18, 19]. В качестве блокирующего для ионов кислорода применяли платиновый электрод (радиус контакта 120 ± 20 мкм) [20], а обратимого — смесь $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. Стационарные вольт-амперные характеристики измеряли в интервале температур 770—1020 К в атмосфере сухого N_2 , напряжение изменялось от -880 до $+380$ мВ с шагом 10 мВ.

Система $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$. Исследуемые образцы системы $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ соответствовали различному содержанию оксида железа ($x = 0, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03, 0.04$ и 0.05). На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.01\text{—}0.05$), отожженных при температурах 1223, 1473 и 1623 К, а в табл. 1 — фазовый состав этих образцов. Основной фазой в исследуемом интервале температур является кубический диоксид циркония со структурой типа флюорита ($c\text{-ZrO}_2$). Тетрагональная фаза ($t\text{-ZrO}_2$) отсутствует, нет дополнительного рефлекса в интервале $2\theta = 73.5\text{—}74^\circ$ (вставка, рис. 1, в) [21].

Однофазные образцы $c\text{-ZrO}_2$ в исследованной области температур (1223–1573 К) наблюдались в интервале $x = 0\text{—}0.02$. С увеличением $x \geq 0.03$ и температуры отжига образцов от 1223 до 1623 К, кроме фазы $c\text{-ZrO}_2$, появились фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

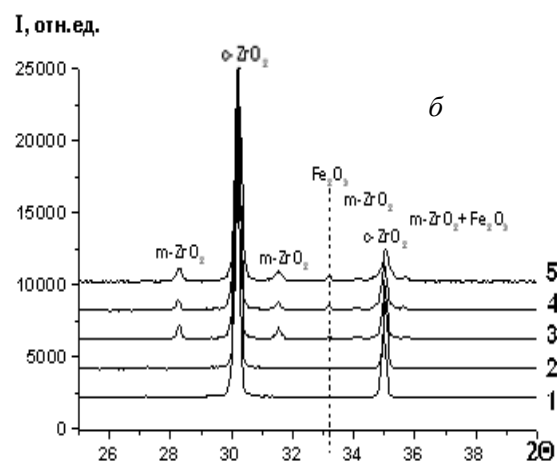
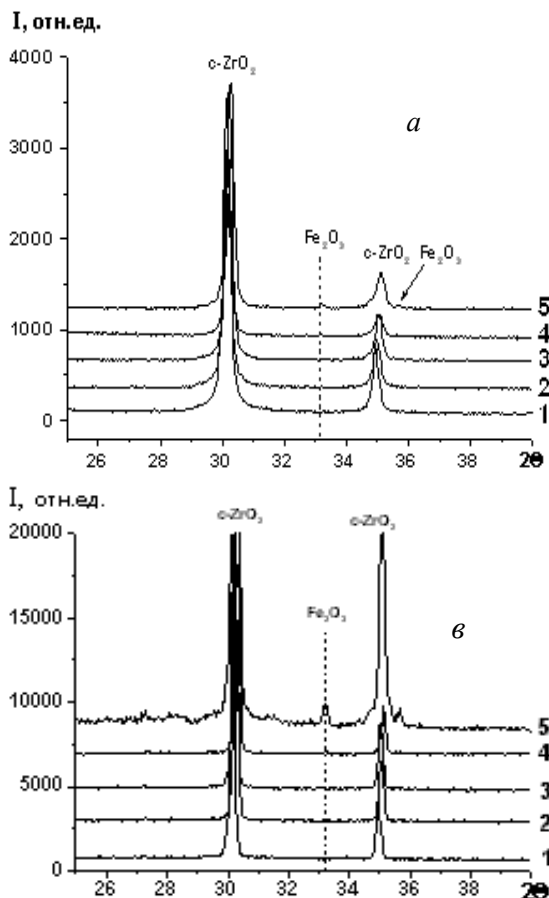


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, отожженных при различных температурах: а — 1223, б — 1473, в — 1623 К. $x = 0.01$ (1), 0.02 (2), 0.03 (3), 0.04 (4), 0.05 (5).

растворов замещения ($rY_{\text{к.ч.6}}^{3+} = 0.892 \text{ \AA}$, $rFe_{\text{к.ч.6}}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$) в катионной подрешетке. По результатам РФА (табл. 1) растворимость Fe_2O_3 в исследуемом интервале составов и температур составляет 2 % мол. при температуре 1473 К и 3 % мол. при 1673 К. Поэтому с целью уточнения механизма и границы растворимости Fe_2O_3 в ZrO_2 были исследованы мёссбауэровские спектры образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}$

и моноклинная фаза оксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) (рис. 1, табл. 1). Температурная зависимость $m\text{-ZrO}_2$ для образцов в интервале $x = 0.03\text{—}0.05$ представлена на рис. 2. В процессе их термообработки происходила дестабилизация ZrO_2 (увеличивалось количество $m\text{-ZrO}_2$) в области температур $\sim 1373\text{—}1473 \text{ К}$, а затем — стабилизация при температурах выше 1473 К.

Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки $c\text{-ZrO}_2$ образцов, отожженных при температурах 1223, 1473 и 1623 К, соответствуют правилу Вегарда (рис. 3). Это указывает на образование твердых

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ в зависимости от химического состава (x) и температуры отжига по результатам РФА

$T_{\text{отж}}, \text{ К}$	$x=0.01$	$x=0.02$	$x=0.03$	$x=0.04$	$x=0.05$
1223	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (99) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1)	$c\text{-ZrO}_2$ (97.7) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.3)
1373	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (98.7) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1.3)	$c\text{-ZrO}_2$ (98.2) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1.8)	$c\text{-ZrO}_2$ (94.7) $m\text{-ZrO}_2$ (3.7) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1.6)
1473	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (88) $m\text{-ZrO}_2$ (10.3) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1.7)	$c\text{-ZrO}_2$ (89) $m\text{-ZrO}_2$ (8.3) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.7)	$c\text{-ZrO}_2$ (83) $m\text{-ZrO}_2$ (14) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3)
1673	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (98) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2)	$c\text{-ZrO}_2$ (94) $m\text{-ZrO}_2$ (4) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2)

П р и м е ч а н и е. В скобках указан количественный состав в %, определенный методом компьютерного оценивания интегральной интенсивности рентгеновских рефлексов соответствующих фаз.

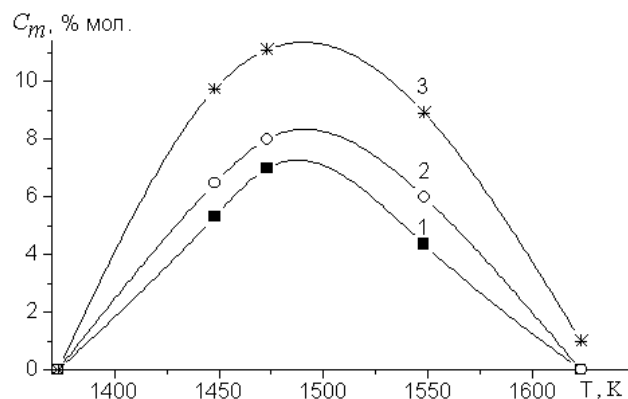


Рис. 2. Температурная зависимость содержания моноклинной модификации ZrO_2 в образцах $(ZrO_2)_{0.9}-(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ от количества Fe_2O_3 : $x = 0.03$ (1); 0.04 (2); 0.05 (3).

Т а б л и ц а 2

Результаты химического анализа образцов $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.08}(Fe_2O_3)_{0.02}$ и $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$, отожженных при температурах 1473 и 1623 К

Оксид	Состав, % мас.			
	$(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.08}(Fe_2O_3)_{0.02}$ (I)		$(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ (II)	
	заданный	фактический	заданный	фактический
ZrO_2	83.9	83.8 84.0	84.35	84.4 84.3
Y_2O_3	13.7	13.7 13.6	12.0	12.0 12.0
Fe_2O_3	2.4	2.60 2.45	3.65	3.5 3.7

П р и м е ч а н и е. Первая строчка в графе "фактический состав" соответствует образцам, отожженным при 1473, вторая — при 1623 К.

$(Fe_2O_3)_{0.03}$, отожженных при температурах 1473 и 1623 К (образцы I, II и I', II' соответственно). Результаты химического анализа этих образцов (табл. 2) подтвердили соответствие фактического состава заданному (в пределах погрешности анализа).

На рис. 4 показаны мёссбауэровские спектры (МС) указанных выше образцов, полученные в магнитном диапазоне, а в табл. 3 приведены их параметры. МС образца I представлен суперпозицией секстета магнитного расщепления, образца II — суперпозицией двух секстетов зеемановского расщепления и двумя дублетами квад-

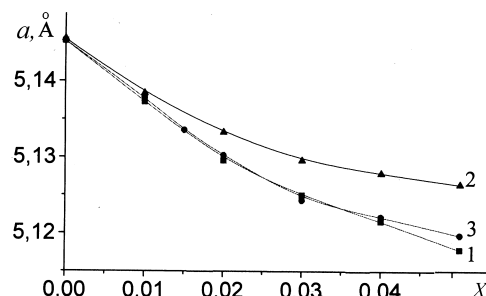


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки образцов $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ от температуры отжига: 1223 (1); 1473 (2); 1623 К (3).

рупольного расщепления, образца I' — уширенным дублетом квадрупольного расщепления, образца II' — суперпозицией аналогичного дублета и секстета магнитного расщепления. На основе сравнения значений параметров секстетов с опубликованными данными для оксидов железа [22, 23] и Fe–Y–O-соединений [24] секстеты с величинами $H_{эф} = 510–514$ и 493 кЭ нами приписаны резонансному поглощению ионов Fe^{3+} в структурах гематита ($\alpha-Fe_2O_3$) и ортоферрита ($YFeO_3$) соответственно (рис. 4, табл. 3). Учитывая значительную полуширину линий дублетов МС (рис. 4) и отсутствие признаков их визуального разделения на несколько компонент, нами предпринята попытка математического подхода к анализу низкоразрешенных спектров [25]. Данная операция позволяет путем сужения линий экспериментального спектра обнаружить в

нем визуально неразрешенные линии и тем самым приблизить гипотетическую модель дублетного строения к реальной ситуации. По результатам сужения экспериментального спектра для образцов I и II нами выделены два дублета с близкими значениями изомерных сдвигов (ИС), которые отличались значениями квадрупольных расщеплений (КР). В соответствии с экспериментально установленной зависимостью изомерного сдвига и квадрупольного расщепления для разновалентных и разнокоординированных ионов железа [26] выделены дублеты, приписанные нами резонансному поглощению гамма-квантов

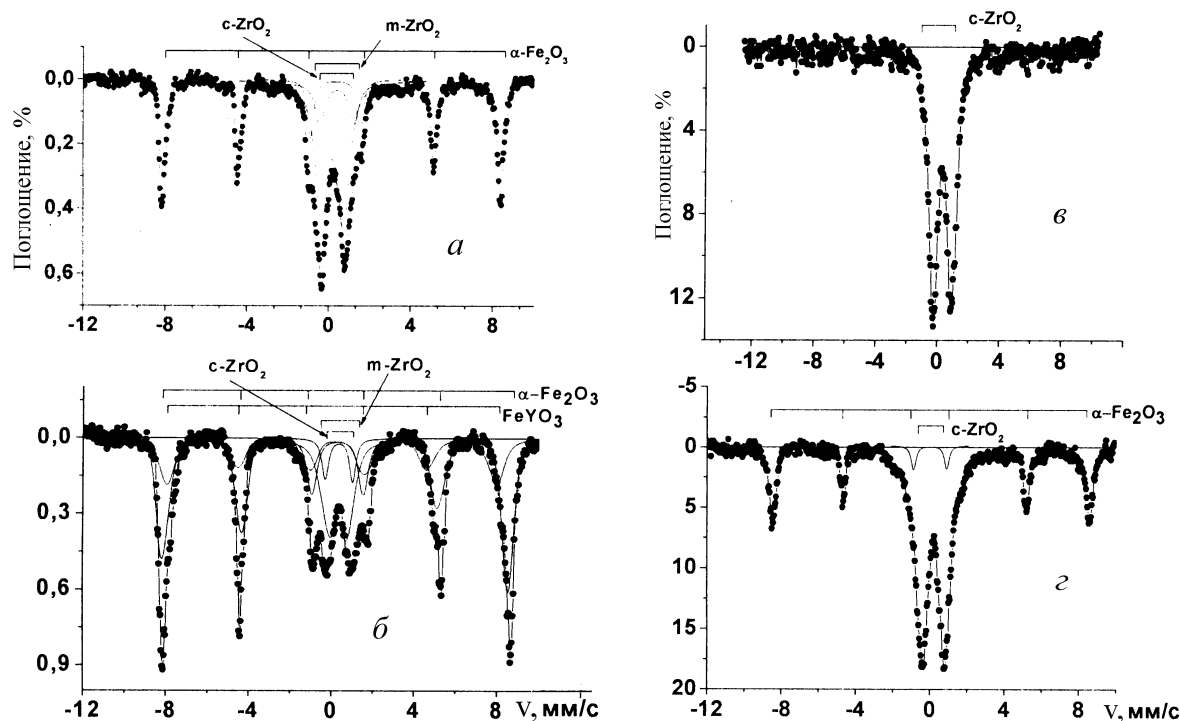


Рис. 4. МС образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (I, II) и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (I', II'), отожженных при температурах 1473 (I, I') и 1623 К (II, II'), в магнитном диапазоне измерений: а — I; б — II; в — I'; г — II'.

на ядрах высокоспиновых октаэдрически координированных ионов Fe^{3+} в ZrO_2 .

Неприемлемость для Fe^{3+} восьмеричной координации, которая присуща базовому катиону Zr^{4+} , связана не только с меньшим ионным радиусом Fe^{3+} ($r_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{к.ч.6,hs}} = 0.645 \text{ \AA}$ [27]) по сравнению с ионным Zr^{4+} радиусом ($r_{\text{Zr}^{4+}}^{\text{к.ч.6,hs}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zr}^{4+}}^{\text{к.ч.8,hs}} = 0.84 \text{ \AA}$ [27]) и Y^{3+} ($r_{\text{Y}^{3+}}^{\text{к.ч.6,hs}} = 0.892 \text{ \AA}$, $r_{\text{Y}^{3+}}^{\text{к.ч.8,hs}} = 1.015 \text{ \AA}$ [27]), но и со стремлением кристаллической решетки к электро-нейтральности. Нейтрализация отрицательного заряда решетки при замещении $2\text{Zr}^{4+} \rightarrow 2\text{Y}^{3+}$, $2\text{Zr}^{4+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ или $2\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ обеспечивается удалением одного иона O^{2-} из состава анионного полиэдра. Уменьшение межатомных расстояний в кислородном полиэдре при частичном замещении ионов Y^{3+} на Fe^{3+} усиливает электростатическое отталкивание ионов кислорода [28], что способствует образованию октаэдрической координации ионов Fe^{3+} . Параметры парамагнитных дублетов близки к представленным в работе [29], в которой аналогичный дублет связан с ионами Fe^{3+} , растворенными в ZrO_2 . Присутствие

двух дублетов на МС образцов I и II (рис. 4) можно объяснить наличием нескольких железо-содержащих фаз в составе исследованной системы или нескольких структурно-неэквивалентных позиций резонансных ионов, отличающихся катионным и анионным окружением. На основе анализа параметров МС (табл. 3) и результатов РФА (рис. 1, б, в; табл. 1) мы пришли к выводу, что парамагнитные дублеты относятся к модификациям ZrO_2 . Так, по данным РФА (табл. 1) образец, который содержит 3 % мол. Fe_2O_3 ($x = 0.03$), характеризуется присутствием двух модификаций ZrO_2 (c- ZrO_2 и m- ZrO_2) после отжига при температуре 1473 К и 100 % c- ZrO_2 — после отжига при температуре 1623 К. По результатам МС, указанным модификациям ZrO_2 соответствуют дублеты ионов Fe^{3+} (табл. 3, образцы II и II'). Аналогичное отнесение дублетов, очевидно, будет справедливым и для образцов, содержащих 2 % мол. Fe_2O_3 ($x = 0.02$), как следствие близости параметров соответствующих дублетов МС образцов I–II и I'–II' (табл. 3). Отсутствие на дифрактограммах образца I ($x = 0.02$) рефлексов фазы m- ZrO_2 (рис. 1, б; табл. 1) может

Т а б л и ц а 3

Параметры МС ионов Fe^{3+} , полученных в магнитном диапазоне измерений образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (I) и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (II), отожженных при различных температурах

Образец	$T_{\text{отж}}, \text{ K}$	Фаза	$H_{\text{кЭ}}^{\text{эф.}}$	ИС	КР	Г	S, %
				мм/с			
I	1473	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	510	0.64	0.21	0.27	39.2
		$m\text{-ZrO}_2$	0	0.70	1.77	0.55	10.2
		$c\text{-ZrO}_2$	0	0.63	1.10	0.63	50.6
I'	1623	$c\text{-ZrO}_2$	0	0.60	1.17	0.65	100.0
II	1473	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	514	0.64	0.21	0.31	45.0
		YFeO_3	493	0.53	0.04	0.45	27.6
		$m\text{-ZrO}_2$	0	0.66	1.58	0.38	5.6
		$c\text{-ZrO}_2$	0	0.65	0.97	0.63	21.8
II'	1623	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	510	0.61	0.20	0.36	29.0
		$c\text{-ZrO}_2$	0	0.63	1.18	0.67	71.0

П р и м е ч а н и я. $H_{\text{эф}}$ — эффективное магнитное поле; ИС — изомерный сдвиг нитропруссиды натрия; КР — квадрупольные расщепления; Г — ширина линии поглощения на половине высоты; S — относительная площадь компоненты. Погрешности измерений ИС, КР и Г — ± 0.04 мм/с, $H_{\text{эф}}$ — ± 5 кЭ, S — ≤ 10 %.

быть связано с ее малым количеством или с рентгеноаморфным состоянием, вызванным большой дисперсностью и дефектностью структуры по сравнению с образцом II ($x = 0.03$). На последнее указывают более высокие значения КР и Г соответствующего дублета (табл. 3). Отсутствие на дифрактограммах образца II рефлексов фазы YFeO_3 , очевидно, объясняется ее малым количеством (рис. 1, б).

Для повышения разрешающей способности метода и выявления запрещенных компонент уширенных дублетов нами получены МС образцов ($T = 1623$ К) в парамагнитном диапазоне измерений (образцы I', II'). Спектры приведены на рис. 5. Процедура математического разделения линий, которые являются суммой нескольких компонент, отличающихся друг от друга на величину $> \Gamma$ (дублеты спектров образцов I' и II') относится к классу некорректных задач, не имеющих однозначного решения [30]. Критерий достоверности разделения таких спектров — соответствие результатов физическому смыслу и удовлетворительные значения параметров корреляции. Для приближения модели дублетного строения

спектра к реальному и выявления визуально нераспределенных линий мы применили математические методы сужения линий [25] (рис. 6) и анализа функций распределения изомерного сдвига (программа DISTRI) [31]. Результаты указывают на необходимость разделения суммарных дублетов обоих спектров на три разноинтенсивных дублета. Разделение спектров с применением метода наименьших квадратов показано на рис. 5; параметры распределенных компонент этих спектров приведены в табл. 4. Суммарный МС образца I' (рис. 5, а) разделен на три дублета квадрупольного расщепления с близкими значениями ИС и различными значениями КР. Параметры всех дублетов характерны для высокоспиновых ионов Fe^{3+} в октаэдрической координации.

Существенное различие в КР дублетов связано с разной степенью искажения координационного окружения резонансных ионов Fe^{3+} . Увеличение искажения координационного полиэдра вызывает возрастание градиентов электрических полей на ядрах резонансных ионов и соответствующий рост значений КР. МС образца II' (рис. 5, б) представлен тремя дублетами Fe^{3+} , характеризующимися близкими значениями параметров соответствующих дублетов в спектре I' (табл. 4). Это указывает на единую природу линий поглощения в спектрах обоих образцов.

Дублет 4 интенсивностью 5.4 % отвечает составу внутренних 3-й и 4-й линий секстета магнитного расщепления Fe^{3+} в структуре гематита. Известно, что при соотношении интенсивности линий секстета гематита 3:2:1 : 1:2:3, вклад 3-й и 4-й линий составляет шестую часть площади секстета. Тогда при площади внутренних линий 5.4 % общая площадь всех линий секстета гематита будет в шесть раз больше — 32.4 %, что близко к значению, которое получено при обработке МС этого же образца, измеряемому в магнитном диапазоне (табл. 3; образец II'; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — 29 %). То есть соотношение концентраций Fe^{3+} в структурах магнитной и парамагнитной фаз по данным различных измерений близко и находится в

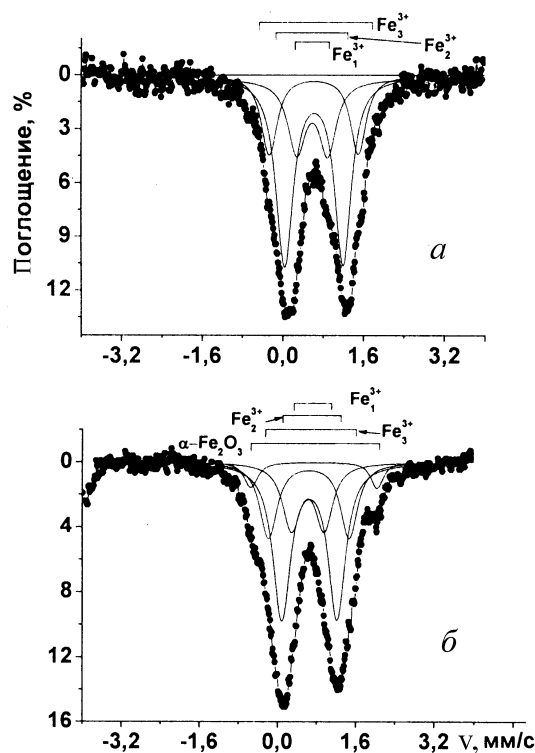


Рис. 5. МС образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (I') (a) и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (II') (б), отожженных при температуре 1623 К, полученные в парамагнитном диапазоне измерений.

пределах погрешности метода. Расчет площади всех компонентов (S_0), проведенный по отношению к шестилинейному спектру гематита, представлен в табл. 4.

Как следует из результатов РФА (табл. 1) и МС, полученных в магнитном диапазоне (табл. 3, образцы I' и II'), парамагнитная фаза (ТР на основе ZrO_2) представлена одной фазой $c\text{-ZrO}_2$. Поэтому целесообразно связать многодублетность МС, полученных на парамагнитном диапазоне, с влиянием ближнего катионного окружения ионов Fe^{3+} и (или) с наличием в структуре областей преимущественной локализации ионов Fe^{3+} , то есть с кластерным характером распределения железа в ТР на основе ZrO_2 . Появление кластеров Fe^{3+} было показано авторами [32] при исследовании бинарной системы $\text{ZrO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ методом электронной микроскопии высокого разрешения.

Как следует из табл. 3 (образец II), ионы Fe^{3+} растворяются как в $c\text{-ZrO}_2$, так и в $m\text{-ZrO}_2$.

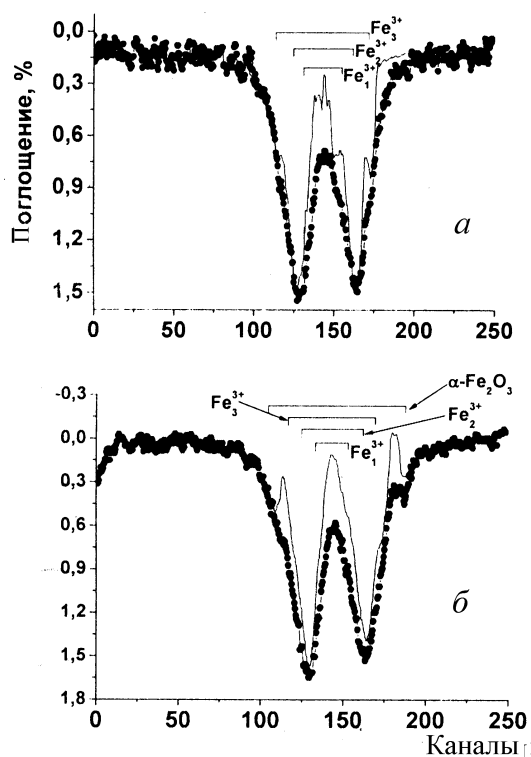


Рис. 6. Результаты обработки МС образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (I') (a) и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (II') (б), отожженных при температуре 1623 К, методом сужения линий [18].

Т а б л и ц а 4

Параметры МС образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (I') и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (II'), отожженных при 1673 К, в парамагнитном диапазоне измерений

Ион, фаза	ИС	КР	Г	S	S ₀
	мм/с			%	
Образец I'					
Fe ₁ ³⁺	0.60	0.61	0.41	21.4	—
Fe ₂ ³⁺	0.64	1.16	0.41	57.1	—
Fe ₃ ³⁺	0.63	1.74	0.42	21.5	—
Образец II'					
α-Fe ₂ O ₃	0.75	2.55	0.22	5.4	32.4
Fe ₁ ³⁺	0.61	0.64	0.41	16.6	11.9
Fe ₂ ³⁺	0.64	1.12	0.47	56.6	40.4
Fe ₃ ³⁺	0.64	1.67	0.43	21.4	15.3

П р и м е ч а н и я. Обозначения те же, что и в табл. 3; S_0 — относительная площадь компоненты, рассчитанная по отношению к шестилинейному спектру гематита.

Учитывая количественное содержание полиморфных модификаций ZrO_2 (табл. 1) и содержание в них ионов Fe^{3+} (S в табл. 3), легко рассчитать изоморфную емкость этих модификаций. Последняя при температуре отжига 1473 К в $m-ZrO_2$ приблизительно в 2 раза больше, чем в $c-ZrO_2$. Это подтверждают результаты работы [33], в которой при исследовании бинарной системы $ZrO_2-Fe_2O_3$ на дифрактограммах образцов, отожженных при 1773 К и содержащих Fe_2O_3 до 10 % мол., показано присутствие только линий $m-ZrO_2$, а при увеличении количества $Fe_2O_3 > 10$ % мол., кроме рефлексов $m-ZrO_2$, появляются рефлексы фазы $\alpha-Fe_2O_3$. На основании этих результатов и исследований, проведенных нами ранее [10], можно утверждать, что Fe_2O_3 ограниченно растворяется в кристаллической решетке ZrO_2 , но стабилизатором его высокотемпературных модификаций не является.

Однако в тройной системе $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$ Fe_2O_3 способствует стабилизации ZrO_2 , существенно увеличивая эффективность Y_2O_3 в качестве стабилизатора высокотемпературного ZrO_2 . Это хорошо видно при сравнении полиморфных превращений в процессе термообработки прекурсоров одной природы (гидроксидов) в бинарной $ZrO_2-Y_2O_3$ [34] и тройной $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$ [10] системах. Так, в бинарной системе, содержащей 2 % мол. Y_2O_3 , стабилизация высокотемпературных модификаций не наблюдается [34], а в тройной системе, содержащей 2 % мол. Y_2O_3 и 2 % мол. Fe_2O_3 , имеет место частичная стабилизация ZrO_2 с содержанием $m-ZrO_2$ не более 4–5 % мол. [10]. Причем, как это видно из табл. 1 и результатов [10], Fe_2O_3 способствует стабилизации $c-ZrO_2$. Как следует из табл. 4, вклад парамагнитных компонентов в площадь суммарного спектра составляет 67.6 % от введенного количества Fe_2O_3 . Предельная растворимость Fe_2O_3 в разрезе $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ при содержании Y_2O_3 7 % мол. составляет 2–2.1 % мол. С увеличением содержания Y_2O_3 до 10 % мол. растворимость Fe_2O_3 в ZrO_2 возрастает до 4 % мол. [35]. Таким образом, растворимость Fe_2O_3 в кристаллической решетке ZrO_2 увеличивается с ростом содержания Y_2O_3 .

Тот факт, что Fe_2O_3 является стабилизатором ZrO_2 только в присутствии Y_2O_3 , наводит

на мысль о стерическом факторе (факторе толерантности), при котором обеспечивается стабилизация высокотемпературных модификаций, или об образовании стабилизирующего соединения $Y-Fe-O$. Авторы [28, 36] считают, что решающую роль в механизме стабилизации высокотемпературных модификаций ZrO_2 играет уменьшение электростатического отталкивания между ионами кислорода за счет гетеровалентного замещения ионов Zr^{4+} ионами большего размера (Y^{3+} , Ca^{2+} , Ce^{2+}), что приводит к увеличению периода кристаллической решетки. Однако это не согласуется с нашими результатами. С увеличением степени замещения ионов Y^{3+} на Fe^{3+} параметр кристаллической решетки ZrO_2 уменьшается (рис. 3) при сохранении фазы $c-ZrO_2$ (рис. 1, табл. 1). Нами проведен анализ влияния стерического фактора на полиморфное состояние при комнатной температуре ТР на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$ (для расчетов согласно [27]). Так, $m-ZrO_2$ образуется при среднем ионном радиусе катионов $\bar{r} = 0.84-0.85$ Å; $t-ZrO_2$ — при $\bar{r} = 0.857-0.86$ Å; $c-ZrO_2$ — при $\bar{r} \geq 0.87$ Å. Для исследуемой системы $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ со структурой $c-ZrO_2$ $\bar{r}$ изменяется в пределах 0.837–0.860, что характерно для $m-ZrO_2$ и $t-ZrO_2$, но не $c-ZrO_2$.

Наряду с несомненным влиянием размерного фактора на стабилизацию высокотемпературного ZrO_2 очевидно также влияние и других факторов. Мы считаем, что стабилизация $c-ZrO_2$ в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$ может быть обусловлена образованием химического соединения, изоморфного к $c-ZrO_2$. Согласно исследованиям [37, 38], в бинарной системе $Y_2O_3-Fe_2O_3$ при термообработке ксерогелей (гидроксидов и алкогелятов) установлено образование двух соединений — ортоферрита $YFeO_3$ со структурой искаженного перовскита и феррограната $Y_3Fe_5O_{12}$. Идентификация фазы ортоферрита $YFeO_3$ на МС образцов $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$, отожженных при 1473 К, и ее отсутствие на МС этих же образцов, отожженных при 1623 К, указывает на растворимость $YFeO_3$ в $c-ZrO_2$ (рис. 4, табл. 3). Известны две модификации $YFeO_3$. По данным работы [39], $YFeO_3$ с гексагональной элементарной ячейкой ($a = 3.511$ Å; $c = 11.72$ Å; $V = 125.12$ Å³; $Z = 2$ с углом YYY , равным 60°) образуется при термообработке ксерогелей в интервале 993

—1073 К, а с повышением температуры до 1153—1203 К гексагональная ячейка трансформируется в орторомбическую ($a = 5.280 \text{ \AA}$; $b = 5.592 \text{ \AA}$; $c = 7.602 \text{ \AA}$; $V = 224.76 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$). Согласно [40], при высоких температурах перовскит может переходить в кубическую модификацию, причем ромбоэдрическая фаза является промежуточной между ромбической и кубической. Известно [41], что гранецентрированная кубическая решетка (типа CaF_2) имеет примитивный параллелепипед повторяемости в форме острого ромбоэдра с углом 60° . Учитывая изложенное выше и близкие размеры объемов кристаллической решетки $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 3) и $h\text{-YFeO}_3$, можно с уверенностью утверждать об их изоморфизме. В связи с этим три неэквивалентных положения ионов Fe^{3+} (табл. 4) с большей вероятностью можно связать с различным катионным и анионным окружением не только во второй, но и в первой координационной сфере, что вызывает различные локальные искажения кислородных октаэдров.

Из анализа результатов (табл. 1, 3 и рис. 2) следует, что гексагональный YFeO_3 может образовывать твердые растворы с ZrO_2 уже при сравнительно низких температурах (при температурах образования $h\text{-YFeO}_3$), и это способствует образованию широкой температурной области существования $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 1, табл. 1) [10]. Дестабилизация $c\text{-ZrO}_2$ в образцах, содержащих $\geq 3 \text{ \%}$ мол. Fe_2O_3 (рис. 2) в интервале температур 1373—1473 К, вероятно, обусловлена сегрегацией несвязанных ионов Y^{3+} и Fe^{3+} к границе зерна [40], а стабилизация при температурах выше 1473 К — с растворением YFeO_3 в кристаллической решетке $c\text{-ZrO}_2$, образующегося на границе зерен. Это согласуется с изменением параметра элементарной ячейки $c\text{-ZrO}_2$ в зависимости от температуры (рис. 3).

Для подтверждения наших предположений относительно стабилизации высокотемпературной фазы диоксида циркония ферритом иттрия YFeO_3 методом твердофазных реакций отдельно синтезировали соединение YFeO_3 и исследовали его влияние на кристаллохимические особенности системы $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{YFeO}_3)_{0.06}$ по сравнению с системой $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$. В обоих твердых растворах концентрация стабилизирующих примесей была равна 0.1 % мол., однако в случае системы $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{YFeO}_3)_{0.06}$ ионы иттрия были замещены на ионы железа.

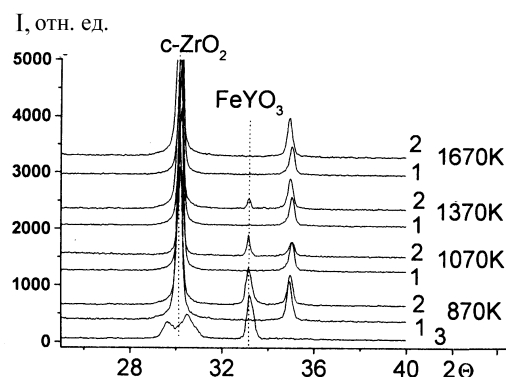


Рис. 7. Дифрактограммы образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ (1) и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{YFeO}_3)_{0.06}$ (2), отожженных при различных температурах, а также FeYO_3 (3).

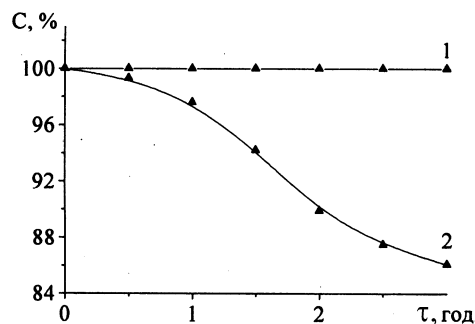


Рис. 8. Содержание кубической фазы в порошковых образцах $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (1) и $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (2) в зависимости от времени.

Результаты РФА, представленные на рис. 7, показали, что YFeO_3 образует твердый раствор с $c\text{-ZrO}_2$, причем его растворимость возрастает при повышении температуры.

В работе [41] установлено, что при хранении образцов стабилизированного иттрием диоксида циркония происходит деградация структуры, обусловленная переходом $c\text{-ZrO}_2$ и $t\text{-ZrO}_2$ в $m\text{-ZrO}_2$. Рентгенографические исследования образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, хранившихся на воздухе в течение трех лет, показали, что их фазовый состав не изменился (рис. 8).

Стабильность структуры железосодержащих ТР со структурой тетрагонально искаженного флюорита при длительном хранении доказана методом МС в работе [10]. Это свидетельствует о том, что частичное замещение ионов Y^{3+} на Fe^{3+} способствует стабильности структуры высокотемпературного ZrO_2 во времени. Авторы [42] деградации структуры стабилизированного иттри-

ем диоксида циркония связывают с мартенситным переходом $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, обусловленным адсорбцией воды. Стабильность структуры высокотемпературного ZrO_2 в железосодержащих системах, вероятно, можно объяснить уменьшением ее гидрофильности, обусловленной образованием соединения YFeO_3 .

Результаты исследования SEM и EDS (рис.

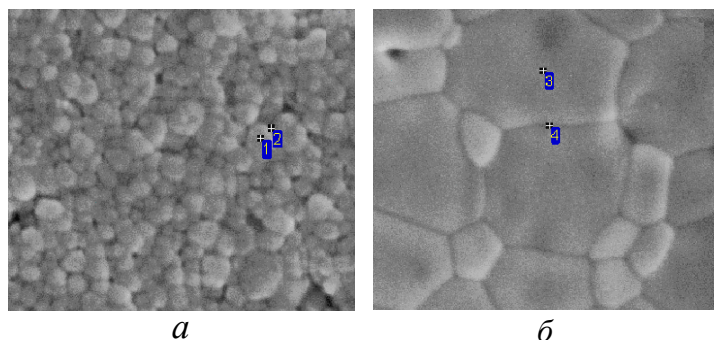


Рис. 9. Микрофотографии SEM порошковых образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (а) и $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (б). Номера на микрофотографиях показывают точки, в которых проведен SEM-EDS анализ.

Т а б л и ц а 5

Фазовый состав (в % мас.) образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ после термообработки длительностью 2 ч

$T, \text{ K}$	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.02$	$x=0.03$	$x=0.04$	$x=0.05$
870	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)
1070	$c\text{-ZrO}_2$ (72) $m\text{-ZrO}_2$ (28)	$c\text{-ZrO}_2$ (73) $m\text{-ZrO}_2$ (27)	$c\text{-ZrO}_2$ (73) $m\text{-ZrO}_2$ (27)	$c\text{-ZrO}_2$ (52) $m\text{-ZrO}_2$ (48)	$c\text{-ZrO}_2$ (77) $m\text{-ZrO}_2$ (23)	$c\text{-ZrO}_2$ (86) $m\text{-ZrO}_2$ (14)
1170	$c\text{-ZrO}_2$ (70) $m\text{-ZrO}_2$ (30)	$c\text{-ZrO}_2$ (70) $m\text{-ZrO}_2$ (30)	$c\text{-ZrO}_2$ (60) $m\text{-ZrO}_2$ (40)	$c\text{-ZrO}_2$ (40) $m\text{-ZrO}_2$ (60)	$c\text{-ZrO}_2$ (76) $m\text{-ZrO}_2$ (24)	$c\text{-ZrO}_2$ (62) $m\text{-ZrO}_2$ (38)
1270	$c\text{-ZrO}_2$ (65) $m\text{-ZrO}_2$ (35)	$c\text{-ZrO}_2$ (66) $m\text{-ZrO}_2$ (34)	$c\text{-ZrO}_2$ (59.5) $m\text{-ZrO}_2$ (40.5)	$c\text{-ZrO}_2$ (35) $m\text{-ZrO}_2$ (65)	$c\text{-ZrO}_2$ (55) $m\text{-ZrO}_2$ (45)	$c\text{-ZrO}_2$ (36) $m\text{-ZrO}_2$ (64)
1420	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (44) $m\text{-ZrO}_2$ (45) $r\text{-ZrO}_2$ (11)	$c\text{-ZrO}_2$ (50) $m\text{-ZrO}_2$ (43) $r\text{-ZrO}_2$ (7)	$c\text{-ZrO}_2$ (50) $m\text{-ZrO}_2$ (43) $r\text{-ZrO}_2$ (6)	$c\text{-ZrO}_2$ (23) $m\text{-ZrO}_2$ (72) $r\text{-ZrO}_2$ (4.5) Fe_2O_3 (0.5)	$c\text{-ZrO}_2$ (48) $m\text{-ZrO}_2$ (46) $r\text{-ZrO}_2$ (5) Fe_2O_3 (1)
1670	$c\text{-ZrO}_2$ (39) $m\text{-ZrO}_2$ (15) $r\text{-ZrO}_2$ (46)	$c\text{-ZrO}_2$ (65) $m\text{-ZrO}_2$ (28) $r\text{-ZrO}_2$ (7)	$c\text{-ZrO}_2$ (84) $m\text{-ZrO}_2$ (14) $r\text{-ZrO}_2$ (2)	$c\text{-ZrO}_2$ (88) $m\text{-ZrO}_2$ (12)	$c\text{-ZrO}_2$ (87) $m\text{-ZrO}_2$ (13)	$c\text{-ZrO}_2$ (83) $m\text{-ZrO}_2$ (16) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1)
1810	$c\text{-ZrO}_2$ (36) $r\text{-ZrO}_2$ (59) $m\text{-ZrO}_2$ (5)	$c\text{-ZrO}_2$ (92) $r\text{-ZrO}_2$ (6) $m\text{-ZrO}_2$ (2)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c^*\text{-ZrO}_2$

П р и м е ч а н и я. c — Кубическая пр.гр. $Fm\bar{3}m$; c^* — кубическая пр.гр. $Fm\bar{3}m$ с проявлением ромбоэдрических ($R3m$) искажений; m — моноклинная пр.гр. $P2_1/c$; r — ромбоэдрическая пр.гр. $R3m$ (структура типа $\text{Sc}_2\text{Zr}_5\text{O}_{13}$).

9) подтверждают, что повышение стабилизации Y-ZrO_2 при добавлении Fe_2O_3 происходит за счет уменьшения сегрегации иттрия на границе зерен.

Система $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$. Согласно правилу Оствальда [43], при переходе из аморфного в кристаллическое состояние в первую очередь должна образовываться кубическая модификация $c\text{-ZrO}_2$. Это подтверждают дифрактограммы образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, прокаленных при 870 К, все рефлексы которых относятся к $c\text{-ZrO}_2$ (табл. 5).

Рассчитанные при этом средние размеры частиц для $0 \leq x \leq 0.05$ составляли 22—25 нм. Как следует из табл. 5, при увеличении температуры термообработки образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ выше 870 К наблюдается процесс дестабилизации метастабильного (низкотемпературного) $c\text{-ZrO}_2$: $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$. С дальнейшим повышением температуры ($T > 1270$ К) наблюдается переход $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow r\text{-ZrO}_2$. Дестабилизация $c\text{-ZrO}_2$ обусловлена уве-

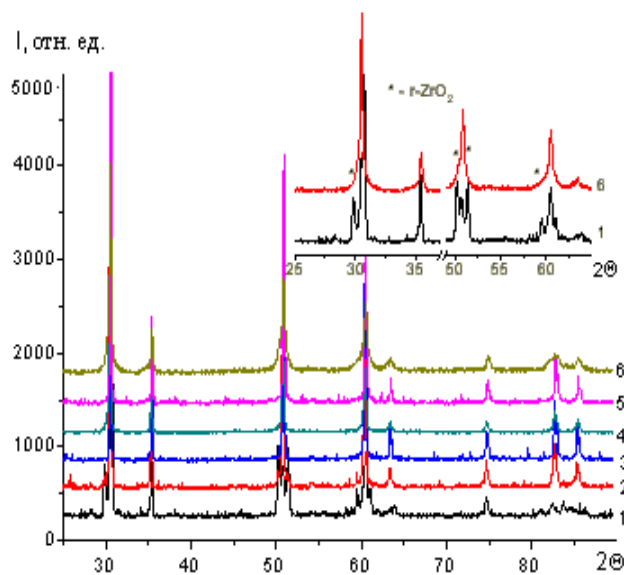


Рис. 10. Дифрактограммы образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, прокаленных при 1810 К; $x = 0$ (1); 0.01 (2); 0.02 (3); 0.03 (4); 0.04 (5); 0.05 (6). На вставке — уширение рефлексов фазы $c\text{-ZrO}_2$ образца с $x = 0.05$.

личением размера частиц, сегрегацией оксидов в объеме и на границе зерна и возникновением вследствие этого напряжений в кристаллической решетке [44]. Появление фазы гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в образцах с $x = 0.03\text{—}0.05$ в интервале температур 1420—1670 К (табл. 5) можно объяснить сегрегацией $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на границах зерна, а исчезновение при 1810 К — растворением гематита в $c\text{-ZrO}_2$ [45]. Высокотемпературная стабилизация $c\text{-ZrO}_2$ происходит при температурах выше 1270—1420 К, когда усиливаются диффузионные и релаксационные процессы. Полная высокотемпературная стабилизация $c\text{-ZrO}_2$ в исследуемой системе наблюдается при $T \geq 1810$ К в интервале $x = 0.02\text{—}0.04$ (табл. 5, рис. 10).

Фиксируемое при $x = 0.05$ асимметричное уширение рентгеновских рефлексов фазы $c\text{-ZrO}_2$, близких к основным рефлексам $r\text{-ZrO}_2$, может свидетельствовать о достижении пределов устойчивости кубической структуры в исследуемой системе. Полученные результаты согласуются с данными работы [11].

Из табл. 5 видно существенное различие в ходе процессов дестабилизации и стабилизации $c\text{-ZrO}_2$ в базовом ($x = 0$) и железосодержащих ($x > 0$) образцах. Наглядно это показано на рис. 11. Для базового образца, прокаленного при тем-

пературе 1420 К, наблюдается 100 % стабилизация $c\text{-ZrO}_2$. Однако с увеличением температуры прокалики в интервале 1420—1810 К проходит повторная дестабилизация. При этом, кроме фаз $c\text{-ZrO}_2$ и $m\text{-ZrO}_2$, появляется ромбоэдрическая фаза $r\text{-ZrO}_2$ (β -фаза $\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$). Для железосодержащих образцов при $0.02 \leq x \leq 0.04$ в интервале температур 1270—1810 К происходит полная стабилизация $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 10, 11, табл. 5).

Линейное уменьшение объема элементарной ячейки $c\text{-ZrO}_2$ в области гомогенности (рис. 12) согласуется с правилом Вегарда ($r\text{Sc}_{\text{к.ч.6,hs}}^{3+} = 0.745 \text{ \AA} > r\text{Fe}_{\text{к.ч.6,hs}}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$ [46]) и указывает на образование твердого раствора замещения.

На основании РФА для мёссбауэровских исследований был выбран образец $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ с $x = 0.04$, который подвергали термообработке в течение 2 ч при 1670 и 1810 К. Первый образец состоял из фаз $c\text{-ZrO}_2$ и $m\text{-}$

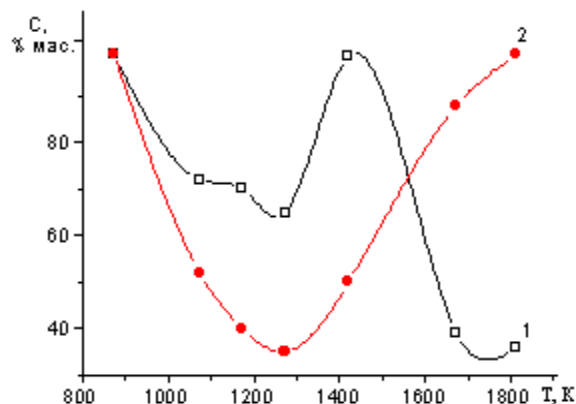


Рис. 11. Зависимости содержания кубической фазы ($c\text{-ZrO}_2$) в образцах $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ от температуры термообработки, $x = 0$ (1), 0.02 (2).

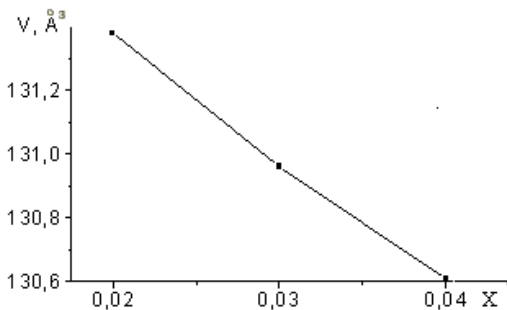


Рис. 12. Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки стабилизированных образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$; $T = 1810$ К.

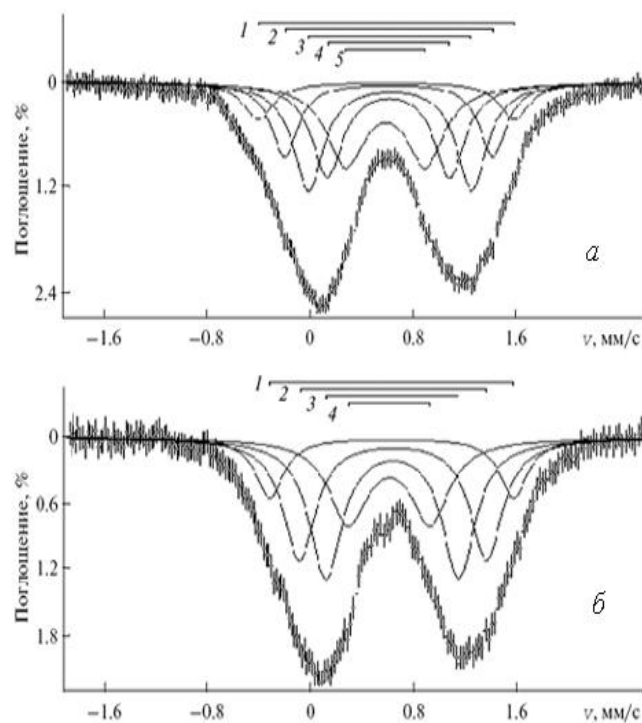


Рис. 13. Мёссбауэровские спектры поглощения образца $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.04}$ после термообработки при 1670 (а) и 1810 К (б).

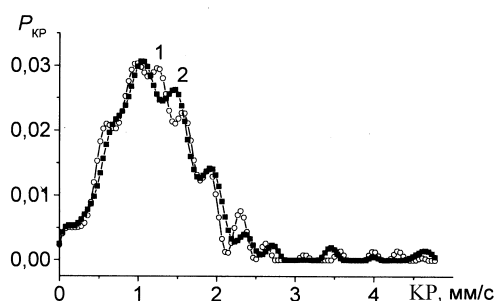


Рис. 14. Функции распределения вероятности ($P_{\text{кр}}$) квадрупольного расщепления мёссбауэровских спектров поглощения образца $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.04}$ после термообработки при 1670 (1) и 1810 К (2).

ZrO_2 , а второй содержал только фазу $c\text{-ZrO}_2$. МС этих образцов приведены на рис. 13.

Сравнительный анализ структуры функций распределения квадрупольного расщепления суммарных МС образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.04}$ показал возможность их аппроксимации с помощью пяти и четырех разноинтенсивных дублетов соответственно (рис. 13). Результаты реставра-

ции функций квадрупольного расщепления МС представлены на рис. 14. Параметры составляющих квадрупольных дублетов приведены в табл. 6. Все выделенные дублеты характеризуются близкими значениями изомерного сдвига δ и изменяющимися в широком диапазоне значениями квадрупольного расщепления Δ . В соответствии с экспериментально установленной зависимостью δ и Δ от степени окисления ионов железа и их координации [45] выделенные дублеты связаны нами с резонансным поглощением гамма-квантов на ядрах высокоспиновых октаэдрически координированных ионов Fe^{3+} . Параметры дублетов близки к наблюдаемым в работах [29, 32], в которых дублеты связываются с ионами Fe^{3+} , растворенными в кубическом ZrO_2 . Наличие в МС четырех–пяти дублетов квадрупольного расщепления может быть объяснено присутствием в составе исследуемого вещества железосодержащих фаз разного состава с суммарным числом неэквивалентных позиций резонансного иона, равным 4 и 5; влиянием на резонансный ион Fe^{3+} изменений химического состава второй координационной сферы в пределах одной или нескольких структур; наличием различных комбинаций структурообразующих катионов Zr^{4+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} (проявлением кластеринга).

В работе [47] установлено, что при термообработке смеси оксидов скандия и железа в соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{Sc}^{3+} \leq 1$ образуются твердые растворы замещения $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Методами электронной и нейтронной дифракции показано, что ScFeO_3 характеризуется кубической структурой типа биксбита на основе Sc_2O_3 (пр.гр. Ia_3). Кристаллическая структура ScFeO_3 может быть представлена как производная от флюоритоподобной (CaF_2), где координация Ca^{2+} понижается с 8 до 6 для катиона M^{3+} в структуре биксбита [9]. При этом две незанятые позиции O^{2-} вызывают слабую деформацию кубической структуры типа CaF_2 .

На рис. 15 приведено схематическое расположение двух неэквивалентных позиций (8b) и (24d) в структуре биксбита. Согласно нейтрографическим исследованиям [47], ионы Sc^{3+} и Fe^{3+} могут занимать статистически как позиции 8b, так и 24d. Результаты указанных выше исследований дают нам основание представить твердый раствор в исследуемой системе в виде

Т а б л и ц а 6

Параметры мёссбауэровских спектров образцов
(ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.06}(Fe₂O₃)_{0.04}

Образец	Ион	δ	Δ	Γ	S, %
		мм/с			
N1, 1670 K	Fe ₁ ³⁺	0.61	1.99	0.29	9.1
	Fe ₂ ³⁺	0.53	1.61	0.26	16.4
	Fe ₃ ³⁺	0.64	1.26	0.29	26.6
	Fe ₄ ³⁺	0.62	0.94	0.29	23.6
	Fe ₅ ³⁺	0.60	0.61	0.36	24.3
N2, 1810 K	Fe ₁ ³⁺	0.63	1.90	0.27	12.9
	Fe ₂ ³⁺	0.64	1.45	0.31	29.6
	Fe ₃ ³⁺	0.64	1.03	0.31	34.2
	Fe ₄ ³⁺	0.61	0.63	0.36	23.3

П р и м е ч а н и я. δ — изомерный сдвиг относительно нитропрусида натрия; Δ — квадрупольное расщепление; Γ — полуширина линии поглощения; S — относительная площадь компонентов. Ошибки измерений δ , Δ , Γ — 0.04 мм/с; S — 5 %.

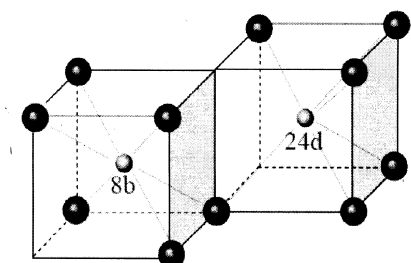


Рис. 15. Схематическое изображение ScFeO₃, описываемого в структуре типа биксбита, с двумя неэквивалентными позициями (8b и 24d) катионов Sc³⁺ и Fe³⁺ [47].

(ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.102-x}(ScFeO₃)_{2x} и связать четыре дублета в МС однофазного c-ZrO₂ с двумя неэквивалентными кристаллографическими позициями ионов Fe³⁺. При этом каждый из ионов Fe³⁺ может иметь по два неэквивалентных окружения в ближайшей катионной сфере. Дополнительный (пятый) дублет образца 1, вероятно, связан с резонансным поглощением Fe³⁺ в структуре фазы M-ZrO₂, концентрация которой, по данным РФА, составляет около 13 %. Из табл. 5 и 6 видно, что локальные искажения Fe-содержащих октаэдров не сказываются на макроструктуре высокотемпературного c-ZrO₂, полу-

ченного при 1810 K в области $0.02 \leq x \leq 0.04$.

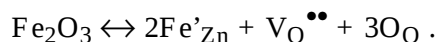
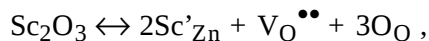
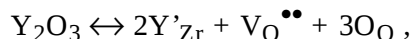
На сегодняшний день нет четкого представления о механизмах стабилизации и дестабилизации высокотемпературных модификаций диоксида циркония. Большинство исследователей считает, что решающая роль в механизме стабилизации ZrO₂ связана с уменьшением электростатического отталкивания между ионами кислорода в анионных полиэдрах [48]. Это достигается путем гетеровалентного замещения ионов Zr⁴⁺ на ионы с большим ионным радиусом и меньшей степенью окисления (Ca²⁺, Mg²⁺, Y³⁺, Ln³⁺), что приводит к увеличению параметра кристаллической решетки и стабилизации структуры типа флюорита. Однако в бинарной системе ZrO₂—Sc₂O₃ при замещении ионов Zr⁴⁺ на ионы Sc³⁺ происходит уменьшение параметров кристаллической решетки стабилизированного ZrO₂ [49]. Согласно ЯМР-исследованиям, ионы Sc³⁺ занимают позиции с к.ч. 8 (0.87 Å) и к.ч. 6 (0.745 Å) поровну со средним радиусом 0.8075 Å [50]. Такое распределение ионов Sc³⁺, вероятно, вызывает низкую стабильность кубической фазы: c-ZrO₂ → m-ZrO₂; c-ZrO₂ → r-ZrO₂. В (ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10-x}(Fe₂O₃)_x замещение ионов Sc³⁺ (0.075 Å) на ионы Fe³⁺ (0.645 Å) также приводит к дальнейшему снижению параметров элементарной ячейки, что должно способствовать образованию нестабильного c-ZrO₂. Однако в области $x = 0.02$ — 0.04 c-ZrO₂ стабилен (рис. 12, табл. 5). Очевидно, стабильность структуры типа флюорита в тройной системе связана с образованием ScFeO₃, растворенного в c-ZrO₂. Роль железа проявляется в связывании ионов скандия и создании ближайшего октаэдрического кислородного окружения. Таким образом, введение Fe₂O₃ повышает эффективность Sc₂O₃ как стабилизатора (для стабилизации c-ZrO₂ становится достаточно 6–7 % мол. Sc₂O₃ вместо 10–15 % мол.) [51]. Образование ScFeO₃ не позволяет Sc₂O₃ сегрегировать к границе зерна и вызывать деградацию высокотемпературной фазы c-ZrO₂.

Ионная и электронная проводимость оксида циркония, стабилизированного иттрием и скандием. На рис. 16 представлены типичные импедансные диаграммы (диаграммы Nyquist) для образца (ZrO₂)_{0.9}(Sc₂O₃)_{0.07}(Fe₂O₃)_{0.03} при температурах 625, 650 и 675 K, полученные в атмосфере воздуха. На рисунке также приведена эквивалентная

схема замещения, которая включает: L – индуктивность проводов, CPE_{elect} – поляризацию электродов на низкой частоте, R_b и R_{gb} – сопротивление зерен и границ зерен. Диаграммы характеризуются двумя четкими полукольцами и одной кривой при низкой частоте. Высоко-частотные полукольца описывают движение заряженных частиц в зерне керамики ($C_g \approx 10^{-10}$ F), а полукольца на средней частоте соответствуют проводимости границ зерен ($C_{gb} \approx 10^{-8}$ F). Низкочастотная кривая связана с поляризацией электродов ($C_{elect} \approx 10^{-5}$ F). Величина C_g и C_{gb} не меняется в исследуемом интервале температур, в то время как C_{elect} растет с повышением температуры. Этот результат подтверждает, что первые две емкости относятся к поляризации в материале, а последняя — к поляризации интерфейса материал/электрод.

На рис. 17 показана общая проводимость (проводимость зерен + проводимость границ зерен) для образцов $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ (нижняя кривая) и $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Sc_2O_3)_{0.03}$ (верхняя кривая). Из приведенных данных следует, что общая проводимость скандийсодержащих образцов на порядок выше по сравнению с иттрийсодержащими образцами. Энергия активации движения носителей заряда определена из зависимости Аррениуса $\sigma = (\sigma_0/T) \cdot \exp(-E_a/RT)$.

Область энергии активации находится в интервале 0.10–1.14 эВ, что хорошо согласуется с движением ионов O^{2-} . Известно, что кислородная проводимость осуществляется за счет наличия в кристаллической решетке оксида циркония вакансий по кислороду, поэтому их присутствие для систем $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ и $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Sc_2O_3)_{0.03}$ можно описать следующими квазихимическими уравнениями:



Как показали исследования, замещение $Fe^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$ уменьшает проводимость зерен почти на порядок и увеличивает энергию активации. Это связано с уменьшением объема элементарной ячейки [45, 52].

Измерение электронной проводимости осуществлялось для образцов $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}$

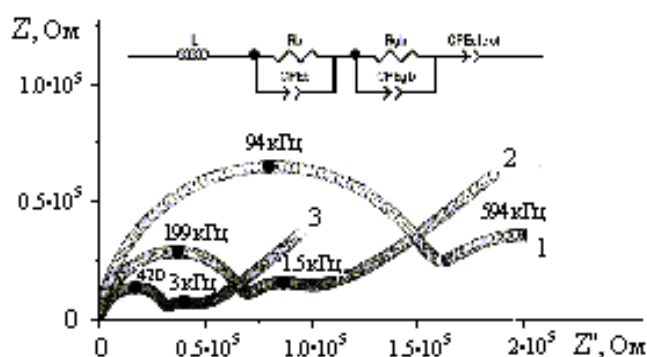


Рис. 16. Импедансная диаграмма образца $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ в сухом воздухе при различных температурах: 1 – 625, 2 – 650, 3 – 675 °C. На вставке — эквивалентная схема для расчета теоретической кривой, соответствующей экспериментальным данным.

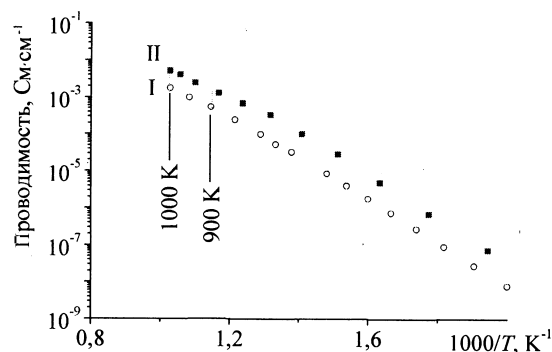


Рис. 17. Температурная зависимость общей проводимости керамических образцов систем $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ (I) и $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Sc_2O_3)_{0.03}$ (II).

$(Fe_2O_3)_{0.03}$ и $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Sc_2O_3)_{0.03}$, Hebb–Wagner поляризационным методом с использованием платиновых блокирующих микроэлектродов. На основе проведенных измерений были получены качественные вольт-амперные кривые ($I-U$) с учетом того, что носители заряда O^{2-} полностью заблокированы при инкапсулированных Pt микроконтактах. Утечки кислорода через стекло привели бы к частичному деблокирующему характеру платиновых электродов и, следовательно, к увеличению регистрируемого тока. Этот факт был проверен перед электрохимическими измерениями образцов в N_2 и на воздухе (20 % O_2) при 1020 K. Кривые $I-U$ подобны в широкой области активности кислорода (a_{O_2}), значит микроэлектроды являются блокирующими ионными электродами. Электрон-

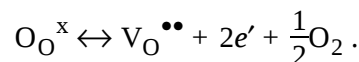
ная проводимость была рассчитана с использованием экспериментальных кривых $I-U$ из уравнения:

$$\sigma_e(a_{O_2}) = \frac{1}{2\pi r} \frac{dI}{dU},$$

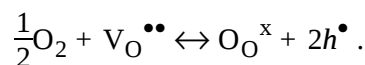
где r — радиус платиновых электродов (предполагалось, что микроэлектроды имеют сферическую форму).

На рис. 18 представлены результаты электронной проводимости, полученные для образца III при различных температурах — 900 и 1000 К. Следует отметить, что все зависимости характеризовались участком с очень низкой ($\approx 10^5$ См·см⁻¹), неизменной проводимостью в широкой области кислородной активности ($a_{O_2} = P_{O_2}/1.013$ Бар). В области очень низких активностей кислорода наблюдался рост электронной проводимости, что, очевидно, связано с возникновением n -типа проводимости. Так, известно, что электрические свойства твердых электролитов на основе диоксида циркония, легированные оксидом церия, существенно зависят от парциального давления кислорода. Когда диоксид циркония находится в восстановительной атмосфере (например, низком пар-

циальном давлении кислорода), может возникать следующее равновесие твердое тело—газ:



При низкой кислородной активности приведенное выше равновесие смещается вправо с образованием кислородных вакансий и электронов. При высоких a_{O_2} , более 1, электронная проводимость также увеличивается, но за счет образования p -типа проводимости, что может быть представлено следующим квазихимическим уравнением:



Как показали исследования, электронная проводимость в изучаемых образцах низкая в широком интервале парциальных давлений кислорода. Следует отметить, что для практического использования электронная проводимость кислородных проводников в области рабочих температур не должна превышать 1 %. Полученные данные позволяют определить область a_{O_2} , где они могут быть использованы.

ВЫВОДЫ. При исследовании влияния оксида железа на структурные особенности и свойства стабилизированного оксида циркония оксидами иттрия и скандия $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{0.9}(Sc_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$, где $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$, выявлен ряд интересных закономерностей. Найдено, что Fe_2O_3 растворяется в ZrO_2 , но стабилизатором его высокотемпературных фаз не является.

В случае системы $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ стабилизация высокотемпературного ZrO_2 происходит только при одновременном содержании оксидов Y_2O_3 и Fe_2O_3 . Установлено, что предельная растворимость Fe_2O_3 в исследуемом разрезе тройной системы составляет 2 % мол. Идентифицированы три неэквивалентных положения ионов Fe^{3+} , отличающихся катионным и анионным окружением. Частичное замещение ионов Y^{3+} на Fe^{3+} повышает эффективность Y_2O_3 в качестве стабилизатора высокотемпературного ZrO_2 и стабильность структуры во времени вследствие образования ортоферрита иттрия ($YFeO_3$), изоморфного к c - ZrO_2 , и уменьшения сегрегации иттрия на границе зерен.

В образцах $(ZrO_2)_{0.9}(Sc_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$, где $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$, в интервале вы-

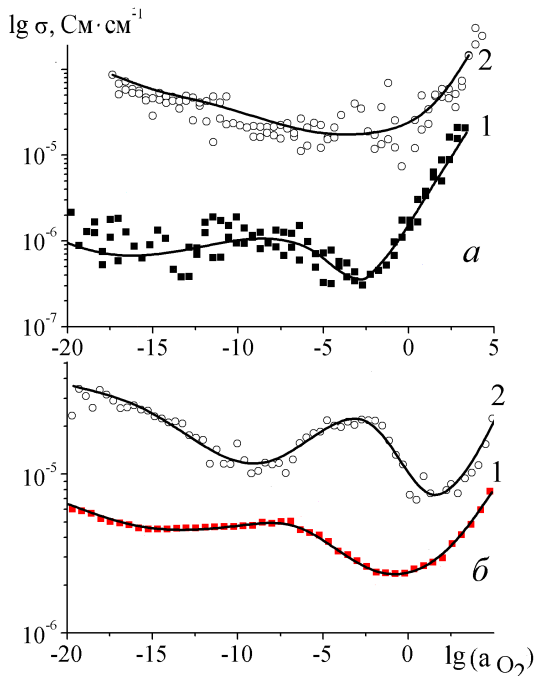


Рис. 18. Зависимость электронной проводимости керамических образцов систем $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ (а) и $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Sc_2O_3)_{0.03}$ (б) от активности кислорода при 900 (1) и 1000 К (2).

соких температур (1420—1810 К) наблюдается дестабилизация структуры типа флюорита в базовом образце ($x=0$) и стабилизация в железосодержащих образцах ($0.01 \leq x \leq 0.05$). Оксид железа (III) растворяется в $c\text{-ZrO}_2$ совместно с оксидом скандия в виде кубического твердого раствора $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ со структурой биксита, изоморфного $c\text{-ZrO}_2$. Твердый раствор можно представить в виде $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-2x}(\text{ScFeO}_3)_{2x}$ с растворимостью Fe_2O_3 в структуре $c\text{-ZrO}_2$ до 5 % мол. Данные мессбауэровских спектров свидетельствуют о наличии двух неэквивалентных кристаллографических позиций ионов Fe^{3+} в структуре $c\text{-ZrO}_2$, каждая из которых может иметь по два неэквивалентных окружения в ближайшей катионной сфере. В системе $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ ионы Fe^{3+} находятся только в октаэдрической координации. Эффективность Sc_2O_3 как стабилизатора $c\text{-ZrO}_2$ в присутствии Fe_2O_3 увеличивается в 1.5—2 раза. Повышение устойчивости высокотемпературной кубической модификации диоксида циркония объясняется влиянием ScFeO_3 , растворенного в $c\text{-ZrO}_2$.

Общая проводимость скандийсодержащих образцов почти на порядок выше по сравнению с иттрийсодержащими образцами. Энергия активации находится в интервале 0.10—1.14 эВ, что хорошо согласуется с движением ионов O^{2-} . Замещение $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ снижает проводимость зерен почти на порядок и увеличивает энергию активации, что связано с уменьшением объема элементарной ячейки. Электронная проводимость в исследуемых образцах в широком интервале парциальных давлений кислорода низкая, что делает их перспективными для использования в электрохимических устройствах.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив оксиду заліза на структурні особливості та властивості оксиду цирконію, стабілізованого оксидами ітрію $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ та скандію $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$. У системі $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ стабілізація високотемпературного ZrO_2 оксидом заліза відбувається тільки в присутності Y_2O_3 . Показано, що в цій системі утворюється ортоферит ітрію (YFeO_3), ізоморфний до $c\text{-ZrO}_2$, який підвищує ефективність Y_2O_3 як стабілізатора високотемпературного ZrO_2 та сприяє стабільності структури високотемпературного ZrO_2 в часі (за рахунок зменшення сегрегації ітрію на границі зерен). У системі $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, де $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$, в інтервалі високих температур (1420—1810 К) спосте-

рігається дестабілізація структури типу флюориту в базовому зразку ($x=0$) і стабілізація в залізовмісних зразках ($0.01 \leq x \leq 0.05$). Встановлено, що в системі $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}\{\text{Sc}\}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ іони Fe^{3+} знаходяться тільки в октаедричній координації. Ефективність Sc_2O_3 як стабілізатора $c\text{-ZrO}_2$ у присутності Fe_2O_3 збільшується в 1.5—2 рази. Загальна провідність скандієвмісних зразків на порядок вище порівняно з іттрієвмісними зразками. Електронна провідність у досліджуваних зразках у широкому інтервалі парціальних тисків кисню низька, що робить їх перспективними для використання в електрохімічних пристроях.

SUMMARY. The effect of iron oxide on the structural features and properties of zirconium oxide stabilized by yttrium $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ and scandium $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ has been investigated. In $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ system, stabilization of high-temperature ZrO_2 by iron oxide occurs in the presence of Y_2O_3 only. In this system, yttrium orthoferrite (YFeO_3) isomorphic to the $c\text{-ZrO}_2$ has been shown to form, that results in higher efficiency of Y_2O_3 stabilizing high-temperature ZrO_2 , and provides time stability of the structure due to suppressed yttrium segregation at grain boundaries. In $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ system ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$), at high temperatures (1420—1810 K) the fluorite-type structure of the base sample ($x = 0$) is destabilized, whereas it is stabilized in iron-containing samples ($0.01 \leq x \leq 0.05$). It has been determined that in $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}\{\text{Sc}\}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ system Fe^{3+} ions are located in octahedral coordinated positions only. In the presence of Fe_2O_3 , the efficiency of Sc_2O_3 as a stabilizer of $c\text{-ZrO}_2$ increases by 1.5—2 times. The total conductivity of scandium-containing samples is by an order of magnitude higher comparing with that of yttrium-containing samples. Studied samples demonstrate low electronic conductivity over the wide range of partial oxygen pressures, which makes them promising for the applications in electrochemical devices.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawamura K., Watanabe K., Hiramatsu T. et al. // Solid State Ionics. -2001. -**144**. -P. 11—18.
2. Lee J.H., Kim J., Kim S.W. et al. // Ibid. -2004. -**166**. -P. 45—52.
3. Belous A.G., Kravchyk K.V., Pashkova E.V. et al. // Chem. Mater. -2007. -**19**. -P. 5179—5184.
4. Паулинг Л. Природа химической связи. -М.: Госхимиздат, 1947.
5. Белянкин Д.С., Лапин В.В., Торопов Н.А. Физические системы силикатной технологии. -М.: Промстройиздат, 1954.
6. Ran S., Winnubst L., Wiratha W. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -2006. -**89**. -P. 151—155.
7. Yoshimura M., Noma T., Kawabata K. et al. // J.

- Mater. Sci. Lett. -1987. -6. -P. 465—467.
8. Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. // J. Amer. Ceram. Soc. -1994. -116. -P. 3801—3804.
 9. Hirano M., Oda T., Ukai K. et al. // Solid State Ionics. -2003. -158. -P. 215—223.
 10. Belous A.G., Pashkova E.V., V'yunov O.I. et al. // J. Mater. Sci. -2005. -40. -P. 5273—5280.
 11. Неуймин А.Д., Караваев Ю.Н., Пальгусев С.Ф. // Тр. Ин-та электрохимии. -1974. -21. -С. 132—141.
 12. Verkerk M.J., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J. // J. Mater. Sci. -1982. -17. -P. 3113—3122.
 13. Verkerk M.J., Middelhuys B.J., Burggraaf A.J. // Solid State Ionics. -1982. -6. -P. 159—170.
 14. Foschini C.R., Souza D.P., Filho P.I. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. -2001. -21. -P. 1143—1150.
 15. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg: Natl. Inst. of Standard and Technology, 1991. -P. 1—4.
 16. Patterson A.L. // Phys. Rev. -1939. -56, № 10. -P. 978—982.
 17. Русаков В.С. // Изв. РАН. Сер. физ. -1999. -63, № 7. -С. 1389—1396.
 18. Hebb M.H. // J. Chem. Phys. -1952. -20, № 1. -P. 185—190.
 19. Wagner J.B., Wagner C. // J. Chem. Phys. -1957. -26, № 6. -P. 1597—1600.
 20. Lubke S., Wiemhofer H.D. // Solid State Ionics. -1999. -117. -P. 229—243.
 21. Zhou Yu., Lei T. // J. Amer. Ceram. Soc. -1991. -74, № 3. -P. 633—640.
 22. Kistner O.C., Sunyar A.W. // Phys. Rev. -1962. -125, № 4. -P. 1158—1165.
 23. Shirane G., Cox D.E., Ruby S.L. // Ibid. -1962. -125, № 4. -P. 1158—1165.
 24. Eibschutz M., Shtrikman S., Treves D. et al. // Ibid. -1967. -156, № 2. -P. 562—577.
 25. Новиков Г.В. Деп. ВИНТИ N4112-Б87, 1987.
 26. Bancroft G.M.F., Maddoc A.G., Burus R.G. // Geochim. cosmochim. Acta. -1970. -37, № 1. -P. 2219—2246.
 27. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. B. -1969. -25. -P. 925—946.
 28. Ольховик Г.А., Наумов И.И., Великохатный Н.Н. // Неорган. материалы. -1993. -29, № 5. -С. 636—640.
 29. Berry F.I., Loretto M.H., Smith M.R. // J. Solid State Chem. -1989. -83, № 1. -P. 91—99.
 30. Тихонов Ф.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. -М.: Наука, 1979.
 31. Русаков В.С. // Изв. РАН. Сер. физ. -1999. -6, № 7. -С. 1389—1390.
 32. Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Иванова А.С. и др. // Неорган. материалы. -2000. -36, № 4. -С. 447—451.
 33. Неуймин А.Д., Котляр А.Г., Пальгусев С.Ф. и др. // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. -1969. -12. -С. 92—113.
 34. Белоус А.Г., Пащикова Е.В., Макаренко А.Н. и др. // Неорган. материалы. -1997. -33, № 1. -С. 52—55.
 35. Matsui N., Takigawa H. // Solid State Ionics. -1990. -40, № 41. -P. 926—928.
 36. Стрелков К.К., Сумин В.И., Плинер С.Ю. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Трансформационное упрочнение огнеупорных материалов: Учеб. пособие. -Свердловск: Урал. политехн. ин-т им. С.М.Кирова, 1989.
 37. Лукачина Е.П., Стеценко В.И., Ермоленко И.В. // Неорган. материалы. -1978. -14, № 1. -С. 102—105.
 38. Yamaguchi Q., Takimura H., Yamashita M. // J. Electrochem. Soc. -1991. -138. -P. 1492—1494.
 39. Keth M.L., Roy R. // Amer. Miner. -1954. -39. -P. 1—6.
 40. Бокый Т.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.
 41. Белоус А.Г., Макаренко А.Н., Пащикова Е.В. и др. // Неорган. материалы. -1999. -35, № 11. -С. 1341—1343.
 42. Алексеев В.И., Волкова Г.К. // Журн. техн. физики. -2000. -70, № 9. -С. 57—62.
 43. Nowick A.S. // Comments Solid State Phys. -1970. -2, № 5. -P. 155—160.
 44. Ridruejo A., Pastor J.Y., Lorca J. // J. Amer. Ceram. Soc. -2005. -88, № 11. -P. 3125—3130.
 45. Belous A.G., Pashkova E.V., Kravchik K.V. et al. // J. Phys. Chem. -2008. -112, № 10. -P. 3914—3919.
 46. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. -1976. -32. -P. 751—767.
 47. Breard Y., Fjellvag H., Hauback B. // Solid State Commun. -2011. -151. -P. 223—226.
 48. Minh N.Q. // J. Amer. Cer. Soc. -1993. -76, № 3. -P. 563—588.
 49. Abdala P.M., Craievich A.F., Fantini M.C.A. et al. // J. Phys. Chem. -2009. -113. -P. 18661—18666.
 50. Kim N., Hsieh C.H., Stebbins J.F. // Chem. Mater. -2006. -18. -P. 3855—3859.
 51. Striker D.W., Carlson W.G. // J. Amer. Ceram. Soc. -1965. -48, № 6. -P. 286—289.
 52. Янчевский О.З., Пащикова Е.В., Иваницкий В.П. и др. // Неорган. материалы. -2012. -48, № 6. -С. 700—705.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Institut des Molecules et Materiaux du Mans,
Le Mans, France
Universite du Maine, Le Mans, France

Поступила 31.05.2012

УДК 543.51:546.(831+832):667.287.5

V.Ya.Chernii, O.V.Severinovskaya, V.B.Kovalska, I.N.Tretyakova,
M.Yu.Losytskyy, S.M.Yarmoluk, S.V.Volkov

**MALDI MASS SPECTROMETRY OF ZIRCONIUM
AND HAFNIUM DIBENZOYLMETHANATE PHTHALOCYANINES ***

The GALDI mass spectrometry studies have shown the noticeable distinction in behavior of similar structure phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium containing dibenzoylmethane groups as out-of-plane ligands. The hafnium phthalocyanine PcHfDbm_2 is an association prone and form different types of associates $([(\text{PcHfDbm})_2]^+, [\text{PcHfDbm} + \text{PcHfDbm}_2]^+)$ in positive ion mode and $([(\text{PcHfDbm}_2)_2]^-)$ in negative ion mode, while for zirconium phthalocyanine PcZrDbm_2 no associates were observed. Furthermore two pathways of fragmentation are suggested for these complexes. The first pathway occurs for both PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 in positive and negative ion modes, while second one only for PcHfDbm_2 in negative ion mode. Interaction of phthalocyanines with fibrillogenic protein insulin was studied by MALDI mass spectrometry. In presence of PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 the disappearance of peaks of low-molecular aggregates of insulin is observed, that points at interaction of phthalocyanines with protein early aggregates.

INTRODUCTION. Due to the unique optical, semiconductor and photochemical properties phthalocyanine macrocycles have a good prospects for application in various fields of science and technology and thus are extensively studied [1]. Generally for the modification of the structure and hence properties of phthalocyanine systems the imposition of central metal atom or substituents on the periphery of the macrocycle is used [2—4]. In recent years the approach of modification of phthalocyanine through the incorporation of out-of-plane ligands is widely developed. Presence of ligands in this position noticeably affects the π -electron conjugated system of macrocycle that changes electron structure of macrocycle and its spatial characteristics.

The phthalocyanines PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 containing dibenzoylmethane as out-of-plane ligand were firstly synthesized and characterized using several physico-chemical methods. The data of X-ray analysis, ^1H NMR spectroscopy and absorption electronic spectroscopy demonstrated the very similarity of molecule spatial structures and characteristics of zirconium and hafnium phthalocyanines [5]. At the same time the GALDI (graphite activated laser desorption/ionization) mass spectrometry method has shown the noticeable difference in behavior of these complexes. The compound PcHfDbm_2 has the pronounced tendency to asso-

ciation [5] in the gas phase and formation of high molecular weight products, the same tendency to association was also observed for some other phthalocyanines [6]. In opposite, in spectra of PcZrDbm_2 the peaks of ions with masses higher than molecular mass are not observed. This distinction between the behavior of Zr and Hf phthalocyanines in the gas phase was firstly reported in [5]. The detailed studies of this phenomenon is considered to be of interest since due to the very close chemical properties of Zr and Hf, their compounds usually possess the similar properties and behavior.

The electro- and photocatalytic, electrochromic properties and biological activity of zirconium and hafnium phthalocyanines containing out-of-plane ligands were reported previously [7, 8]. Recently it was shown that phthalocyanines with out-of-plane ligands are able to redirect the reaction of insulin fibrillization and this way to prevent the formation of amyloid fibrils. The PcZrDbm_2 was reported among the compounds possessing high anti-fibrillogenic properties [9].

In the current paper the detailed studies of PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 phthalocyanines by the GALDI mass spectrometry method and the supposed mechanisms of fragmentation of macrocycles are reported. To clarify the mechanism of anti-fibrillogenic activity of phthalocyanines with out-of-

* This work was supported by STCU-NASU project 5508.

plane ligands the interaction of PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 with fibrillogenic protein insulin was characterized using MALDI mass spectrometry method.

EXPERIMENTAL PROCEDURE. Phthalocyanine complexes PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 were obtained by exchange reaction between dibenzoylmethane and phthalocyanines of zirconium and hafnium dichlorides. Synthesis, structure and properties of these complexes are described in the article [5].

Mass-spectroscopic studies were carried out on Autoflex II (Bruker Daltonics, Germany) mass spectrometer, with nitrogen laser ($\lambda = 337$ nm). Spectra were obtained by GALDI method for free PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 and by MALDI method for insulin — phthalocyanine mixture. Spectra were recorded using different registration modes (positive/negative, linear/reflectron) and processed using mMass program [10].

Solutions of phthalocyanines and insulin were prepared according to the method used in studies of anti-fibrillogenic activity of insulin [9]. Stock solutions of phthalocyanines PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 of 0.01 mg/ml concentration were prepared in THF. Stock solution of bovine insulin (Sigma-Aldrich) of 1 mg/ml concentration was prepared in 0.1 M HCl.

The working solutions were obtained by mixing the phthalocyanines and insulin solutions in 1:1 volume ratio. As a matrix for studies of insulin-containing samples the saturated solution of sinapic acid (Sigma-Aldrich) was used. The matrix and working solution were mixed in 1:1 ratio. The samples of 4 μl volume were put to standard steel target.

RESULTS AND DISCUSSION. Mass spectrometry studies of PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 . For amplifying of the ionization the phthalocyanines PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 were characterized by GALDI method. In positive and negative linear modes except the peaks of molecular ions and pro-

Mass of main ions PcZrL_2 and PcHfL_2 (Da), detected on different registration modes (L = Dbm)

Fragments	Nominal ion mass, Da							
	LP+		LP−		RP+		RP−	
	Zr	Hf	Zr	Hf	Zr	Hf	Zr	Hf
[Dbm]			223.3	223.6			223.0	223.1
Fragmentation								
[PcMO]	619.3	708.0	619.2	708.9			617.9	707.7
[PcML]	825.8	915.2	826.6	914.4	824.7	915.0	824.8	914.9
[PcML+K]	862.0	954.0			864.1	954.5		
[PcML ₂]	1048.7	1138.3	1049.8	1137.8	1047.6	1138.0	1047.7	1137.7
Association								
[(PcML) ₂]		1828.8				1826.7		
[(PcML) ₂ +K]		1868.0				1869.2		
[PcML+PcML ₂]	1875.0	2051.0				2051.7		
[(PcML ₂) ₂]		2276.5		2278.5				2275.0

ducts of fragmentation or association the wide range of side signals was observed (table). Thus for the increasing of spectra resolution and removing of the peaks of short-living components the reflectron mode was used. The masses of main fragments of phthalocyanines are presented in the table.

POSITIVE REFLECTRON MODE. In the positive ion mode the spectra of PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 are similar in the range below molecular ion mass. In this region, peaks of molecular ions 1047.6 Da $[\text{PcZrDbm}_2]^+$ and 1138.0 Da $[\text{PcHfDbm}_2]^+$ were observed (fig. 1, peaks 3, 3*); as well as the peaks of highest intensity that belong to fragments containing one Dbm ligand 824.7 Da $[\text{PcZrDbm}]^+$ and 915.0 Da $[\text{PcHfDbm}]^+$ (fig. 1, peaks 1, 1*); and less intensive peaks of their potassium adducts 864.1 Da $[\text{PcZrDbm}+\text{K}]^+$ and 954.5 Da $[\text{PcHfDbm}+\text{K}]^+$ (peaks 2, 2*). The higher intensity of peaks of fragments $[\text{PcMDbm}]^+$ and their ability to form potassium adducts, allow suggesting the higher stability of $[\text{PcMDbm}]^+$ comparing with molecular ions $[\text{PcMDbm}_2]^+$.

The noticeable difference between spectra of PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 exists in the region exceeding the molecular ion mass. In spectrum of phthalocyanine PcHfDbm_2 the peaks of dimer $[(\text{PcHfDbm})_2]^+$ (1826.7 Da, fig. 1, peak 4*), its potassium adduct $[(\text{PcHfDbm})_2+\text{K}]^+$ (1869.2 Da, fig. 1, peak 5*), and $[\text{PcHfDbm}+\text{PcHfDbm}_2]^+$ associate (2051.7 Da,

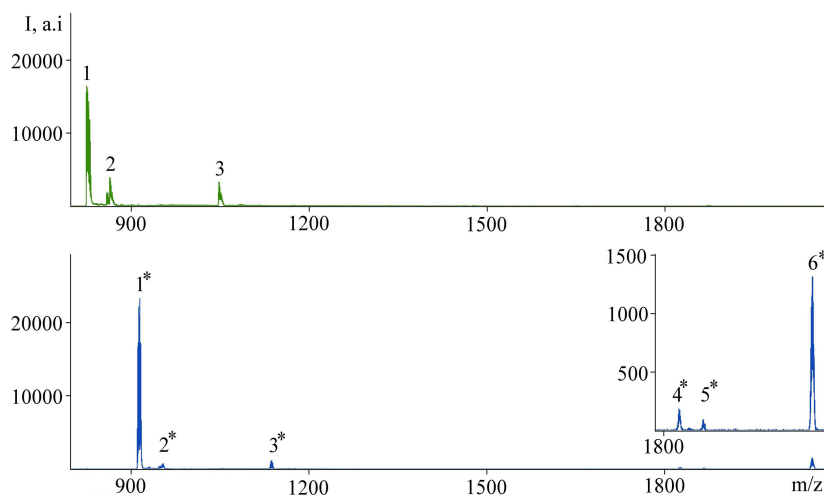


Fig. 1. Mass spectra of PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 in positive ion reflectron registration mode (1–3 — signals that correspond to PcZrDbm_2 ; 1*–6* — signals that correspond to PcHfDbm_2).

fig. 1; peak 6*) are present. At the same time, for the PcZrDbm_2 the peaks of association products are not observed (table). This indicates the pronounced ability of hafnium phthalocyanine to association in gas phase comparing with its zirconium analogue. Supposed mechanism of fragmentation of PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 and mechanism of PcHfDbm_2 association are presented at fig. 2.

NEGATIVE ION REFLECTRON MODE. The spectra of PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 in negative ion mode have more complicate character comparing with that in positive mode (fig. 3). In spectra besi-

des the peaks of molecular ions $[\text{PcM Dbm}_2]^+$ (1047.7 and 1137.7 Da for Zr and Hf complexes; peaks 4, 4*) and fragmentation products $[\text{PcM Dbm}]^+$ (824.8 and 914.9 Da for Zr and Hf complexes; peaks 3, 3*) also the peaks of fragments $[\text{PcMO}]^+$ (617.9 and 707.7 Da for Zr and Hf complexes; peaks 2, 2*) and ligand $[\text{Dbm}]^+$ (223.0 Da; peaks 1, 1*) are observed (table). Except this, the noise peaks and peaks of associates of fragments with water are present in spectra. Morphology of the peaks points on metal ion content in these fragments.

Instead of associate peaks $[(\text{PcHfDbm})_2]^+$ and $[\text{PcHfDbm} + \text{PcHfDbm}_2]^+$ observed in positive ion mode spectrum of PcHfDbm_2 ,

in negative mode spectrum only peak of the molecular ion dimer $[(\text{PcHfDbm}_2)_2]^+$ (2275.0 Da; fig. 3, peak 5*) was detected (table).

The spectrum of PcHfDbm_2 contains the peaks of oxo form fragments $[\text{PcHfDbmO}_2]^+$, $[\text{PcHfDbmO}]^+$ and $[\text{PcHfO}_2]^+$ with mass 946.8, 930.3, 722.9 Da correspondingly (fig. 4). Formation of fragments of same composition is not detected for PcZrDbm_2 . As it was mentioned above, in low molecular region of spectra of both phthalocyanines the peak of ligand $[\text{Dbm}]^+$ (223.0 Da) is observed.

Basing on the presented data the two path-

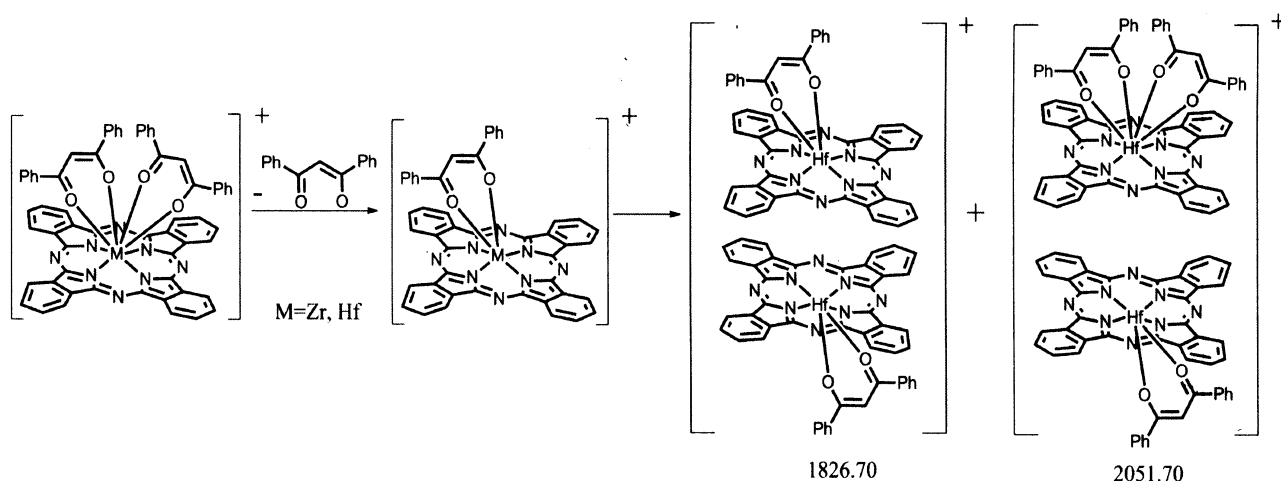


Fig. 2. Supposed mechanism of fragmentation for both phthalocyanines (PcMDbm_2 and further association of PcHfDbm_2) in positive ion reflectron registration mode.

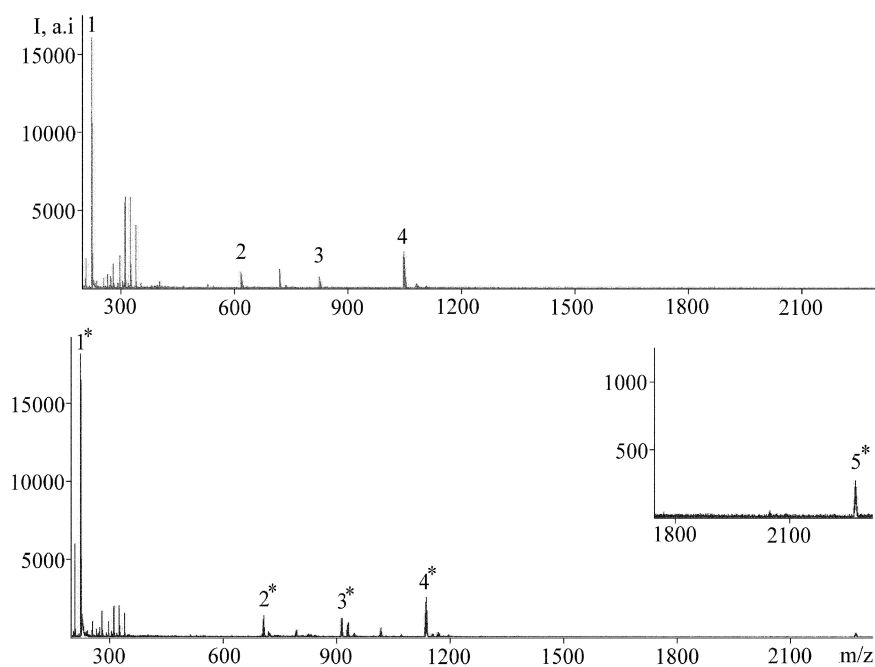


Fig. 3. Mass spectra of PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 in negative ion reflectron registration mode (1–4 — signals that correspond to PcZrDbm_2 ; 1*–5* — signals that correspond to PcHfDbm_2).

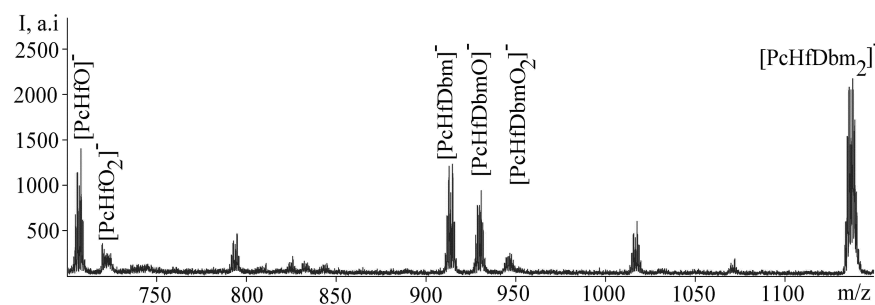


Fig. 4. The region of mass 700–1150 of PcHfDbm_2 spectrum in negative ion reflectron registration mode.

ways of fragmentation of phthalocyanines could be suggested. The first mechanism is the elimination of out-of-plane ligand Dbm without its destruction (fig. 5, pathway 1). The second mechanism is the elimination of fragment of out-of-plane ligand, in this case the oxygen atoms persist bound to hafnium atom (fig. 5, pathway 2). The first fragmentation mechanism is observed for both phthalocyanines in positive (fig. 2) and negative ion modes (fig. 5, pathway 1), while the second mechanism occurs only for PcHfDbm_2 in negative registration mode (fig. 5, pathway 2).

MALDI MASS SPECTROMETRY STUDIES OF INSULIN IN THE PRESENCE PcZrDbm_2 AND PcHfDbm_2 IN POSITIVE ION REFLECTRON MODE. For current studies, the insulin and its complexes with PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 are prepared in acidic medium (0.1 M HCl, pH 1.8) according to methodic used for fibrillization reaction. At low pH the insulin molecules transit to partially unfolded conformation, which is prone to association. This is required for the start of protein aggregation and passing of fibrillization reaction [11]. The MALDI mass spectrum of insulin in positive ion mode contains peak of molecular ion about 5730 Da, and range of decreasing intensity peaks of insulin aggregates: dimer, trimer and tetramer about 11460, 17190 and 22920 Da correspondingly (fig. 6, top). The formation of range of oligomers by insulin at pH 2 was earlier confirmed by nano-flow electro spray mass spectrometry [11].

In spectra of phthalocyanine — insulin mixtures only intensive peaks of molecular ions of individual insulin and PcZrDbm_2 or PcHfDbm_2 are observed (fig. 6, bottom). The peaks of insulin- PcMDbm_2 complexes are not detected neither in line-

ar non in reflectron mode. It could be concluded that insulin with phthalocyanines do not form complexes stable upon mass spectrometry experiment.

However, in presence of phthalocyanines the noticeable changes in mass spectra of insulin occur. The addition of PcZrDbm_2 or PcHfDbm_2 cause the disappearance of peaks of low-molecular protein aggregates (dimer, trimer and tetramer). It is supposed that phthalocyanine molecules interact with early aggregates causing either their degradation to monomeric insulin or promote the further protein association and formation of high weight insulin

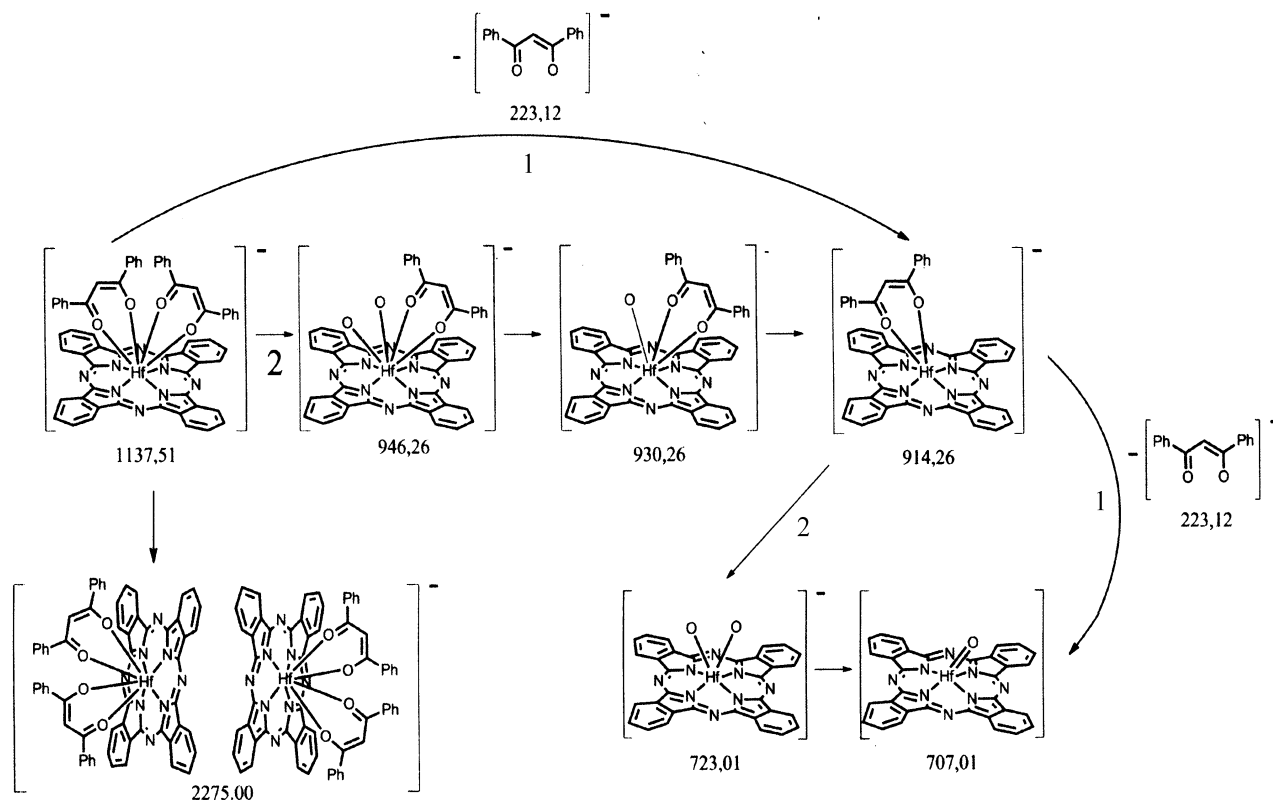


Fig. 5. Mechanisms of fragmentation of PcHfDbm₂ that occur in negative ion reflectron registration mode (1 — elimination of out-of-plane ligand, 2 — destruction of out-of-plane ligand).

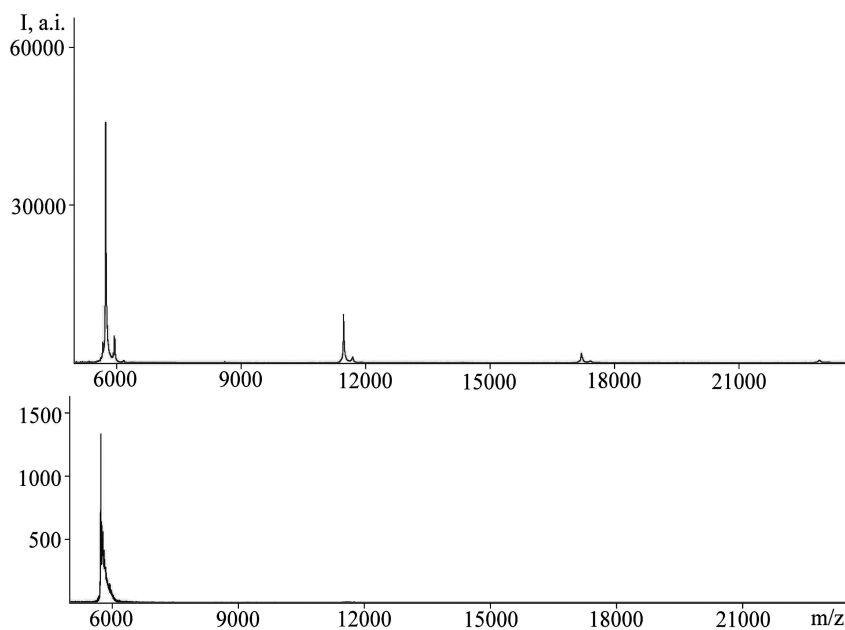


Fig. 6. Mass spectra of insulin (top) and insulin in presence of PcHfDbm₂ (bottom).

aggregates that are not detectable by MALDI method.

The interaction of phthalocyanines containing out-of plane ligands with insulin during the passing of fibrillization process is under investigation now.

CONCLUSIONS. The studies by GALDI mass spectrometry method have shown that PcHfDbm₂ is association prone and forms different types of associates both in positive ($[(\text{PcHfDbm})_2]^+$, $[\text{PcHfDbm} + \text{PcHfDbm}_2]^+$) and negative ($[(\text{PcHfDbm}_2)_2]^-$) ion modes, while for phthalocyanine PcZrDbm₂ the formation of associates is not observed.

Two pathways of fragmentation of the phthalocyanines are suggested. The first one is the elimination of out-of-plane ligand

Dbm without its destruction, that is observed for both PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 . The second one is the destruction of Dbm ligand with its partial elimination that occurs only for PcHfDbm_2 in negative ion mode.

The presence of PcZrDbm_2 and PcHfDbm_2 causes the disappearance of peaks of low-molecular associates of insulin, existing in the MALDI spectra of free protein. That points on ability of phthalocyanines to interact with insulin early aggregates. The formation of stable upon ionization in gas phase phthalocyanine complexes with monomer or aggregated insulin is not detected.

РЕЗЮМЕ. GALDI масс-спектрометрическими исследованиями показана существенная разница в поведении имеющих подобную структуру фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с дибензоилметанатными внеплоскостными лигандами. Фталоцианин гафния PcHfDbm_2 имеет склонность к ассоциации и образует разные типы ассоциатов ($[(\text{PcHfDbm})_2]^\pm$, $[\text{PcHfDbm} + \text{PcHfDbm}_2]^\pm$) в режиме регистрации положительных ионов и ($[(\text{PcHfDbm}_2)_2]^\pm$) — в режиме регистрации отрицательных ионов, а для фталоцианина циркония PcZrDbm_2 ассоциаты не наблюдались. Предложены два пути фрагментации этих комплексов. Первый путь характерен для PcZrDbm_2 и PcHfDbm_2 в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов, тогда как второй — только для PcHfDbm_2 в режиме регистрации отрицательных ионов. MALDI масс-спектрометрией изучено взаимодействие фталоцианинов с фибриллогенным белком инсулином. В присутствии PcZrDbm_2 и PcHfDbm_2 наблюдается исчезновение пика низкомолекулярных агрегатов инсулина, что свидетельствует о взаимодействии фталоцианинов с первоначальными агрегатами белков.

РЕЗЮМЕ. GALDI мас-спектрометричними дослідженнями показано суттєву різницю в поведінці фта-

лоціанінових комплексів цирконію та гафнію з дибензоїлметанатними позаплощинними лігандами, що мають подібну структуру. Фталоціанін гафнію PcHfDbm_2 має схильність до асоціації і утворює різні типи асоциатів ($[(\text{PcHfDbm})_2]^\pm$, $[\text{PcHfDbm} + \text{PcHfDbm}_2]^\pm$) у режимі реєстрації позитивних іонів і ($[(\text{PcHfDbm}_2)_2]^\pm$) — у режимі реєстрації негативних іонів, а для фталоціаніну цирконію PcZrDbm_2 асоціати не спостерігалися. Запропоновано два шляхи фрагментації для цих комплексів. Перший шлях має місце для PcZrDbm_2 і PcHfDbm_2 у режимі реєстрації позитивних і негативних іонів, в той час як другий — тільки для PcHfDbm_2 у режимі реєстрації негативних іонів. MALDI мас-спектрометрією було вивчено взаємодію фталоціанінів з фібрилогенним білком інсуліном. У присутності PcZrDbm_2 і PcHfDbm_2 спостерігається зникнення піку низькомолекулярних агрегатів інсуліну, що вказує на взаємодію фталоціанінів з початковими агрегатами білків.

REFERENCES

1. De La Torre G., Claessens C.G., Torres T. // Chem. Comm. -2007. -20. -P. 2000—2015.
2. Chen Y., Hanack M., Blau W.J. et al. // J. Mat. Sci. -2006. -41, № 8. -P. 2169—2185.
3. Chen Y., Hanack M., Araki Y. et al. // Chem. Soc. Rev. -2005. -34. -P. 517—529.
4. O'Flaherty S.M., Hold S.V., Cook M.J. et al. // Adv. Mater. -2003. -15, № 1. -P. 19—32.
5. Chernii V.Ya., Bon V.V., Tretyakova I.N. et al. // Dyes Pigments. -2012. -94, № 2. -P. 187—194.
6. Garcia-Iglesias M., Cid J.-J., Yum J.-H. et al. // Energy Environ. Sci. -2011. -4. -P. 189—194.
7. Krasnov Yu S., Kolbasov G.Ya., Tretyakova I.N. et al. // Solid State Ionics. -2009. -180, № 14—16. -P. 928—933.
8. Tomachynski L., Chernii V., Gorbenko H. et al. // Chem. & Biodiversity. -2004. -1. -P. 862—867.
9. Kovalska V., Losytskyy M., Chernii V. et al. // Bioorg. Med. Chem. -2012. -20, № 1. -P. 330—334.
10. Strohm M., Kavan D., Novak P. et al. // Anal. Chem. -2010. -82. -P. 4648—4651.
11. Nettleton E.J., Tito P., Sunde M. et al. // Biophys J. -2000. -79. -P. 1053—1065.

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry,
NAS of Ukraine, Kyiv
A.A. Chuiko Institute of Surface Chemistry,
NAS of Ukraine, Kyiv
Institute of Molecular Biology and Genetics,
NAS of Ukraine, Kyiv

Received 21.09.2012

УДК 544.6/621.039.542.4

В.Ф.Зинченко, С.А.Павлинчук, С.Б.Мешкова, В.Э.Чигринов

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛОЖНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ EuIn_2S_4 И EuIn_2Se_4 С СОЛЕВЫМ РАСПЛАВОМ NaCl—KCl

Кристаллизацией растворов–расплавов EuIn_2S_4 и EuIn_2Se_4 в системе NaCl—KCl эквимольного состава получены плавы и изучены оптические свойства. Установлен факт радикального преобразования ИК-спектров сложных халькогенидов европия (II) после обработки в солевых расплавах, что указывает на глубокое взаимодействие с протеканием обменных реакций. Эти системы, в отличие от исходных сложных халькогенидов, проявляют высокоинтенсивную люминесценцию в спектральной области 430–450 нм благодаря $5d\text{--}4f$ электронным переходам в ионах Eu^{2+} .

ВВЕДЕНИЕ. Наноструктуры халькогенидов металлов (CdS , CdSe , PbS и др.) в виде квантовых точек находят широкое применение в качестве материалов для лазеров, светодиодов, солнечных батарей, биометок и в других областях техники [1, 2]. Как правило, их получают в водных и неводных системах с участием стабилизаторов различной природы.

В последнее время нами открыто явление высокоинтенсивной голубой люминесценции наночастиц EuF_2 в солевых плавах системы NaCl—KCl эквимольного состава [3, 4]. Солевые плавы с участием других соединений европия (II) как наноструктурных систем до сих пор не исследованы. Бинарные халькогениды состава EuX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) характеризуются нестабильностью валентного состояния и стехиометрии, из-за чего они практически непрозрачны в видимом диапазоне: EuS обладает почти черной, а EuSe — черно-красной окраской. В то же время валентное состояние Eu(II) стабилизируется в сложных халькогенидах типа халькошпинелей EuM_2X_4 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) [5]. В качестве исходных веществ взяты соединения EuIn_2S_4 и EuIn_2Se_4 , синтезированные из элементарных веществ в двухзонном реакторе [6].

Цель настоящей работы — изучение оптических свойств наноструктур, полученных кристаллизацией растворов–расплавов халькошпинелей европия (II) в NaCl—KCl эквимольного состава.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Халькошпинели EuIn_2S_4 и EuIn_2Se_4 обладают характерной для многих соединений европия (II) желтой (для второго из них — темно-желтой) окраской. Первое

из них кристаллизуется в ромбической сингонии (структура типа EuGa_2S_4) с параметрами решетки: $a = 20.791$, $b = 21.041$, $c = 13.018$ Å, $\angle\alpha = \angle\beta = \angle\gamma = 90^\circ$. Данные о структуре EuIn_2Se_4 не установлены, однако есть основания отнести ее к кубической сингонии (возможно, с некоторым искажением). Результаты РФА подтвержаются данными ИК-спектроскопии (рис. 1).

В системе NaCl—KCl наблюдается образование непрерывных твердых растворов с минимумом при $T = 667 \pm 5^\circ\text{C}$ и эквимольном составе ($50.0 \pm 0.5\%$ мол.). При понижении температуры происходит синтектоидный распад твердых растворов на отдельные фазы. Это приводит к образованию смеси ультрамикроскопических кристаллов NaCl и KCl ; этот процесс должен способствовать наноструктурированию в данной системе. Механизм образования наночастиц в солевом плаве в общих чертах представляется следующим образом. Растворяемое вещество (в данном случае халькогенид европия) начинает после плавления соли переходить в расплав, причем растворимость, очевидно, возрастает с повышением температуры. При понижении температуры наступает перенасыщение раствора–расплава, что вызывает множественную кристаллизацию растворенного вещества с образованием наночастиц, формирование которых приобретает лавинообразный характер в точке кристаллизации расплава, дальнейшее охлаждение которого препятствует их последующему росту. В твердом состоянии диффузионные процессы значительно замедляются, благодаря чему образовавшиеся наночастицы запасают значительное количество энергии.

В соответствии с предложенной нами кон-

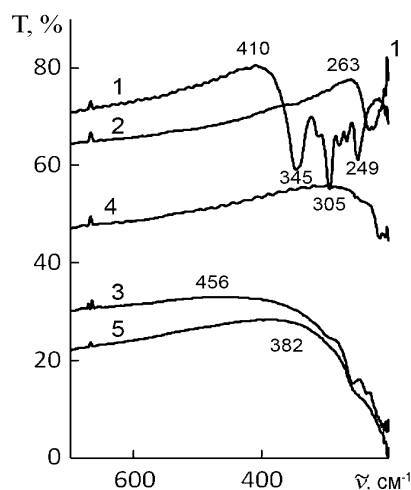
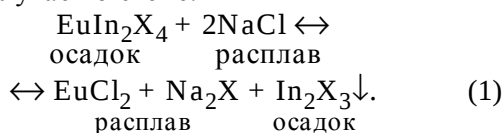
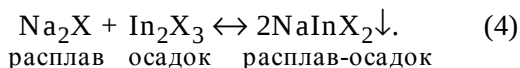
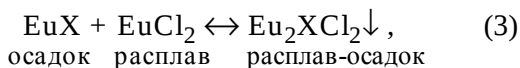
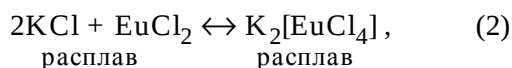


Рис. 1. ИК-спектры пропускания исходных веществ: 1 – EuIn_2S_4 ; 2 – EuIn_2Se_4 ; 3 – NaCl ; 4 – KCl ; 5 – NaCl-KCl (50 % мол.).

цепцией [7, 8] процесс растворения соединения, не имеющего общих с солевой системой ионов, сопряжен с обменной реакцией растворимого вещества с солевым расплавом, в данном случае по схеме:



Успешность реакции двойного ионного обмена, зависящая от величины изменения свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{r,T}^0$), собственно, и определяет величину растворимости. Дополнительными процессами к двойному ионному обмену являются реакции комплексообразования между компонентами солевого расплава, исходным растворимым веществом и продуктами реакции (1):



Реакция (2) целиком протекает в солевом расплаве и поэтому способствует повышению растворимости (то есть содержания ионов Eu^{2+}) в солевом расплаве. В то же время реакции (3), (4)

протекают с участием твердых фаз и, напротив, должны выводить ионы X^{2-} из расплава. Таким образом, растворение EuIn_2X_4 в солевом расплаве является не вполне конгруэнтным. Действительно, в процессе растворения солевой расплав должен обедняться ионами Na^+ и обогащаться ионами Eu^{2+} , а донная часть — обогащаться ионами Na^+ и халькогенидом индия. Этот факт экспериментально подтвержден нами ранее [9] на примере растворимости значительного числа бинарных и сложных халькогенидов в расплаве KCl . К сожалению, отсутствие необходимых термодинамических данных для реакций (2)–(5) не позволяет произвести полный расчет растворимости халькошпинелей европия (II) в солевом расплаве NaCl-KCl , однако ее величина вряд ли превышает значения 10^{-1} – 1.0 % мол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходные соединения европия (EuIn_2S_4 , EuIn_2Se_4), солевые системы (NaCl-KCl , а также NaCl и KCl) и продукты их взаимодействия (растворения) исследованы методами ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии. ИК-спектры образцов, запрессованных в матрицу CsI высокой чистоты, записывали в диапазоне волновых чисел 4000 – 200 cm^{-1} на Фурье-спектрофотометре Frontier Perkin-Elmer. В дальнейшем ИК-спектральные зависимости представляли в диапазоне 700 – 200 cm^{-1} , в котором проявляются полосы собственных решеточных колебаний халькогенидов и хлоридов металлов.

Спектры люминесценции порошков записывали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 с фотоумножителем ФЭУ-79 в области 400 – 600 нм. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя УФ-излучение ($\lambda = 365$ нм) светофильтром УФС-2.

В качестве исходной солевой системы взят образец NaCl-KCl эквимольного состава (50 % мол., $T_{\text{пл}} = 670$ °C), полученный сплавлением NaCl и KCl квалификации ос.ч. Плав EuIn_2X_4 в NaCl-KCl получали, смешивая компоненты шихты в массовом соотношении 1:20, сплавлением при 700 °C в среде гелия в течение 2 ч и последующим охлаждением в режиме выключенной печи. После охлаждения плав разделяли на верхнюю („расплав”) и донную („осадок”) части и проводили спектроскопические исследования.

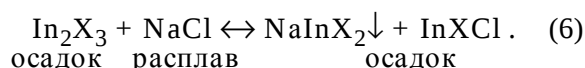
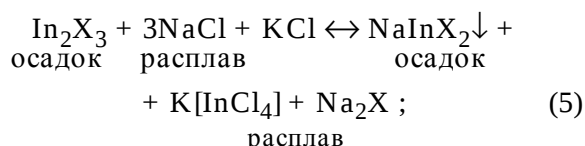
На рис. 1 представлены ИК-спектры исход-

ных веществ (для сопоставления приведены также спектры компонентов системы NaCl—KCl. Как следует из представленных на рис. 1 (кривые 1, 2) данных, граница области пропускания EuIn_2S_4 заметно сдвинута в коротковолновый диапазон по сравнению с таковой для EuIn_2Se_4 . Кроме того, полоса поглощения первого из указанных соединений состоит из нескольких (6—7) пиков, в отличие от полосы, состоящей из единственного пика, в случае EuIn_2Se_4 . Этот факт служит косвенным свидетельством в пользу высокосимметричной (кубической) структуры последнего.

Аналогичным образом для NaCl характерен гипсохромный сдвиг по сравнению с KCl границы области пропускания, а NaCl—KCl занимает в этом плане промежуточное положение (рис. 1, кривые 3—5). Обращает на себя внимание низкий уровень пропускания образца системы NaCl—KCl в целом и по сравнению с исходными компонентами. Причина этого явления пока остается невыясненной.

Уровень пропускания плавлен EuIn_2X_4 в NaCl—KCl значительно выше по сравнению с исходной солевой системой, что, возможно, связано с более крупными размерами кристаллов (рис. 2, кривые 1а, 1б). В то же время характерные для EuIn_2X_4 полосы поглощения отсутствуют — как в случае верхней, так и для дон-

ной частей плава. Если в первом случае это может быть объяснено низкой концентрацией растворенного вещества, то для донной части такое объяснение неприемлемо. Скорее всего, этот факт является результатом разрушения (полного — в расплаве и с поверхности — в осадке) структур растворяемых веществ в результате взаимодействия с соевым расплавом (см. схему (1)). Как следует из уравнений (2)—(4), в расплаве происходит „вымывание” ионов Na^+ и увеличение содержания ионов K^+ , а также появление значительных по размеру „тяжелых” ионов Eu^{2+} . Все это должно приводить к длинноволновому сдвигу границы области пропускания по сравнению с NaCl—KCl, что и наблюдается в действительности. Появление дополнительных, размытых полос в области $550\text{—}650\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах плавлен, возможно, обусловлено колебаниями связей In—Cl, появляющихся в результате дополнительных реакций в расплаве:



В целом положение границы области пропускания плава EuIn_2S_4 в NaCl—KCl находится в более коротковолновом диапазоне по сравнению с таковой для плава EuIn_2Se_4 (рис. 2, кривые 2а, 2б). Это отчасти связано с относительным положением границ областей пропускания как исходных сложных халькогенидов, так и образующихся при застывании солевого расплава бинарных халькогенидов европия (II). С другой стороны, этот факт может быть отображением более интенсивного взаимодействия с соевым расплавом EuIn_2Se_4 по сравнению с EuIn_2S_4 и, соответственно, более сильного изменения состава солевой системы в пользу KCl и EuCl_2 в первом случае.

Сложные халькогениды европия (II) состава EuIn_2X_4 в исходном состоянии проявляют слабую люминесценцию в области около 600 нм, что соответствует развиваемым автором [10] представлениям. После термообработки в соевом расплаве NaCl—KCl образцы как верхней, так и донной частей плава приобретают способность

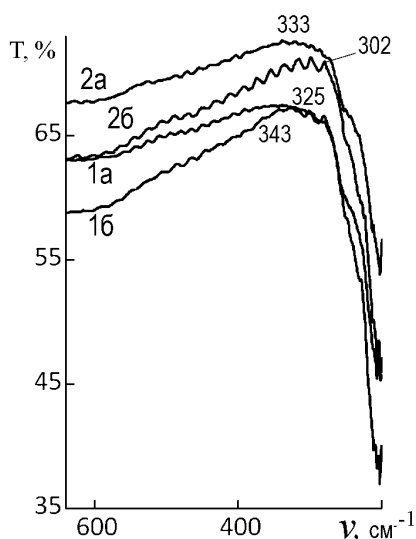


Рис. 2. ИК-спектры пропускания образцов верхней (а) и донной (б) частей застывших плавлен сложных халькогенидов в NaCl—KCl: 1 — EuIn_2S_4 ; 2 — EuIn_2Se_4 .

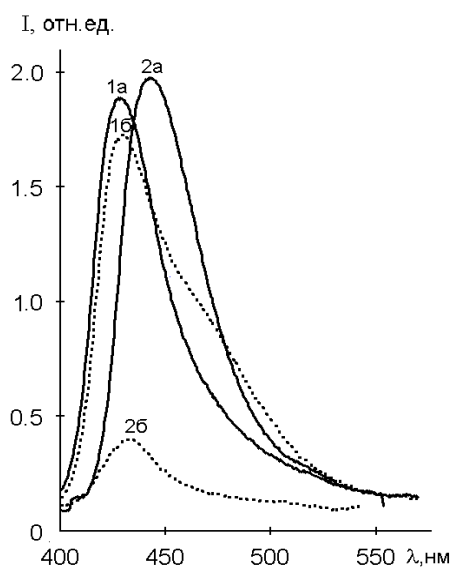


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов верхней (а) и донной (б) частей застывших плавов сложных халькогенидов в NaCl—KCl: 1 — EuIn_2S_4 ; 2 — EuIn_2Se_4 . Щели диафрагм спектрометра 0.02—0.02.

к высокоинтенсивной люминесценции в синей области спектра (рис. 3), что является косвенным признаком наноструктурирования. Интересно, что интенсивность люминесценции плава EuIn_2S_4 в донной части даже несколько выше таковой для верхней части плава (рис. 3, кривые 1а, 1б). При этом для донной части проявляется заметное плечо в длинноволновой области ($\lambda_{\text{макс}} = 460\text{—}470\text{ нм}$), природа которого пока не вполне ясна. Спектры люминесценции плавов EuIn_2Se_4 (рис. 3, кривые 2а, 2б) весьма отличаются от таковых для сульфидного аналога. Так, максимум полосы верхней части плава несколько сдвинут в длинноволновый диапазон (445—450 нм); этого не наблюдается для донной части ($\lambda_{\text{макс}} \sim 430\text{ нм}$), интенсивность люминесценции которой намного ниже таковой для „расплава”. Возможно, все приведенные выше особенности связаны с различной способностью халькогенидов к смачиванию солевым расплавом и, соответственно, его захватыванию в процессе кристаллизации.

В целом спектры люминесценции как будто бы подтверждают предположение о более выраженном взаимодействии с солевым расплавом (а значит, более высокой растворимости в нем)

именно EuIn_2Se_4 , а не EuIn_2S_4 (как можно было бы ожидать). Однако эти рассуждения нуждаются в прямых количественных экспериментах по определению состава плавов. Нельзя также исключать и влияние кинетических факторов (скорость охлаждения и кристаллизации) на состав и структуру плава.

К сожалению, рентгеноструктурный анализ плавов, который мог бы внести некоторую ясность в этот вопрос, указывает на рентgenoаморфность продуктов взаимодействия халькогенидов с солевым расплавом (обнаружены лишь NaCl и KCl несколько искаженной структуры).

ВЫВОДЫ. Таким образом, установлен факт глубокого взаимодействия при растворении EuIn_2S_4 и EuIn_2Se_4 в солевом расплаве NaCl—KCl эквимолярного состава при 700 °С. На ИК-спектрах застывших плавов отсутствуют полосы, соответствующие исходным соединениям, а границы области их пропускания сдвинуты в длинноволновый диапазон относительно NaCl—KCl. Показана возможность формирования в застывших плавах наноструктур, которые проявляют высокоинтенсивную люминесценцию в синей области (430—450 нм) спектра благодаря 5d—4f переходам в ионах Eu^{2+} .

РЕЗЮМЕ. Шляхом кристалізації розчинів—розтопів EuIn_2S_4 і EuIn_2Se_4 у системі NaCl—KCl еквімолярного складу отримано плави та вивчено їх оптичні властивості. Встановлено факт радикального перетворення ІЧ-спектрів складних халькогенідів європію (II) після обробки в сольових розтопах, що вказує на глибоку взаємодію із перебігом обмінних реакцій. Ці системи, на відміну від вихідних складних халькогенідів, проявляють високоінтенсивну люмінесценцію в спектральній області 430—450 нм завдяки 5d—4f електронним переходам в іонах Eu^{2+} .

SUMMARY. By crystallization of molten solutions of EuIn_2S_4 and EuIn_2Se_4 in system NaCl—KCl of equimolar composition, frozen melts are received and their optical properties are studied. Fact of radical transformation of IR spectra of complex europium (II) chalcogenides after processing in saline melts, that specifies deep interaction with course of exchange reactions, is established. These systems, unlike initial complex chalcogenides, reveal high-intensity luminescence in the spectral field of 430—450 nm owing to 5d—4f electronic transitions in Eu^{2+} ions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибачев В. // Компоненты и технологии. -2009. -№ 9. -С. 127—130.
2. Пул. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии / Пер. с англ. под ред. Ю.И.Головина. -4-е изд. -М.: Техносфера, 2009.
3. Зінченко В.Ф., Стамікосто О.В., Тарасенко С.О. та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. -2006. -7, № 3. -С. 495—500.
4. Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Омельчук А.О., Дев'яткін С.В. // Наук. вісн. Чернівецьк. ун-ту. -2008. -Вип. 399—400. Хімія. -С. 134—136.
5. Зінченко В.Ф. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 4. -С. 89—93.
6. Zinchenko V. // Functional Materials. -2000. -7, № 2. -Р. 353—355.
7. Зинченко В.Ф., Стоянова И.В., Стамикосто Е.В. и др. // Расплавы. -2008. -№ 1. -С. 36—43.
8. Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Тімухін Є.В. та ін. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 2. -С. 71—74.
9. Зинченко В.Ф., Еремін О.Г., Тетерин Г.А. и др. // Расплавы. -1995. -№ 5. -С. 44—47.
10. Dorenbos P. // J. Luminescence. -2003. -**104**. -Р. 239—260.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 30.05.2012

К.А.Пилецкая, Д.В.Бобухов, А.В.Штеменко

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИКАРБОНЛЬНОГО КОМПЛЕКСА РЕНИЯ(I)
С 9-МЕТИЛАДЕНИНОМ**

Разработана методика синтеза трикарбонильного комплекса рения(I) с 9-метиладенином. Состав и строение полученного комплексного соединения установлены с помощью ИК-, масс-, ПМР-спектроскопии, а также термического и элементного анализов.

ВВЕДЕНИЕ. Одной из актуальных проблем бионеорганической химии является разработка фармацевтических препаратов на основе радиоактивных изотопов, которые могут быть использованы в медицинской диагностике.

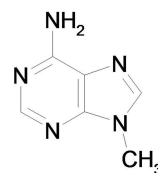
Предпочтение отдается короткоживущим изотопам с малым периодом полураспада, что обеспечивает более низкую радиационную нагрузку на внутренние органы и решает вопрос вывода радиоактивных веществ из организма. При этом раствор препарата должен быть водным или водно-спиртовым и не содержать посторонние примеси в опасных концентрациях. Всем этим требованиям отвечают водорастворимые карбонильные комплексы короткоживущих изотопов ^{99}Tc , ^{186}Re и ^{188}Re общей формулы $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ [1]. Кроме того, водорастворимые карбонильные комплексы стабильных изотопов ^{185}Re и ^{99}Tc с органическими лигандами могут быть потенциально перспективными соединениями, проявляющими противоопухолевую и метастатическую активность, а также выступать в роли иммуноактивных препаратов [2–5].

Исследования, проведенные на L1210 лимфатической лейкемии и других группах клеток, показали, что алкокси- и гидроксокарбонильные комплексы рения(I) являются эффективными соединениями в подавлении синтеза ДНК посредством торможения дигидрофолатредуктазы и других ферментов в путях метаболизма пиримидина и пурина [2]. Однако взаимодействие с ДНК не было исключено, поэтому предположили, что соединения могут связаться с пуриновыми основаниями после замещения алкокси- или гидроксолигандов [3]. В качестве модели взаимодействия ядра $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ с ДНК могут выступать трикарбонильные комплексы рения(I) с пуриновыми основаниями, поэтому изучение взаимо-

действия карбонильных производных рения(I) с составными частями ДНК, одним из которых является аденин, вызывает интерес в среде химиков-бионеоргаников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В наших исследованиях в качестве исходного соединения использовали триакватрикарбонилрений(I) бромид $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$, который получали согласно методике [6].

Поскольку аденин является одним из нуклеиновых оснований, входящих в состав РНК и ДНК, где он связан с пентозой через 9 атом, в качестве лиганда был выбран 9-метиладенин (9-MeA):



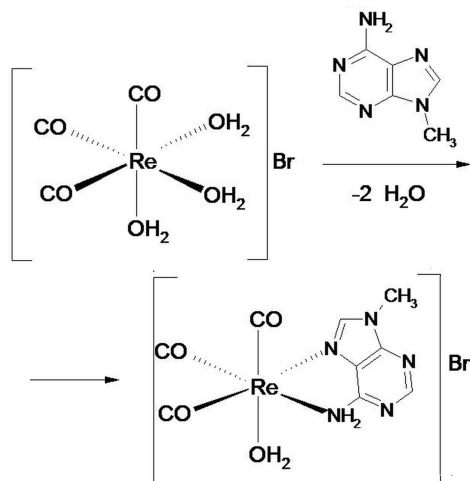
Аденин фирмы Синбиас, Донецк квалификации ч. метилировали в девятое положение иодистым метилом и очищали согласно методике [7].

Элементный анализ по определению содержания рения проводили фотометрическим, а брома — гравиметрическим методами по стандартным методикам [8, 9].

ИК-спектры снимали в диапазоне 4000–400 см^{-1} в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Спектры протонного магнитного резонанса регистрировали на приборе Varian VXR-400 в ДМСО- d_6 . Масс-спектр снимали в метаноле на масс-спектрометре Agilent 1100. Термический анализ был проведен на дериватографе Thermoskan-2 (НПП Аналитприбор, Санкт-Петербург) в интервале температур от 30 до 500 °C со скоростью 10 град/мин.

Синтез моноакватрикарбонил-9-метиладенинрений(I) бромида $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{-MeA}]\text{Br}$

осуществляли согласно следующей схемы:



Триакватрикарбонилрений(I) бромид массой 0.1 г (0.25 ммоль) растворяли в 20 мл дистиллированной воды и добавляли 0.037 г (0.25 ммоль) растворенного в 2 мл метанола 9-метиладенина. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч. Затем раствор упаривали досуха под вакуумом водоструйного насоса. Выход продукта составил 75 %. Полученное соединение $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})(9\text{MeA})]\text{Br}$ представляет собой порошок бежевого цвета, который растворим в метаноле, ограниченно растворим в полярных растворителях и не растворим в неполярных растворителях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 представлены фрагменты масс-спектра продукта взаимодействия триакватрикарбонилрений(I) бромида с 9-метиладенином. Осколочные ионы в масс-спектре по изотопному составу соответствуют ионам $[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})9\text{MeA}]^+$ и $[\text{Re}(\text{CO})_29\text{MeA}]^+$, что свидетельствует об образовании нового соединения рения с 9-метиладенином в качестве лиганда. Способ его координации устанавливали на основании данных ИК- и ПМР-спектроскопии.

В ИК-спектре целевого продукта (рис. 2) колебания в области 3400 см^{-1} свидетельствуют о наличии в составе молекулы координированной воды [10]. Две интенсивные полосы в области 1893 и 2027 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям $\nu_s(\text{CO})$ и $\nu_{as}(\text{CO})$, указывают на присутствие в комплексе трех карбонильных групп [11]. Смещение $\delta(\text{NH}_2)$ колебаний 1600 см^{-1} в коротковолновую область (1640 см^{-1}) свиде-

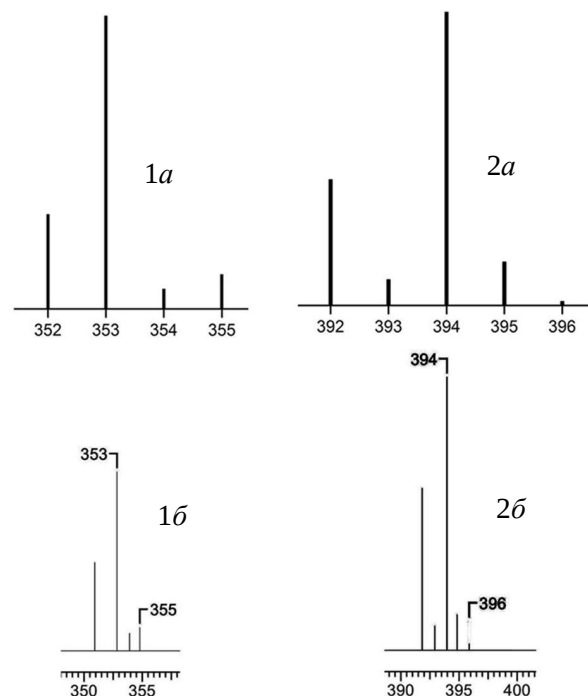


Рис. 1. Рассчитанный (а) и полученный экспериментально (б) изотопный состав осколочных ионов $[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})9\text{MeA}]^+$ (1) и $[\text{Re}(\text{CO})_29\text{MeA}]^+$ (2).

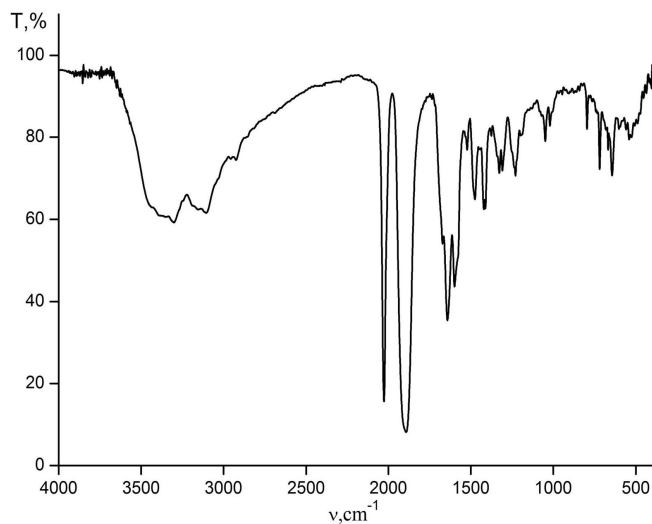


Рис. 2. ИК-спектр $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})(9\text{MeA})]\text{Br}$ в KBr.

тельствует о связывании NH_2 -группы с атомом рения [12]. Колебание 9-метиладенина 1254 см^{-1} , которое соответствует $\nu(\text{C8-N7})$, смещается в более длинноволновую область (1230 см^{-1}), что говорит об образовании Re-N7 -связи [12, 13]. А смещение $\rho(\text{NH}_2)$ колебаний в коротковолновую

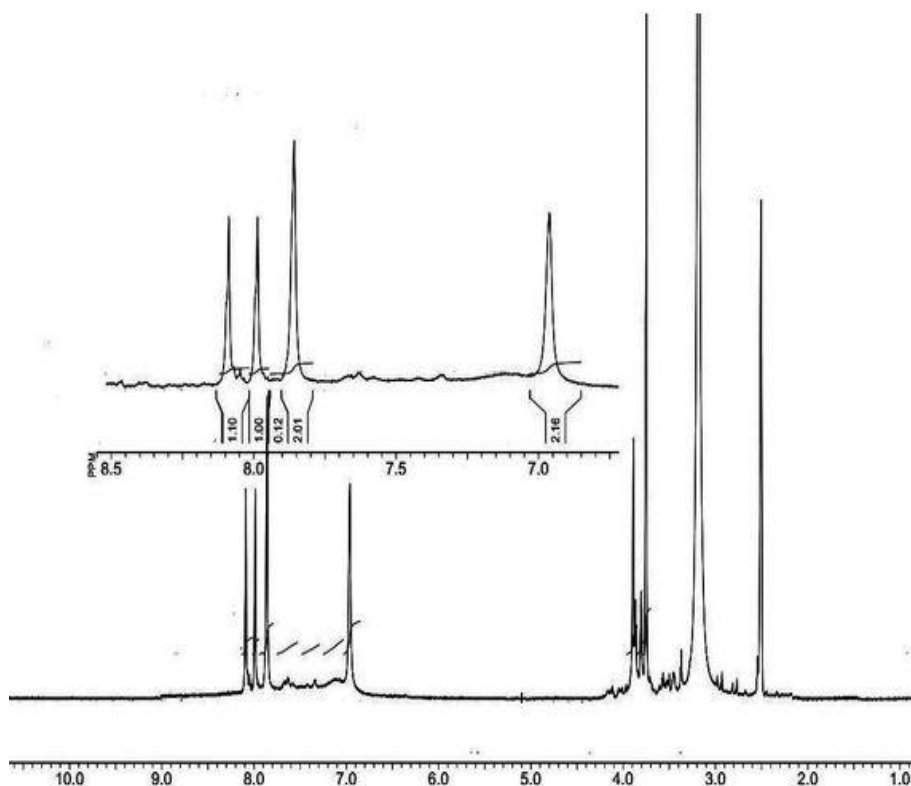


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})(9\text{MeA})]\text{Br}$ в $\text{DMSO}-d_6$.

область 1049 см^{-1} является дополнительным аргументом в пользу координации NH_2 -группы с атомом рения [12].

В ПМР-спектре (рис. 3) наблюдались следующие химические сдвиги: два однопротонных синглета в области 8.10 (H2) и 7.99 м.д. (H8), один двухпротонный синглет в области 7.86 м.д. (NH_2), смещение которого в слабое поле также свидетельствует о координации через NH_2 -группу [14], один трехпротонный синглет 3.80 м.д. (CH_3) и один двухпротонный синглет 6.96 м.д. (H_2O). Полученные данные подтверждают состав комплекса $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})(9\text{MeA})]\text{Br}$ и координацию 9-метиладенина с атомом рения через NH_2 -группу.

Дополнительным подтверждением состава и строения полученного продукта являются термические исследования. На термограмме (рис. 4) были обнаружены три эндотермических пика при 130, 250 и 375 °С.

Поскольку используемый нами прибор не позволяет снимать термограмму с убылью массы, то при температурах эндотермических максимумов вещество изучалось методом изотермичес-

ких выдержек. В результате было установлено, что на первом этапе при температуре 130 °С происходит удаление адсорбированной воды.

После проведения изотермической выдержки при 250 °С был снят ИК-спектр (рис. 5) остатка. В ИК-спектре остаются полосы, соответствующие колебаниям $\nu(\text{CO})$ при 1890 и 2020 см^{-1} , что указывает на сохранение в комплексе при этой температуре карбонильных групп. Также остаются полосы, характерные для колебания ядра 9-метиладенина, но отсутствуют полосы колебания, соответствующие молекуле воды.

Исходя из полученных данных, можно предположить, что при 250 °С происходит разложение комплекса с выделением Br_2 и ко-

ординационной воды. В результате получается порошкообразное вещество черного цвета. Рассчитанная убыль массы, соответствующая отщеплению 1 молекулы воды и одного атома брома,

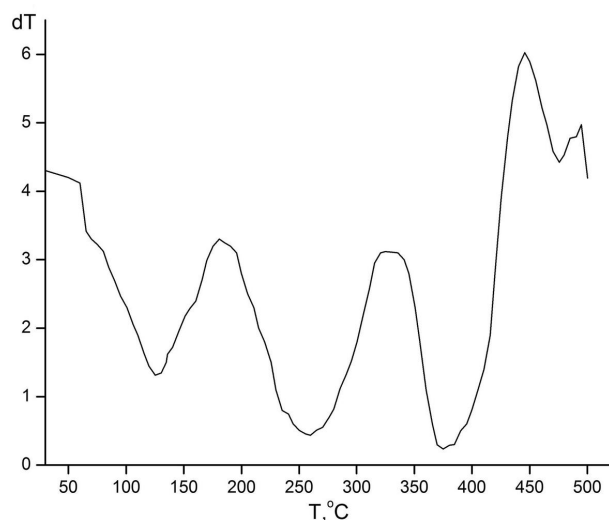


Рис. 4. Термограмма разложения $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})(9\text{MeA})]\text{Br}$ в интервале температур от 30 до 500 °С.

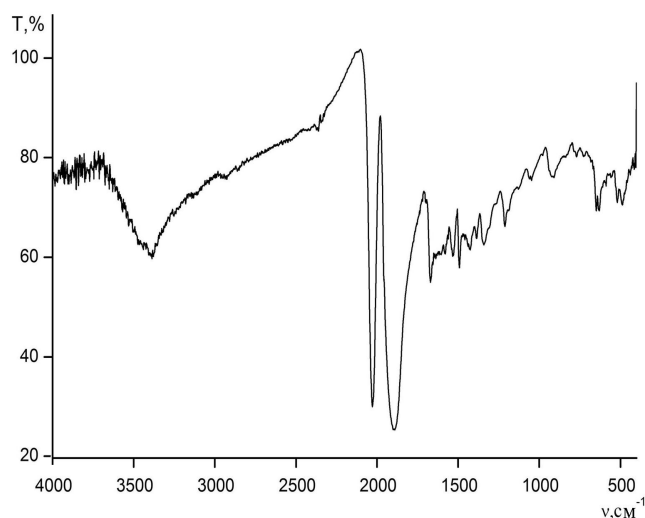


Рис. 5. ИК-спектр остатка после изотермической выдержки при 250 °С.

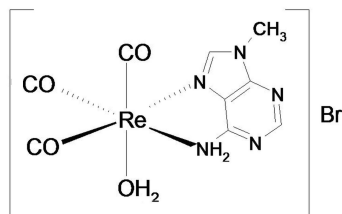
по отношению к массе исходного вещества составляет 18.69 %, а экспериментально найденная потеря массы при нагревании продукта до 250 °С составила 15.91 %.

При 375 °С происходит разрушение 9-метиладенина и отщепление карбонильных групп, а при 440 °С вещество сгорает и образуется ReO_2 , так как в ИК-спектре остатка после снятия термограммы присутствует пик только в области 910 см^{-1} , который соответствует колебанию связи $\text{Re}=\text{O}$ [9].

На основании данных проведенных исследований и с учетом элементного анализа, результаты которого приведены ниже:

$\omega(\text{Re})$: рассчитано 35.98 %, найдено 35.71 %
 $\omega(\text{Br})$: рассчитано 15.47 %, найдено 17.02 %,

можно сделать вывод, что полученный комплекс имеет состав $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})(9\text{MeA})]\text{Br}$, а его строение можно представить следующим образом:



ВЫВОД. В результате проведенных исследований установлено прохождение координа-

ции 9-метиладенина с ядром $\text{Re}(\text{CO})_3^+$, что указывает на возможность взаимодействия трикарбонильных комплексов рения(I) с молекулами ДНК и РНК. Полученные результаты позволяют сделать предположение о том, что данные соединения обладают биологической активностью и могут быть потенциально использованы в качестве медицинских препаратов.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методику синтезу трикарбонільного комплексу ренію(I) з 9-метиладеніном. Склад та будову отриманої комплексної сполуки досліджено за допомогою ІЧ-, мас-, та ПМР-спектроскопії, а також термічного та елементного аналізів.

SUMMARY. The method of synthesis of tricarbonylrhenium(I) complex with 9-methyladenine was elaborated. Composition and structure of the received complex compound were established by IR, mass, PMR spectroscopy, thermal and elemental analysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alberto R., Schibli R., Waibel R. et al. // Coord. Chem. Rev. -1999. -**190-192**. -P. 901—919.
2. Yan Y.K., Cho S.E., Shaffer K.A. et al. // Pharmazie. -2000. -**55**, № 4. -P. 307—313.
3. Zobi F., Spingler B., Alberto R. // ChemBioChem. -2005. -**6**, № 8. -P. 1397—1405.
4. Wang W.W., Yan Y.K., Hor T.S. A. et al. // Polyhedron. -2002. -**21**, № 20. -P. 1991—1999.
5. Zhang J.Y., Vittal J.J., Henderson W. et al. // Organomet. Chem. -2002. -**650**, № 1-2. -P. 123—132.
6. Lazarova N., James S., Babich J., Zubieta J. // Inorg. Chem. Commun. -2004. -**7**, № 9. -P. 1023—1026.
7. Talman E.G., Bruening W., Reedijk J. et al. // Inorg. Chem. -1997. -**36**, № 5. -P. 854—861.
8. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. -М.: Наука, 1974.
9. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу / Ред. и пер. Ю.Ю.Лурье. -М.: Химия, 1966.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. Stuart B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. -New York: John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
12. Masoud M.S., Soayed A.A., Ali A.E. // Spectrochim. Acta. Pt A. -2004. -**60**, № 8-9. -P. 1907—1915.
13. Masoud M.S., Amira M.F., Ramadan A.M., El-Ashry G.M. // Там же. -2008. -**69**, № 1. -P. 230—238.
14. Arpalahiti J., Klika K.D. // Eur. J. Inorg. Chem. -2003. -№ 23. -P. 4195—4201.

Поступила 15.05.2012

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

В.Д.Калугін, В.В.Лук'янченко, Н.С.Опалєва, О.В.Сидоренко, О.А.Бешенцева

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЯВУ ЕФЕКТУ ГІДРОДИНАМІЧНОГО ОБМЕЖЕННЯ ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ СРІБЛА В РОЗЧИНАХ З РІЗНИМИ ВІДНОВЛЮВАЧАМИ

У розчинах AgNO_3 з окисно-відновною системою $\text{Co(II)} / \text{Co(III)}$ встановлено повномасштабний прояв ефекту гідродинамічного обмеження швидкості (ГДОШ-ефект) хімічного відновлення срібла ($V_{\text{Ag}}=0$) на активованій поверхні діелектрика Д (скло). Ефект впливу дисперсної фази в реакторі на характер залежності $V_{\text{Ag}}-\omega$ (ω — швидкість обертання Д-зразка) промодельовано шляхом введення в систему наноструктурних високодисперсних оксидів Al_2O_3 або Ta_2O_5 . У присутності оксидів на залежності $V_{\text{Ag}}-\omega$ спочатку формується плато, яке тільки при більш високих значеннях ω приводить до ситуації повного прояву ефекту ГДОШ ($V_{\text{Ag}}=0$).

ВСТУП. Вплив природи та концентрації відновника на індукційний період і швидкість хімічного відновлення субмікро- і наночарів срібла в стаціонарному і гідродинамічному режимах з лужно-аміачних розчинів викладено в роботах [1, 2]. Експериментально встановлено [2], що менш глибокий прояв ГДОШ-ефекту, тобто вихід системи на більш низьке плато (після максимуму на залежності $V_{\text{Ag}}-\omega$) спостерігається за умов $\tau_{\text{досл}} < \tau_{\text{інд}}$ ($\tau_{\text{досл}}$ — час дослід; $\tau_{\text{інд}}$ — індукційний період — час початку активного процесу колоїдоутворення в об'ємі розчину в умовах конвективного перенесення). Проте досягти повного прояву ГДОШ-ефекту хімічного осадження срібла ($V_{\text{Ag}}=0$) навіть у цих умовах не вдається, оскільки при $\omega > 0$ прискорюються процеси утворення в об'ємі реактора колоїдоподібних частинок, які візуально виявити важко. Між тим колоїдні структури, утворені в умовах гідродинамічного режиму хімічного осадження, можуть ефективно збільшувати концентрацію Ag^+ -іонів у міжфазному шарі, на межі каталітична поверхня/розчин, і таким чином підвищувати рівень плато на залежності $V_{\text{Ag}}-\omega$ і навіть приводити до практичної відсутності ГДОШ-ефекту.

З урахуванням сказаного і беручи наше припущення про причини часткового прояву ГДОШ-ефекту в аміачно-лужних розчинах хімічного сріблення, для досягнення мети роботи реалізовані два напрями дослідження: 1) на основі літературного пошуку обґрунтовано вибір системи хімічного осадження срібла, в якій не відбуваються процеси колоїдоутворення [3]; 2) експериментально виконано моделювання умов

зниження рівня прояву ГДОШ-ефекту за рахунок введення в систему індиферентних по відношенню до компонентів розчину мікрочастинок різних оксидів металів, які функціонували б так само, як і колоїдні частинки, що містять Ag^+ .

Завданням дослідження був комплексний експериментальний опис різноманітних видів електrolітичних розчинних систем хімічного осадження срібла (з різними відновниками), в яких спостерігаються або повністю відсутні процеси колоїдоутворення в об'ємі, на стінках реактора і діелектричних (неактивованих) зразках. У разі повної відсутності факторів, що викликають частковий прояв ГДОШ-ефекту, на залежностях $V_{\text{Ag}}-\omega$ повинно спостерігатися (після $V_{\text{Ag}}^{\text{max}}$) закономірне зниження V_{Ag} до нуля. В цих умовах підтверджується наше припущення про причини часткового прояву ГДОШ-ефекту в системах сріблення з некаталітичним механізмом розряду Ag^+ -іонів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Кінетика хімічного осадження срібла на діелектричних (Д) зразках у стаціонарному і гідродинамічному режимах ($V_{\text{Ag}}-\omega$, $\delta_{\text{Ag}}-\omega$) розрахована за даними гравіметрії. Д-зразки (скляні пробірки) готували за методикою [1, 2]. Повноту реакції відновлення Ag^+ -іонів контролювали за методиками [2, 4]. Час хімічного осадження срібла становив 600 с. Відносна помилка при розрахунках V_{Ag} не перевищувала 1.0—1.5 %. Кваліфікація реактивів та ж, що і в роботах [1—3]. Розчини готували на бідистильованій воді.

Результати експериментального дослідження різних систем хімічного осадження срібла (з

різними відновниками) представлені комплексно в таблиці, де подано повний опис поведінки систем хімічного сріблення (склад, V_{Ag} , δ , τ_{ind} , якість покриття, наявність колоїдної фази в розчині і характеристика $V_{Ag}-\omega$). Згідно з

отриманими експериментальними даними (таблиця) встановлена однозначна залежність між τ_{ind} , наявністю осаду в об'ємі розчину та присутністю плато на залежності $V_{Ag}-\omega$. В умовах $\tau_{ind} < \tau_{досл}$ в усіх системах в об'ємі утворюється нова фаза

Вплив складу розчину на швидкість осадження (V_{Ag}) на активованому Д-зразку, товщину покриття (δ_{Ag}), індукційний період (τ_{ind}), якість Ag-осаду і наявність осаду в розчині та на стінках реактора в різних системах хімічного сріблення

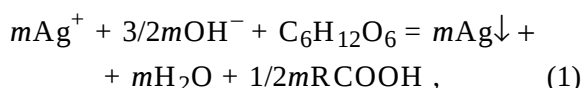
Номер розчину	Склад розчинів*	C, моль/л (мл/л)	V_{Ag} , мг/(см ² ·год)	δ , мкм	τ_{ind} , с	Якість Ag-покриття на Д-зразку	Осад **	Плато ***
1	AgNO ₃	0.088	0.64	0.10	2–3	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	NH ₄ OH (25 %)	(75)						
	NaOH	0.375						
	Інвертований цукор	0.041						
2	AgNO ₃	0.088	0.58	0.09	3.0	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	NH ₄ OH (25 %)	(75)						
	NaOH	0.375						
	C ₂ H ₅ OH	5.426						
3	Інвертований цукор	0.041	0.34	0.050	13–15	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	AgNO ₃	0.088						
	NH ₄ OH (25 %)	(75)						
	NaOH	0.375						
4	Інвертований цукор	0.008	0.31	0.050	8–10	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	AgNO ₃	0.029						
	NH ₄ OH (25 %)	(75)						
	NaOH	0.375						
5	Інвертований цукор	0.008	0.08	0.050	900–1020	Блакитнувате, тонке, серпанкове, плямами	+	+
	AgNO ₃	0.029						
	NH ₄ OH (25 %)	(75)						
	NaOH	0.375						
6	5 %-й спиртовий розчин йоду	(0.05)	0.83	0.13	50–60	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	Інвертований цукор	0.041						
	AgNO ₃	0.088						
	NH ₄ OH (25 %)	(15)						
7	NaOH	0.375	0.32	0.09	480–600	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	Глюкоза	0.028						
	AgNO ₃	0.029						
	NH ₄ OH (25 %)	(15)						
8	NaOH	0.375	0.50	0.08	480–500	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	Глюкоза	0.028						
	AgNO ₃	0.059						
	NH ₄ OH (25 %)	(15)						
	NaOH	0.175						
	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0.04						

Продовження таблиці

Номер розчину	Склад розчинів*	C, моль/л (мл/л)	V _{Ag} , мг/(см ² ·год)	δ, мкм	τ _{інд} , с	Якість Ag-покриття на Д-зразку	Осад **	Плато ***
9	AgNO ₃ NH ₄ OH (25 %) NaOH Na ₂ S ₂ O ₃ KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0.059 (15) 0.175 0.067 0.040	0	0	64800–68400	За 600 с дослідження покриття Ag немає	–	–
10	AgNO ₃ NH ₄ OH (25 %) NaOH KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0.029 (12) 0.125 0.028	0.22	0.04	840	Світло-сіре, блискуче, суцільне, тонке	+	+
11	AgNO ₃ NH ₄ OH (25 %) NaOH KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0.029 (12) 0.125 0.028	0.20	0.03	1500	Світло-сіре, блискуче, суцільне, тонке	+	+
12	AgNO ₃ NH ₄ OH (25 %) NaOH KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0.029 (12) 0.125 0.021	0.20	0.023	1500	Світло-сіре, блискуче, суцільне, тонке	+	+
13	AgNO ₃ NH ₄ OH (25 %) NaOH KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0.023 (12) 0.100 0.007	0.10	0.01	>3600	Світло-сіре, суцільне, тонке, матове	+	+
14	AgNO ₃ NH ₃ NH ₄ HSO ₄ CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.029 2 0.50 0.15	0.50	0.078	>10800	Блискуче, суцільне, світло-сіре з коричневим відтінком	–	–

* У розчинах 1–5 відновник (розчин Б) — інвертований цукор, 6–7 — глюкоза, 8–13 — KNa-виннокислий, 14 — CoSO₄; співвідношення об'ємів розчинів А/Б: 1–5 — 2:1, 6–14 — 1:1; ** наявність осаду в об'ємі розчину та на стінках реактора (+), відсутність (–); *** наявність плато на залежностях V_{Ag}—ω у гідродинамічному режимі (+), відсутність (–).

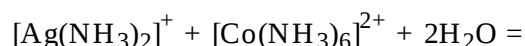
осаду з продуктів відновлення Ag⁺-іонів і окислення молекул відновника (розчини 1–13). У цих випадках обов'язково на залежностях V_{Ag}—ω спостерігається характерне плато. Деякі складі розчинів хімічного сріблення були вибрані з робіт [4, 5]. Згідно з уявленнями авторів [4, 5] про механізм в системах 1–7 (таблиця) процес відновлення реалізується за неавтокаталітичним механізмом відповідно до рівняння:

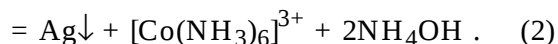


де $m = f([\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] / [\text{Ag}^+])$ і може приймати значення від 2 до 12.

Аналогічно здійснюється процес відновлення срібла і в системах 8–13 (таблиця).

У разі розчину 14 (з системою [Co(NH₃)₆]²⁺ / [Co(NH₃)₆]³⁺ в якості відновника) виявляється термодинамічно можливою реакція відновлення Ag⁺, яка локалізується тільки на поверхні активованого Д і відбувається за автокаталітичним механізмом відповідно до рівняння:





Під час порівняння результатів систем 1–13 з 14, що характеризуються присутністю плато (1–13) і відсутністю його (14), слід припустити, що в разі розчинної системи 14 ГДОШ-ефект (після проходження $V_{\text{Ag}}^{\text{max}}$) повинен виявлятися повністю ($V_{\text{Ag}} = 0$). Справедливість цього затвердження показана нижче.

Виникнення плато на залежностях $V_{\text{Ag}}-\omega$ у системах 1–13 може бути пов'язано з ефектом підвищення концентрації відновлених Ag^+ -частинок в об'ємі розчину. У цьому випадку частота зіткнень їх з поверхнею обертового Д-зразка збільшується, а, отже, зростає і концентрація як Ag^+ -іонів, так і молекул відновника в міжфазному реакційному шарі.

З урахуванням сказаного слід припустити, що зі збільшенням обсягу (діаметра) реактора концентрація Ag^0 -частинок в міжфазному шарі повинна зростати, а, отже, має спостерігатися і під-

вищення плато. На рис. 1 представлені результати експериментальної перевірки даного підходу до вивчення природи плато на залежностях $V_{\text{Ag}}-\omega$. Виявилося, що зі збільшенням об'єму розчину в реакторі в 2.5 раза (діаметра — в 1.75 раза) плато на залежності $V_{\text{Ag}}-\omega$ підвищується з 0.85 до 1.05 мг/(см²·год), тобто на 25 % по відношенню до меншого об'єму реактора, а перехід на плато спостерігається при більш високих значеннях ω , які визначені за точками перетину дотичних спадаючих ділянок залежностей $V_{\text{Ag}}-\omega$ після досягнення $V_{\text{Ag}}^{\text{max}}$. Для малого реактора $\omega_{\text{крит}} = 1800$ об/хв, для реактора більшого діаметра $\omega_{\text{крит}} = 2100$ об/хв. Між тим, вихід на плато для обох об'ємів реакторів спостерігається в одному і тому ж діапазоні ω (920—1000 об/хв).

Таким чином, на основі результатів прямого експерименту встановлено, що в реакторі більшого об'єму утворюється більша кількість нанодисперсних частинок срібла, які забезпечують більш високу концентрацію частинок типу Ag_2^+ ($\text{Ag}^0 + \text{Ag}^+$) і $\text{Ag}^0 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ у реакційному шарі (при $\omega > \omega(V_{\text{Ag}}^{\text{max}})$), у результаті плато для реактора з великим об'ємом розчину буде вищим, ніж плато для реактора з меншим об'ємом розчину (за умов постійності поверхні осадження Ag на Д-зразку, тобто при завантаженні Д-зразка в розчин на постійну висоту).

У зв'язку з висловленими уявленнями про механізм підвищення плато зі збільшенням об'єму розчину в реакторі в системах хімічного сріблення діелектриків за неавтокаталітичним механізмом нами зроблена спроба промоделювати функціональні властивості нанодисперсій срібла в об'ємі реактора і вплив дисперсної фази на динаміку хімічного відновлення в активній реакційній зоні. Для цього в розчинну систему сріблення на основі Ох-Red-системи $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ вводили адекватні (отриманню срібла в об'ємі розчину системи 1 (таблиця)) кількості високодисперсних хімічно індиферентних оксидів Al (Al_2O_3) або Ta (Ta_2O_5). Результати цих досліджень ($V_{\text{Ag}}-\omega$ та $\delta_{\text{Ag}}-\omega$) представлені на рис. 2.

Як видно з рис. 2, а (крива 1), в чистому розчині спостерігається повний прояв ГДОШ-ефекту (при $\omega = 500$ об/хв $V_{\text{Ag}} = 0$), при цьому так само змінюється характер покриттів (рис. 2, б, крива 1). Товщини осадів срібла в інтервалі

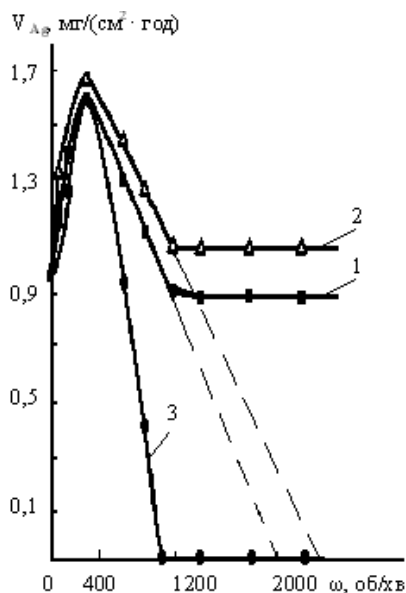


Рис. 1. Вплив об'єму розчину в реакторі на характер залежності $V_{\text{Ag}}-\omega$. Склад розчинів активування, моль/л: а — сенсibilізація: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 0.09; HCl — 1.20; б — активування: PdCl_2 — 0.002; HCl — 0.04. Склад розчину хімічного сріблення, моль/л: AgNO_3 — 0.09; NaOH — 0.38; NH_4OH — 1.95; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (інвертований цукор) — 0.042. Об'єм розчину реактора, л: 1, 3 — 0.10; 2 — 0.25. $\tau_{\text{досл}} = 600$ с, $T = (286 \pm 3)$ К. Крива 3 — гіпотетична залежність за відсутності дисперсної фази в об'ємі реактора.

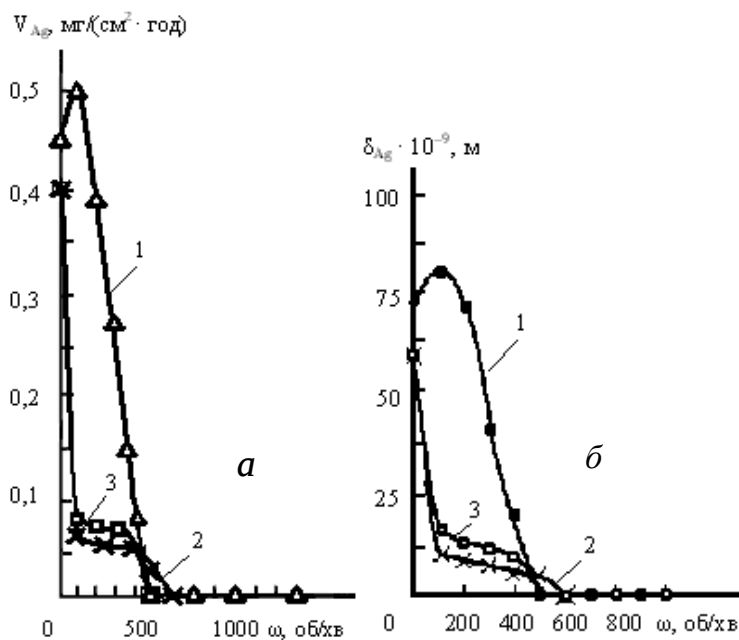


Рис. 2. Характер зміни залежностей $V_{Ag}-\omega$ (а) та $\delta_{Ag}-\omega$ (б) у присутності в розчині дисперсних оксидів Al_2O_3 або Ta_2O_5 . Склад розчинів, моль/л: 1 — $AgNO_3 - 0.03$; $NH_4OH - 2.00$; $NH_4HSO_4 - 0.50$; $CoSO_4 - 0.15$; 2 — розчин 1 + ($Al_2O_3 - 0.032$); 3 — розчин 1 + ($Ta_2O_5 - 0.0072$). $\tau_{досл} = 600$ с, $T = (298 \pm 3)$ К.

швидкостей осадження змінюються в межах $(75-5) \cdot 10^{-9}$ м.

При введенні високодисперсної індиферентної фази Al_2O_3 або Ta_2O_5 у розчин сріблення спостерігається спад V_{Ag} з 0.4 до 0.050 і 0.075 $mg/(cm^2 \cdot год)$ відповідно (рис. 2, а, криві 2, 3), після чого для обох оксидів має місце плато в інтервалі $\omega = 100-400$ об/хв, а потім — спад V_{Ag} до нуля (аж до 800—1000 об/хв). Специфіка різкого спаду V_{Ag} (без ділянки конвективного підйому) з переходом на плато може бути пов'язана з миттєвим відновленням Ag^+ -іонів на поверхні дисперсних оксидів, залишкова концентрація їх у розчині в подальшому і визначає наявність плато, яке зникає при $\omega > 400$ об/хв у зв'язку з практичною відсутністю Ag^+ -іонів у розчині.

На основі цих експериментів приходимо до висновку про те, що наявність в реакторі дисперсної фази, частинки якої здатні адсорбувати спочатку атоми Ag^0 , а в подальшому частинки Ag_2^+ ($Ag^+ + Ag^0$), а вже потім ці утворення у вигляді $Me_xO_y \cdot Ag_{2адс}^+$ і $Me_xO_y \cdot Co_{2адс}^{2+}$ за раху-

нок гідродинамічного перенесення в реакційну зону (на активовану поверхню Д) можуть підтримувати процес на рівні V_{Ag} , визначеному величиною плато, поки концентрація окислювача або відновника не виявиться рівною нулю. В результаті при $V_{Ag} = 0$ і спостерігається повномасштабний (хоча і через плато) прояв ГДОШ-ефекту. Ціком подібно залежностям $V_{Ag}-\omega$ змінюються товщини осадів срібла ($\delta_{Ag}-\omega$) (рис. 2, б, криві 2, 3).

ВИСНОВКИ. Експериментально встановлено, що в розчинних системах хімічного сріблення з використанням різних відновників (глюкоза, інвертований цукор, К-На-тарtrat) процес здійснюється з утворенням в об'ємі реактора дисперсного осаду срібла і продуктів окислення Red. Частинки дисперсного осаду здатні додатково транспортувати, за рахунок гідродинамічного переносу (при інтенсивному перемішуванні), в реакційну зону (на активовану поверхню Д) адсорбовані частинки Ag^+ і Red. Внаслідок цього на залежностях $V_{Ag}-\omega$ з'являються (після досягнення V_{Ag}^{max}) плато,

паралельні осі ω ($V_{Ag} = const$). Природу плато перевірено в системах сріблення Д, в яких процес здійснюється за автокаталітичним механізмом, тобто тільки на активованій поверхні, в розчинах, що містять в якості відновника Ох-Red-систему $Co(II)/Co(III)$. Нами встановлено, що в цьому випадку процес відновлення Ag відбувається лише на поверхні активованого діелектрика, а в об'ємі реактора протягом усього часу досліду відсутня дисперсно-колоїдна фаза. Встановлено, що в цих розчинах на залежностях $V_{Ag}-\omega$ немає плато і спостерігається повномасштабний ГДОШ-ефект ($V_{Ag} = 0$ при $\omega \geq \omega_{крит}$; $\omega_{крит}$ спостерігається при V_{Ag}^{max}). Специфічність впливу дисперсної фази в реакторі на характер $V_{Ag}-\omega$ підтверджена шляхом моделювання утвореної фази — введенням в систему, в якій відсутній процес фазоутворення в об'ємі, наноструктурних, високодисперсних оксидів Al_2O_3 або Ta_2O_5 . Встановлено, що в присутності цих оксидів на залежностях $V_{Ag}-\omega$ після різкого спаду V_{Ag} формується залишкове плато, яке ті-

льки при більш високих ω приводить до ситуації повномасштабного прояву ГДОШ-ефекту ($V_{Ag}=0$). Результати досліджень у системі сріблення Д повністю підтверджують наші уявлення про механізм ГДОШ-ефекту на обертовому Д-зразку, який проявляється внаслідок динамічного відцентрового відштовхування однозарядних електроактивних частинок Ag^+ від поверхні Д, а не в результаті послідовного одноелектронного переходу, як це можна було б представити в разі хімічного відновлення Me^{n+} , де $n \geq 2$.

РЕЗЮМЕ. В растворах $AgNO_3$ с окислительно-восстановительной системой $Co(II)/Co(III)$ установлено полное проявление эффекта гидродинамического ограничения скорости (ГДОС-эффект) химического восстановления серебра ($V_{Ag}=0$) на активированной поверхности диэлектрика Д (стекло). Эффект влияния дисперсной фазы в реакторе на характер $V_{Ag}-\omega$ (ω – скорость вращения Д-образца) промоделирован путем введения в систему наноструктурных высокодисперсных оксидов Al_2O_3 или Ta_2O_5 . В присутствии оксидов на зависимости $V_{Ag}-\omega$ сначала формируется плато, которое только при более высоких значениях ω приводит к ситуации полного проявления эффекта ГДОС ($V_{Ag}=0$).

SUMMARY. In solutions of $AgNO_3$ with redox system $Co(II)/Co(III)$ set full manifestation of the effect of hydrodynamic speed limit (HDSL-effect) of the chemical recovery of silver ($V_{Ag}=0$) on activated dielectric surface D (glass). The effect of dispersed phase in the reactor to the nature $V_{Ag}-\omega$ (ω -speed D -type) simulated by the introduction of the system fine nanostructured oxides Al_2O_3 and Ta_2O_5 . In the presence of oxides depending on $V_{Ag}-\omega$ shaped plateau that only at higher values of ω leads to a situation of full manifestation of the effect HDSL ($V_{Ag}=0$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Калугин В.Д., Бешенцева О.А., Опалева Н.С., Сидоренко О.В. // 36. наук. праць Міжнар. наук. конф. "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур". -Харків: НФТЦ МОН і НАН України, 2009. -Т. 2. -С. 462—466.
2. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Сидоренко О.В. и др. // 36. наук. праць Міжнар. наук. конф. "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур". -Харків: НФТЦ МОН і НАН України, 2010. -Т. 1. -С. 284—288.
3. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Сидоренко О.В. и др. // XVIII Укр. конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених: Тези доп. -Харків, 27.06.2011–01.07.2011 р., ХНУ ім. В.Н.Каразіна, 2011. -С. 245.
4. Свиридов В.В., Воробьева Н.Т., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В.Свиридова. - Минск: "Университетское", 1987.
5. Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков: Справочник. -Минск: Беларусь, 1987.

УДК 547.771 + 547.796.1

Н.В.Панасенко, М.К.Братенко, М.В.Вовк

СИНТЕЗ 1-ЗАМІЩЕНИХ 5-ПІРАЗОЛІЛТЕТРАЗОЛІВ

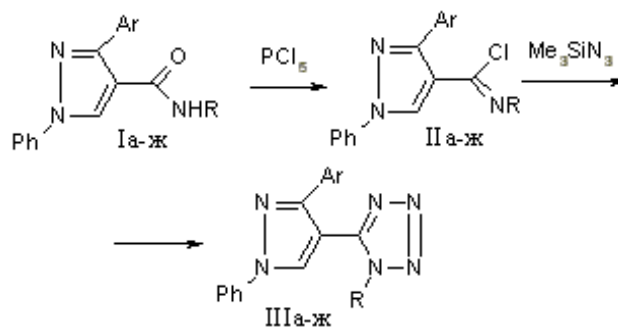
Розроблено метод синтезу 1-метил(феніл)-5-піразолілтетразолів, який ґрунтується на взаємодії піразол-4-карбоксимідоїлхлоридів із триметилсилілазидом.

ВСТУП. Сполуки ряду тетразолу належать до азотовмісної гетероциклічної системи із широким спектром терапевтичної дії [1, 2], яка включає неврологічну, серцево-судинну, протизапальну, протиалергійну, протимікробну та інші види активності. Особливо інтенсивний розвиток хімії тетразолу спостерігається впродовж останніх двох десятиліть, що обумовлено відкриттям у 1988 році фахівцями фірми Dupont антигіпертензивного препарату Лозартан [3–5], який містить 5-арилтетразольний фрагмент. Загалом виражену біоактивність похідних тетразолу пов'язують з тим, що тетразольна функція виявляє властивості метаболічно стабільного ізостеру карбоксильної групи [6]. З урахуванням антибактеріальних властивостей похідних піразол-3- [7] та піразол-4- [8, 9] карбонових кислот обґрунтованим є спрямований синтез раніше невідомих піразольних сполук, гетерофункціоналізованих у положенні 4 тетразольним фрагментом, який є свого роду “імітатором” карбоксильного замісника в біологічно активних системах.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Описані в літературі класичні варіанти синтезу 1,5-діалкіл(арил)заміщених тетразолів ґрунтуються на взаємодії імідоїлгалогенідів з азотистоводневою кислотою або її солями [1, 10]. Зокрема, автори праць [11, 12] вдало використали реакцію відповідних імідоїлхлоридів з азидом натрію в двофазній системі органічний розчинник—вода, яка при кімнатній температурі дозволяє отримувати цільові тетразоли з високими виходами. Саме тому видавалось доцільним реалізувати такий підхід і для одержання раніше невідомих 1-заміщених 5-піразолілтетразолів. Для цього вихідні аміді піразоліл-4-карбонових кислот (I а–ж) взаємодією із п'ятихлористим фосфором у киплячому толуолі бу-

ли гладко переведені в імідоїлхлориди (II а–ж), які використовувались для подальших перетворень без додаткової очистки.

На прикладі імідоїлхлориду (II а) показано, що його реакція з азидом натрію в двофазній системі хлороформ—вода в присутності міжфазного каталізатора триетилбензіламоній хлориду при кімнатній температурі впродовж 48 год перебігає неселективно і приводить до утворення суміші відповідного тетразолу і амід у співвідношенні 2:1. Такий експериментальний факт, найвірогідніше, обумовлений структурними параметрами імідоїлхлориду II а, який в положенні 3 піразольного циклу містить просторово утруднений фенільний замісник. За рахунок цього уповільнюється заміщення атома хлору на азидогрупу і стає можливим конкурентне приєднання води до активованого імідоїльного зв'язку.



I—III: R=Me, Ar=Ph (а), 4-FC₆H₄ (б), 4-ClC₆H₄ (в), 1-бензофуран-2-іл (г); R=Ph, Ar=Ph (д), 4-FC₆H₄ (е), 4-ClC₆H₄ (є), 1-бензофуран-2-іл (ж).

Для виключення подібного роду побічних процесів у синтезі 4-заміщених 5-піразолілтетразолів (III а–ж) у ролі джерела азидогрупи нами використаний доступний триметилсилілазид. Встановлено, що нагрівання імідоїлхлоридів II а–ж з

надлишком останнього впродовж 3 год у киплячому толуолі приводить до цільових сполук із виходами 71—84 %. Запропонований метод може виявитись досить ефективним і для отримання інших типів тетразолів із стерично утрудненими замісниками.

Структура одержаних тетразолів (III а–ж) надійно узгоджується із результатами вимірів їх ЯМР ^1H , ^{13}C та хроматомас-спектрів. При цьому найбільш доказовими є спектри ЯМР ^{13}C , в яких атоми вуглецю в положенні 5 тетразольного циклу поглинають у діапазоні 131—132 м.ч., а відповідні атоми в положенні 4 піразольного циклу — в діапазоні 103—104 м.ч.

З метою пошуку потенційних біоактивних речовин була досліджена антимікробна активність синтезованих сполук по відношенню до 5 штамів бактерій (*S.typhimurium* 4414, *P.mirabilis* 410, *S.aureus* ATCC №25923, *P.aeruginosa* ATCC №27853, *B.subtilis* ATCC №6633) та 2 штамів мікрокопічних грибків (*C.albicans*, *S.cerevisiae* 61). Отримані результати засвідчили, що тестовані речовини не виявляють вираженої бактерицидної та фунгіцидної дії.

ІЧ-спектри сполук у KBr записані на приладі UR-20. Спектри ЯМР ^1H та ^{13}C в $\text{DMSO}-d_6$ виміряні на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13, 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт — ТМС. Хроматомас-спектри одержані на приладі PE SCXAPI 150 EX, детектори UV (250 нм) та ELSOJ.

N-Заміщені 1-феніл-1*H*-піразол-4-карбоксаміди (I а–ж) синтезовані по методу [13].

N-Метил-1-феніл-1*H*-піразол-4-карбоксамід (I а). Вихід 77 %, т.пл. 163—164 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1665 (C=O), 3270 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.77 д (3H, CH_3 , $J=4.0$ Гц), 7.38–7.91 м (10 $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.18 д (1H, NH, $J=4.0$ Гц), 8.87 с (1H, H^5).

Знайдено, %: С 73.82; Н 5.53; N 14.88. $[\text{M}+1]^+$ 278 С. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Вирахувано, %: С 73.63; Н 5.45; N 15.15. М 277.33.

N-Метил-1-(4-фторофеніл)-1*H*-піразол-4-карбоксамід (I б). Вихід 91 %, т.пл. 186—187 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=O), 3280 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.76 д (3H, CH_3 , $J=4.1$ Гц), 7.25–7.98 м (9 $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.21 д (1H, NH, $J=4.1$ Гц), 8.88 с (1H, H^5).

Знайдено, %: С 68.86; Н 4.70; N 14.49. $[\text{M}+1]^+$ 296. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{FN}_3\text{O}$. Вирахувано, %: С 69.14; Н 4.78; N 14.23. М 295.32.

N-Метил-1-(4-хлорофеніл)-1*H*-піразол-4-карбоксамід (I в). Вихід 86 %, т.пл. 197—198 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1665 (C=O), 3275 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.74 д (3H, CH_3 , $J=4.0$ Гц), 7.39–8.00 м (9 $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.23 д (1H, NH, $J=4.0$ Гц), 8.91 с (1H, H^5).

Знайдено, %: С 65.20; Н 4.57; N 13.55. $[\text{M}+1]^+$ 312. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}$. Вирахувано, %: С 65.49; Н 4.53; N 13.48. М 311.77.

N-Метил-1-(1-бензофуран-2-іл)-1*H*-піразол-4-карбоксамід (I г). Вихід 72 %, т.пл. 179—180 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=O), 3275 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.83 д (3H, CH_3 , $J=4.1$ Гц), 7.29–7.94 м (10 $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.32 д (1H, NH, $J=4.1$ Гц), 8.99 с (1H, H^5).

Знайдено, %: С 71.65; Н 4.79; N 13.52. $[\text{M}+1]^+$ 318. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$. Вирахувано, %: С 71.91; Н 4.76; N 13.24. М 317.35.

N-Феніл-1-феніл-1*H*-піразол-4-карбоксамід (I д). Вихід 96 %, т.пл. 214—215 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=O), 3290 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.10 т (1 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.8$ Гц), 7.3–7.47 м (7 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.59 т (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.0$ Гц), 7.71 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.2$ Гц), 7.89 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.0$ Гц), 7.98 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.2$ Гц) 9.10 с (1H, H^5), 10.24 с (1H, NH).

Знайдено, %: С 77.64; Н 4.98; N 12.59. $[\text{M}+1]^+$ 340. $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Вирахувано, %: С 77.86; Н 5.05; N 12.38. М 339.40.

N-Феніл-1-(4-фторофеніл)-1*H*-піразол-4-карбоксамід (I е). Вихід 74 %, т.пл. 194—195 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1675 (C=O), 3295 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.11 т (1 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.8$ Гц), 7.27–7.43 м (5 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.59 т (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.0$ Гц), 7.72 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.2$ Гц), 7.90–7.98 м (4 $\text{H}_{\text{аром}}$), 9.12 с (1H, H^5), 10.23 с (1H, NH).

Знайдено, %: С 73.78; Н 4.49; N 11.55. $[\text{M}+1]^+$ 358. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{FN}_3\text{O}$. Вирахувано, %: С 73.94; Н 4.51; N 11.76. М 357.39.

N-Феніл-1-(4-хлорофеніл)-1*H*-піразол-4-карбоксамід (I є). Вихід 81 %, т.пл. 224—225 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=O), 3295 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.11 т (1 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.8$ Гц), 7.33–7.44 м (3 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.52 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.2$ Гц), 7.59 т (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.2$ Гц), 7.71 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.0$ Гц), 7.91 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.6$ Гц), 7.96 д (2 $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.6$ Гц).

Знайдено, %: С 70.88; Н 4.28; N 11.51. $[\text{M}+1]^+$ 374. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$. Вирахувано, %: С 70.68; Н 4.31; N 11.24. М 373.85.

N-Феніл-1-(1-бензофуран-2-іл)-1*H*-піразол-4-карбоксамід (I ж). Вихід 72 %, т.пл. 172—173 °С.

ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 3290 ($\text{N}-\text{H}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.14 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.6$ Гц), 7.27–7.78 м ($12\text{H}_{\text{аром}}$), 7.99 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.6$ Гц), 9.24 с (1H , H^5), 10.3 с (1H , NH).

Знайдено, %: С 75.74; Н 4.48; N 11.28. $[\text{M}+1]^+$ 380. $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$. Вирахувано, %: С 75.98; Н 4.52; N 11.07. М 379.42.

1-Заміщені 5-(3-арил-1-феніл-1H-піразол-4-іл)-1H-тетразоли (III а–ж). Суміш 0.003 моль амідів I а–ж та 0.67 г (0.0032 моль) п'ятихлористого фосфору в 10 мл толуолу кип'ятили при перемішуванні 2 год, охолоджували до кімнатної температури і насичували сірчистим газом. Розчинник випарювали у вакуумі, залишок розчиняли в 10 мл толуолу, добавляли 1 мл триметилселілазиду і кип'ятили 3 год. Реакційну суміш випарювали у вакуумі, до твердого залишку додавали 20 мл води, осад відфільтрували, сушили на повітрі та кристалізували з етанолу.

5-(1,3-Дифеніл-1H-піразол-4-іл)-1-метил-1H-тетразол (III а). Вихід 75 %, т.пл. 96–97 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.10 с (3H , CH_3), 7.24–7.63 м ($10\text{H}_{\text{аром}}$), 9.14 с (1H , H^5 піразол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 33.92 (CH_3), 103.85 (C^4), 120.17, 127.11, 127.75, 128.77, 129.53, 129.99, 130.65, 136.45 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 132.295 (C^5), 147.14 (C^5), 151.66 (C^3).

Знайдено, %: С 67.78; Н 4.64; N 27.52. $[\text{M}+1]^+$ 303. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_6$. Вирахувано, %: С 67.54; Н 4.67; N 27.80. М 302.34.

5-[1-Феніл-3-(4-фторофеніл)-1H-піразол-4-іл]-1-метил-1H-тетразол (III б). Вихід 84 %, т.пл. 159–160 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.06 с (3H , CH_3), 7.27–7.69 м ($7\text{H}_{\text{аром}}$), 7.99 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.2$ Гц), 9.18 с (1H , H^5 піразол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 34.37 (CH_3), 103.99 (C^4), 111.45 д ($^2J_{\text{C-F}}=22.3$ Гц), 118.96, 124.71, 127.94, 129.63, 129.88, 129.95, 138.79 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 131.22 (C^5), 148.62 (C^5), 150.06 (C^3), 162.40 д ($^1J_{\text{C-F}}=256.20$ Гц).

Знайдено, %: С 63.48; Н 3.98; N 26.50. $[\text{M}+1]^+$ 321. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{FN}_6$. Вирахувано, %: С 63.74; Н 4.09; N 26.24. М 320.33.

5-[1-Феніл-3-(4-хлорофеніл)-1H-піразол-4-іл]-1-метил-1H-тетразол (III в). Вихід 73 %, т.пл. 146–147 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.07 с (3H , CH_3), 7.44–7.87 м ($7\text{H}_{\text{аром}}$), 7.99 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.6$ Гц), 9.19 с (1H , H^5 піразол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 33.78 (CH_3), 104.05 (C^4), 119.43, 127.49, 127.87, 128.39, 129.64, 129.89, 130.70, 138.15 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 132.15 (C^5), 147.29 (C^5), 151.23 (C^3).

Знайдено, %: С 60.78; Н 3.82; N 24.67. $[\text{M}+1]^+$ 337. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_6$. Вирахувано, %: С 60.63; Н 3.89; N 24.95. М 336.79.

5-[3-(1-Бензофуран-2-іл)-1-феніл-1H-піразол-4-іл]-1-метил-1H-тетразол (III г). Вихід 78 %, т.пл. 178–179 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.14 с (3H , CH_3), 7.30–7.74 м ($8\text{H}_{\text{аром}}$), 8.03 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.0$ Гц), 9.26 с (1H , H^5 піразол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 34.46 (CH_3), 104.28 (C^4), 106.21, 111.14, 119.17, 121.68, 123.35, 125.32, 127.69, 127.86, 129.70, 138.63, 142.10, 147.58 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 131.51 (C^5), 148.08 (C^5), 154.03 (C^3).

Знайдено, %: С 66.38; Н 4.16; N 24.75. $[\text{M}+1]^+$ 343. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}$. Вирахувано, %: С 66.66; Н 4.12; N 24.55. М 342.36.

5-(1,3-Дифеніл-1H-піразол-4-іл)-1-феніл-1H-тетразол (III д). Вихід 73 %, т.пл. 128–129 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.22–7.60 м ($13\text{H}_{\text{аром}}$), 7.91 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.6$ Гц), 9.01 с (1H , H^5 піразол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 103.99 (C^4), 118.75, 124.66, 126.96, 127.33, 128.51, 128.54, 129.41, 129.65, 129.99, 130.97, 133.29, 138.65 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 131.57 (C^5), 148.38 (C^5), 150.87 (C^3).

Знайдено, %: С 72.78; Н 4.46; N 22.85. $[\text{M}+1]^+$ 365. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6$. Вирахувано, %: С 72.51; Н 4.43; N 23.06. М 364.41.

5-[1-Феніл-3-(4-фторофеніл)-1H-піразол-4-іл]-1-феніл-1H-тетразол (III е). Вихід 87 %, т.пл. 136–137 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.11–7.73 м ($12\text{H}_{\text{аром}}$), 7.96 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.0$ Гц), 9.00 с (1H , H^5 піразол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 103.99 (C^4), 115.48 д ($^2J_{\text{C-F}}=22.6$ Гц), 118.77, 124.71, 127.31, 129.22, 129.28, 129.40, 129.65, 130.06, 130.28, 138.66 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 131.60 (C^5), 148.21 (C^5), 149.93 (C^3), 162.20 д ($^1J_{\text{C-F}}=257.30$ Гц).

Знайдено, %: С 69.27; Н 4.01; N 21.69. $[\text{M}+1]^+$ 383. $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{FN}_6$. Вирахувано, %: С 69.10; Н 3.95; N 21.98. М 382.40.

5-[1-Феніл-3-(4-хлорофеніл)-1H-піразол-4-іл]-1-феніл-1H-тетразол (III є). Вихід 71 %, т.пл. 161–162 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.27–7.73 м ($12\text{H}_{\text{аром}}$), 7.90 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.0$ Гц), 8.98 с (1H , H^5 піразол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 104.03 (C^4), 118.82, 124.78, 128.12, 128.58, 128.63, 128.79, 129.41, 129.66, 129.82, 130.11, 133.29, 133.40 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 131.74 (C^5), 148.13 (C^5), 149.67 (C^3).

Знайдено, %: С 66.02; Н 3.82; N 21.21. $[\text{M}+1]^+$ 399. $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClN}_6$. Вирахувано, %: С 66.25; Н 3.79; N 21.07. М 398.86.

5-[3-(1-Бензофуран-2-іл)-1-феніл-1H-піразол-4-іл]-1-феніл-1H-тетразол (III ж). Вихід 82 %, т.пл. 148—149°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.09 с ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.23–7.64 м ($12\text{H}_{\text{аром}}$), 7.95 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 7.6$ Гц), 9.11 с (1H , H^5 піразол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 104.29 (C^4), 105.05, 111.12, 119.01, 121.50, 123.29, 124.33, 125.15, 127.58, 127.73, 129.40, 129.73, 129.95, 133.54, 138.46, 141.88, 153.90 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 132.04 (C^5), 142.18 (C^5), 147.64 (C^3).

Знайдено, %: С 71.49; Н 3.82; N 20.54. $[\text{M} + 1]^+$ 405. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}$. Вирахувано, %: С 71.28; Н 3.99; N 20.78. М 404.43.

РЕЗЮМЕ. Розробтан метод синтеза 1-метил-(феніл)-5-піразолілтетразолов, оснований на взаємодії піразол-4-карбоксимидоїлхлоридов с триметилсилазидом.

SUMMARY. The method of the synthesis of 1-methyl(phenyl)-5-pyrazolyltetrazoles based on interaction of pyrazol-4-carboximidoylchlorides with trimethylsilylazide has been developed.

Буковинський державний медичний університет, Чернівці
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

ЛІТЕРАТУРА

1. Wittenberger S.J. // Org. Prep. Proced. Int. -1994. -**26**, № 5. -P. 499—553.
2. Middlemiss D., Watson S.P. // Tetrahedron. -1950. -**46**. -P. 13049—13080.
3. Eur. Pat. 025310. C07 D/233/68. -Publ. 01.20.1988.
4. Duncia J.V., Piece M.E., Santella J.B. // J. Org. Chem. -1991. -**56**, № 7. -P. 2395—2400.
5. Wong P.C., Price W.A., Chin A.T. et.al // Hypertension. -1990. -**15**. -P. 459—466.
6. Singh H., Chaule A.S., Kapoor V.K. et.al. // Prod. Med. Chem. -1980. -**17**. -P. 151—183.
7. Pat. Ger. 2612155. C07 D/405/04. -Publ. 14.10.1976.
8. Akbas E., Berber I. // Eur. J. Med. Chem. -2005. -**40**. -P. 401—405.
9. Cecchi L., Melani F., Palazzino G. et al. // Farmaco. -1984. -**39**, № 11. -P. 953—962.
10. Butler R.N. Comprehensive Hetrocyclic Chemistry / Eds. A.R.Katritzki, C.W.Rees. -Oxford: Pergamon Press, 1984. -Vol. 5. -P. 791—838.
11. Смолий О.Б., Броварец В.С., Пироженко В.В., Драч Б.С. // Журн. общ. химии. -1988. -**58**, № 11. -С. 2192—3197.
12. Artomonova T.V., Zhivich A.V., Dubinskii M.Yu., Koldobskii G.I. // Synthesis. -1996. -№ 12. -P. 1428—1430.
13. Братенко М.К., Чорноус В.А., Вовк М.В. // Журн. орган. химии. -2001. -**37**. -С. 587—590.

Надійшла 03.09.2012

В.Д.Дяченко, Е.Н.Карпов

НОВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ 7,8-ДИАЛКИЛ-5-АМИНО-*N*,2-ДИАРИЛ-3-ОКСО-4-ЦИАНО-2-АЗАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТ-5-ЕН-6-КАРБОКСАМИДОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С ЦИАНОАЦЕТАНИЛИДАМИ

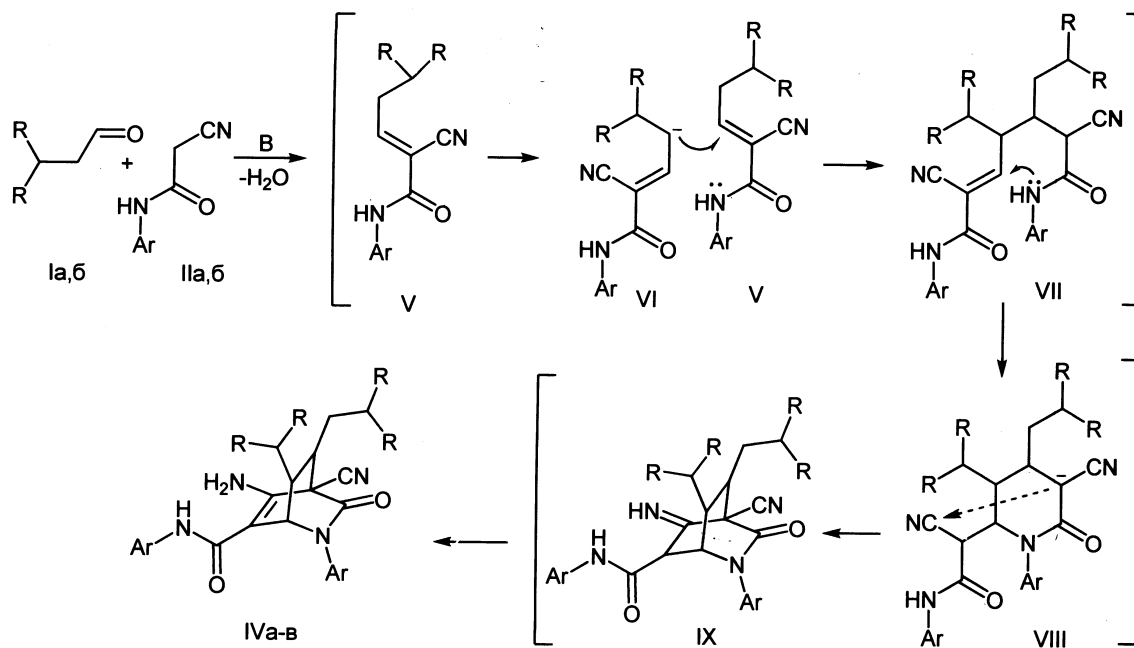
Конденсацией алифатических альдегидов, СН-кислот и вторичных аминов синтезированы 7,8-диалкил-5-амино-*N*,2-диарил-3-оксо-4-циано-2-азабисцикло[2.2.2]окт-5-ен-6-карбоксамиды, морфолиний 6-амино-3,5-дициано-4-этилпиридин-2-тиолат, 5-метил-6-(морфолин-4-ил)-3-циано-4-этилпиперидин-2-он и 2,2'-дисульфандиилбис(5-метил-4-этилникотинитрил).

Ранее [1] нами синтезирован 5-амино-8-изобутил-7-изопропил-6-тиокарбамоил-4-циано-2-азабисцикло[2.2.2]окт-5-ен-3-тион конденсацией изовалерианового альдегида с цианотиоацетамидом. В продолжение работ по химии алифатических альдегидов [2—5] в настоящем исследовании изучены конденсации пропионового I а и изомасляного I б альдегидов с цианоацетанилидами II а,б и циано(тио)ацетамидами III а,б в присутствии вторичных аминов — пиперидина или морфолина.

Установлено, что при взаимодействии алифатических альдегидов I а,б с цианоацетанили-

дами II а,б в абсолютном этаноле в присутствии эквимолярного количества пиперидина при 20 °С образуются 7,8-диалкил-5-амино-*N*,2-диарил-3-оксо-4-циано-2-азабисцикло[2.2.2]окт-5-ен-6-карбоксамиды IV а-в.

Схема реакции включает, по-видимому, возникновение алкенов V как результат конденсации Кневенагеля. Однако изолировать их в свободном виде и охарактеризовать не удалось вследствие их дальнейшей легкой трансформации. Отметим, что арилметилендицианоацетанилиды стабильны [6, 7]. Интермедиат V в основной среде образует карбанион VI, реагирующий



I а: R=H; I б: R=Me; II а: Ar=Ph; II б: Ar=2-NO₂C₆H₄; IV а: R=H, Ar=2-NO₂C₆H₄; IX б: R=H, Ar=Ph; IX в: R=Me, Ar=Ph.

© В.Д.Дяченко, Е.Н.Карпов, 2012

с алкеном V по Михаэлю и образующий соответствующий аддукт VII. Последний подвергается внутримолекулярной реакции аза-Михаэля, приводящей к формированию замещенного пиперидин-2-она VIII. Далее реализуется реакция Торпа-Циглера. Возникший таким путем имин IX стабилизируется в виде амина IV, изоструктурного полученному ранее 2-азабицикло[2.2.2]окт-5-ен-3-тиону [1].

В ИК-спектрах впервые полученных бициклов IV наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний NH- и NH₂-групп в области 3190—3454 см⁻¹, C=O групп при 1681—1710 см⁻¹, а также малоинтенсивная полоса поглощения цианогруппы при 2250 см⁻¹, что согласуется с литературными данными для изоструктурного аналога — 5-амино-8-изобутил-7-изопропил-6-тиокарбамоил-4-циано-2-азабицикло[2.2.2]окт-5-ен-3-тиона [1]. В случае соединения IV а полоса поглощения валентных колебаний цианогруппы отсутствует, что можно объяснить связью CN-группы с sp³-гибридизованным атомом углерода [8]. Спектры ЯМР ¹H соединений IV а–в содержат сигналы протонов алифатических заместителей в виде мультиплетов в области δ 0.8—2.6 м.д., характерный синглет C⁶H протона в области δ 4.67—5.36 м.д., а также сигналы ароматических протонов, NH- и NH₂-групп в соответствующих областях δ.

Введение в конденсацию с пропионовым альдегидом Ia цианотиоацетамида III а при эквимолярном соотношении реагентов в присутствии эквимолярного количества морфолина привело к образованию морфолиний 6-амино-3,5-дициано-4-этилпиперидин-2-тиолата X с выходом 21 %. В то же время использование в этой реакции двукратного избытка СН-кислоты III а существенно повысило выход конечного продукта до 66 %, что позволяет предположить следующую схему образования соли X (метод А). Первоначально реализуется конденсация Кневенегеля, результатом которой является алкен XI. В дальнейшем он реагирует по Михаэлю с СН-кислотой III а до аддукта XII. Последний трансформируется с элиминированием сероводорода и ароматизацией в соль X.

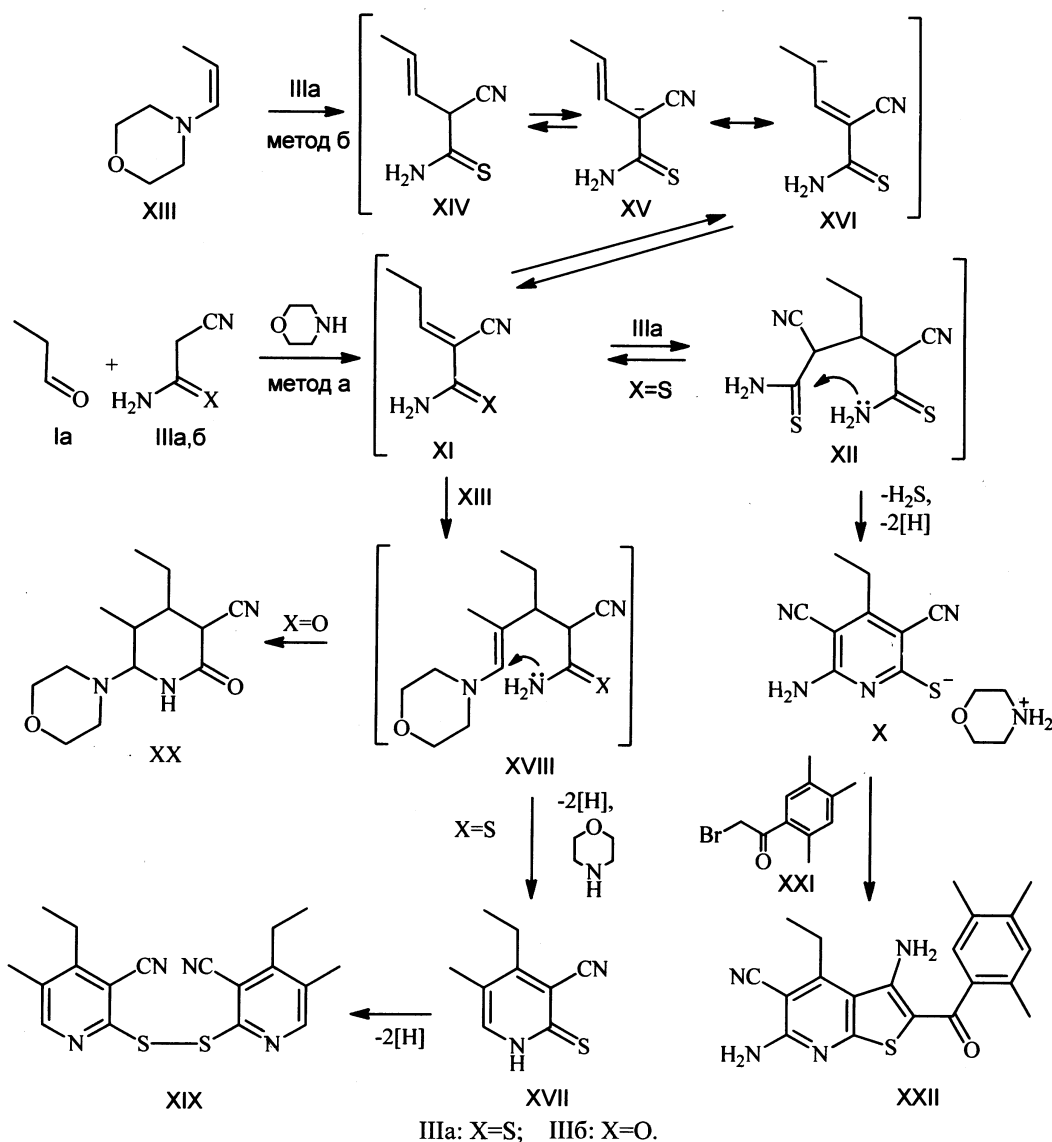
Замена в этой конденсации пропионового альдегида I а на его енамины XIII при соотношении реагентов 1:1 не повлияла на результат реакции — выделена соль X с выходом 24 % (ме-

тод Б). В то же время использование в этой реакции двукратного избытка цианотиоацетамида позволило увеличить выход соли X до 59 %. С учетом этих данных можно предположить, что в ходе реакции реализуется схема, при которой в енамине XIII происходит нуклеофильное винильное замещение морфолина цианотиоацетамидом III а с возникновением интермедиата XIV. Последний в результате прототропной таутомерии через карбанионы XV, XVI превращается в алкен XI, включающийся далее в схему образования соли X по методу А.

Вовлечение в конденсацию с пропионовым альдегидом I а и цианотиоацетамидом III а–в качестве С-нуклеофила енамина пропионового альдегида XIII привело к образованию 5-метил-2-тиоксо-4-этил-1,2-дигидропиперидин-3-карбонитрила XVII. По-видимому, возникший в ходе реакции алкен Кневенегеля XI алкилирует енамин XIII по Сторку [9], что приводит к интермедиату XVIII, претерпевающему внутримолекулярное переаминирование и дегидрирование в конечный продукт XVII. Последний нестабилен и при стоянии его спиртового раствора на воздухе происходит окисление до соответствующего 2,2'-дисульфандиилбис(4-этил-5-метилникотинонитрила) XIX.

Введение в конденсацию с пропионовым альдегидом I а и его енамином XIII цианоацетамида III б не привело к образованию кислородного аналога соединения XVII. При этом получен 5-метил-6-(морфолин-4-ил)-3-циано-4-этилпиперидин-2-он XX, синтезированный ранее из пропионового альдегида, цианоацетамида и морфолина [10]. Вероятно, на стадии интермедиата XVIII реализовалась реакция аза-Михаэля, приводящая к образованию достаточного стабильного замещенного пиперидона XX, который не элиминирует морфолин и не окисляется даже при пятичасовом кипячении его этанольного раствора на воздухе.

Строение синтезированных соединений X, XVII, XIX, XX подтверждено данными спектральных исследований (экспериментальная часть), а также алкилированием соли X 2,4,5-триметилфенацилбромидом XXI. Образование в ходе этой реакции замещенного тиено[2,3-*b*]пиперидина XXII, перспективного полупродукта в синтезе противоопухолевых препаратов [11—13], соответствует общим закономерностям химии 3-цианопи-



ридин-2-тиолатов [14].

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker AVANCE II-400 (400 МГц) в растворе $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт — ТМС. Хромато-масс-спектры записывали на приборе Chrommass GC/MS-Hewlett-Packard 9890/5972, колонка HP-5MS (XI, 70 эВ) (IV, X, XVII, XIX), спектры электронного удара получали на приборе MX-1321 (70 эВ) с прямым введением вещества в ионный источник (IV а,б). Температуры плавления измеряли на блоке Кофлера. ИК-спектры снимали в таблетках KBr на приборе FIR Spectrum One (Perkin-Elmer). Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соедине-

ний осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе ацетон—гексан, 3:5, проявители — пары иода и УФ-облучение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез 7,8-диалкил-5-амино-N,2-диарил-3-оксо-4-циано-2-азабицикло[2.2.2]-окт-5-ен-6-карбоксамидов (IV а-в). *Общая методика.* К перемешиваемой суспензии 5 ммоль цианоацетанилида (II) в 20 мл абсолютного этанола добавляли при комнатной температуре эквимольное количество пиперидина. Через 10 мин прибавляли 5 ммоль соответствующего альдегида (I) и через 10 мин отфильтровывали. Фильтрат оставляли при комнатной температуре на 3 сут, отфильтровывали

выпавший осадок, промывали холодным этанолом, гексаном.

5-Амино-7-метил-*N*,2-ди(2-нитрофенил)-3-оксо-4-циано-8-этил-2-азабицикло[2.2.2]окт-5-ен-6-карбоксамид (IV а). Выход 0.56 г (23 %), т.пл. 258—260 °С (EtOH). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3190—3444 (NH_2), 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1655 (δ NH_2). Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 1.10—1.22 (6H, м, 2CH_3), 1.72—1.81 (2H, м, CH_2), 2.11—2.21 (1H, м, CH), 2.57—2.75 (1H, м, CH), 4.67 (1H, с, C^6H), 7.19 (2H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 7.6$), 7.22—7.40 (2H, ш.с, NH_2), 7.49 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 7.5$), 7.62—7.74 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.97 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 8.0$), 8.25 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 8.5$), 8.91 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 8.7$), 10.71 (1H, ш.с, NH). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): 490 (6.38) [M^+], 421 (16.52), 374 (22.55), 297 (37.80), 159 (100), 133 (81.80), 90 (17.44).

Найдено, %: C 58.71; H 4.47; N 17.11. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6$. Вычислено, %: C 58.77; H 4.52; N 17.13.

5-Амино-7-метил-3-оксо-*N*,2-дифенил-4-циано-8-этил-2-азабицикло[2.2.2]окт-5-ен-6-карбоксамид (IV б). Выход 0.44 г (22 %), т.пл. 240—242 °С (MeOH). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3431, 3343, 3260, (NH_2), 2243 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1681 ($\text{C}=\text{O}$), 1629 (δ NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.00 (3H, т, CH_3 , $J = 7.2$), 1.04—1.11 (1H, м, CH_2), 1.15 (3H, д, CH_3 , $J = 6.4$), 1.76—1.92 (2H, м, 2CH), 1.96 (1H, д, CH_2 , $J = 12.0$), 5.34 (1H, д, C^6H , $J = 8.0$), 7.04 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 7.2$), 7.20—7.71 (11H, м, $9\text{H}_{\text{аром}}$ и NH_2), 9.17 (1H, ш.с, NH). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): 400 (6.35) [M^+], 330 (11.28), 281 (35.92), 252 (54.43), 159 (37.31), 133 (92.21), 93 (100) [PhNH_2^+], 77 (25.77) [Ph^+].

Найдено, %: C 71.94; H 6.00; N 13.92. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 71.98; H 6.04; N 13.99.

5-Амино-8-изобутил-3-оксо-7-изопропил-*N*,2-дифенил-4-циано-2-азабицикло[2.2.2]окт-5-ен-6-карбоксамид (IV в). Выход 0.59 г (26 %), т.пл. 243—245 °С (EtOH). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3426, 3358, 3289 (NH_2), 2257 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1688 ($\text{C}=\text{O}$), 1646 (δ NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.77 (3H, д, CH_3 , $J = 6.1$), 0.94 (3H, д, CH_3 , $J = 5.9$), 0.96—1.19 (6H, м, 2CH_3), 1.23—1.72 (4H, м, 2CH , CH_2), 1.87—2.12 (1H, м, CH), 2.35—2.42 (1H, м, CH), 5.38 (1H, с, C^6H), 7.09 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 7.1$), 7.19—7.40 (5H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.47 (2H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 7.2$), 7.60 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 7.5$), 7.74 (2H, ш.с, NH_2), 9.32 (1H, ш.с, NH). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): 457.2 (100) [$\text{M}+1^+$], 458.2 (21) [$\text{M}+2^+$].

Найдено, %: C 73.69; H 7.10; N 12.30. $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4$

N_4O_2 . Вычислено, %: C 73.66; H 7.06; N 12.27.

Морфолиний 6-амино-3,5-дициано-4-этилпиридин-2-тиолат (X). Метод А. К перемешиваемой суспензии 1 г (10 ммоль) циантиоацетамида (III а) в 15 мл этанола при 20 °С прибавляли 0.87 мл (10 ммоль) морфолина и 0.36 мл (5 ммоль) пропионового альдегида I а, перемешивали 15 мин до наступления гомогенной фазы раствора и оставляли на 3 сут в закрытом стакане. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали метанолом и ацетоном. Выход 0.96 г (66 %), т.пл. 308—310 °С (разл.). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3435, 3336, 3234 (NH_2), 2212 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1638 (δ NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.13 (3H, т, CH_3 , $J = 7.4$), 2.52 (2H, к, CH_2 , $J = 7.4$), 3.08 (4H, т, CH_2NCH_2 , $J = 4.5$), 3.73 (4H, т, CH_2OCH_2 , $J = 4.5$), 6.66—7.33 (4H, ш.с, 2NH_2). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): 203.2 (100) [M^+] аниона; 205.2 (17) [$\text{M}+2^+$] аниона

Найдено, %: C 53.63; H 5.93; N 24.11. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_5$. Вычислено, %: C 53.59; H 5.88; N 24.04.

Метод Б. Смесь 1 г (10 ммоль) циантиоацетамида III а и 0.64 г (5 ммоль) енамина XIII в 15 мл абсолютного этанола при 20 °С перемешивали 20 мин и оставляли в закрытом стакане на 3 сут. Образовавшиеся желтые кристаллы отделяли, промывали метанолом и ацетоном. Получали 0.86 г (59 %) соли X, идентичной по температуре плавления и данным хроматографии синтезированной по методу А.

5-Метил-2-тиоксо-4-этил-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрил (XVII). К перемешиваемой суспензии 1 г (10 ммоль) циантиоацетамида III а и 0.73 мл (10 ммоль) пропионового альдегида I а в 10 мл абсолютного этанола прибавляли 0.87 мл (10 ммоль) морфолина, перемешивали 5 мин и прибавляли 1.27 г (10 ммоль) енамина XIII, после чего реакцию смесь оставляли при 20 °С в закрытом стакане на 48 ч, фильтровали через складчатый фильтр, фильтрат испаряли и получали желтые кристаллы в виде призм. Выход 0.6 г (34 %), т.пл. 198—200 °С (EtOH). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3313 (NH), 2207 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1155 ($\text{C}=\text{S}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.20 (3H, т, CH_3 , $J = 7.6$), 2.14 (3H, с, CH_3), 2.73 (2H, к, CH_2 , $J = 7.6$), 7.68 (1H, с, C^6H). Сигнал протона NH не проявляется, по-видимому, вследствие быстрого дейтерообмена. Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): 179.2 (100) [$\text{M}+1^+$]; 180.2 (12) [$\text{M}+2^+$].

Найдено, %: C 60.68; H 5.69; N 15.77. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4$

N₂S. Вычислено, %: C 60.64; H 5.65; N 15.72.

2,2'-Дисульфандиилбис(5-метил-4-этилникотинитрил) (XIX). Раствор 1.78 г (10 ммоль) пиридинтиона XVII в 20 мл этанола оставляли на воздухе на 4 сут. Образовавшиеся желтые кристаллы отфильтровывали, промывали метанолом и гексаном. Выход 0.43 г (26 %), т.пл. 165—167 °C (EtOH). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 2222 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.18 (6H, т, 2CH₃, J = 7.0), 2.30 (6H, с, 2CH₃), 2.76–2.86 (4H, к, 2CH₂, J = 7.0), 8.48 (2H, с, 2C⁶H). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$, %): 355.0 (100) [M+1⁺]; 356.0 (14) [M+2⁺].

Найдено, %: C 60.87; H 5.18; N 15.72. C₁₈H₁₈N₄S₂. Вычислено, %: C 60.99; H 5.12; N 15.80.

5-Метил-6-(морфолин-4-ил)-3-циано-4-этилпиридин-2-он (XX) получали аналогично соединению XVII при соответствующем использовании 0.84 г (10 ммоль) цианоацетамида III б. Выход 2.19 г (87 %), т.пл. 178–180 °C (EtOH) (лит. [10] 179–180 °C). Спектральные характеристики соединения XX совпадают с опубликованными [10].

3,6-Диамино-2-(2,4,5-триметилбензоил)-4-этилтиено[2,3-*b*]пиридин-5-карбонитрил (XXII). К раствору 2.91 г (10 ммоль) соли X в 15 мл ДМФА при перемешивании прибавляли 2.41 г (10 ммоль) 2,4,5-триметилфенацилбромида XXI, перемешивали 2 ч и прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10 %-го водного раствора КОН, перемешивали 4 ч и разбавляли равным объемом воды. Осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и гексаном. Выход 2.69 г (74 %), т.пл. 231–233 °C (AcOH). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3415, 3338, 3222 (NH₂), 2215 (C≡N), 1713 (C=O), 1646 (δ NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.31 (3H, т, CH₃, J = 7.14), 2.15 (3H, с, CH₃), 2.19 (3H, с, CH₃), 2.23 (3H, с, CH₃), 3.15 (2H, к, CH₂, J = 7.14), 7.01 (1H, с, H_{аром}), 7.06 (1H, с, H_{аром}), 7.28 (2H, ш.с, 3-NH₂), 8.02 (2H, ш.с, 6-NH₂).

Найдено, %: C 65.82; H 5.44; N 15.19. C₂₀H₂₀N₄OS. Вычислено, %: C 65.91; H 5.53; N 15.37.

РЕЗЮМЕ. Конденсацією аліфатичних альдегідів, СН-кислот та вторинних амінів синтезовані 7,8-діалкіл-5-аміно-*N*,2-діарил-3-оксо-4-ціано-2-азабіцикло[2.2.2]окт-5-ен-6-карбоксаміди, морфоліній 6-аміно-3,5-диціано-4-етилпіридин-2-тіолат, 5-метил-6-(морфолін-4-іл)-3-ціано-4-етилпіридин-2-он та 2,2'-дисульфандиїлбис(5-метил-4-етилнікотинітрил).

SUMMARY. The 7,8-dialkyl-5-amino-*N*,2-diaryl-3-oxo-4-cyano-2-azabicyclo[2.2.2]oct-5-ene-6-carboxamides, morfolinium 6-amino-3,5-dicyano-4-ethylpyridine-2-thiolate, 5-methyl-6-(morpholine-4-yl)-3-cyano-4-ethylpyridine-2-one and 2,2'-disulfanediybis(5-methyl-4-ethylnicotinonitrile) were synthesized by the condensation of aliphatic aldehydes with CH-acids and secondary amines.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дяченко В.Д., Русанов Э.Б. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -№ 5. -С. 745—750.
2. Дяченко В.Д., Карпов Е.Н. // Журн. орган. химии. -2010. -**46**, вып. 12. -С. 1749—1765.
3. Дяченко В.Д., Карпов Е.Н. // Там же. -2011. -**47**, вып. 1. -С. 7—34.
4. Дяченко В.Д., Карпов Е.Н., Дьяконенко В.В., Шишкин О.В. // Журн. общ. химии. -2010. -**80**, вып. 10. -С. 1723—1727.
5. Дяченко В.Д., Чернега А.Н. // Там же. -2005. -**75**, вып. 6. -С. 1007—1016.
6. Ziegler E., Wimmer Th. // Monatsh. Chem. -1965. -**96**, № 3–4. -Р. 1052—1060.
7. Khalifa M.A.E., Tammam G.H., Elnany A.A.A. // Arch. Pharm. -1983. -**316**, № 10. -Р. 822—826.
8. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. -М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. -С. 281.
9. Stork G., Brizzolara A., Landesman H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1963. -**85**, № 2. -Р. 207—222.
10. Дяченко В.Д., Чернега А.Н. // Химия гетероцикл. соединений. - 2005. -№ 7. -С. 1053—1059.
11. Пат. 6329388, США, МПК7 А 61 К 31/435, С 07 D 495/04. -Опубл. 11.12.01.
12. Пат. 6964956, США, МПК7 А 61 К 31/4365, А 61 К 31/551. -Опубл. 15.11.05.
13. Заявка 1683799, ЕПВ, МПК7 С 07 D 495/04, А 61 К 31/4365. -Опубл. 26.07.06.
14. Litvinov V.P., Rodinovskaya L.A., Sharanin Yu.A. et al. // Sulfur Reports. -1992. -**13**, № 1. -Р. 1—155.

УДК 541.64:547.564.4

О.А.Ніколаєва, Л.О.Вретік, В.В.Загній, В.Г.Сиром'ятніков

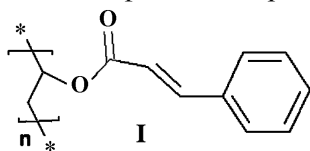
ЦИННАМОЇЛВМІСНІ ПОЛІМЕРИ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, СУЧАСНІ НАПРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ

Огляд наукової літератури в галузі хімії циннамоїлвмісних полімерів присвячено методам їх синтезу; можливостям варіювання структури у відповідності до конкретних практичних задач та промислово значущим напрямкам використання, обумовленим особливостями фотохімічних властивостей циннамоїльного фрагменту.

Вступ. Полімери з подвійним зв'язком, су-
пряженим з карбонільною групою у головному
чи бічному ланцюзі, піддаються зшиванню при
УФ-опроміненні та можуть застосовуватись як не-
гативні фоторезисти. Маючи високу фоточут-
ливість, здатність утворювати плівки, гарну роз-
чинність перед опроміненням, стійкість до дії
розчинників, пластмас та агресивних агентів і
хорошу термостабільність після зшивання, во-
ни є дуже важливими у промисловому вироб-
ництві фоторезистів.

Такі полімери з фотоактивними групами,
як циннаматні похідні полі(акрилатів), полі(ві-
нілового спирту), полі(2-гідроксіетилметакри-
лату) та багато інших систем були запропоно-
вані як негативні фоторезисти. Більшість з них
одержані прищепленням фотоактивних груп до
полімерного ланцюга або хімічною модифікаці-
єю інших відомих фоточутливих полімерів. На-
впаки, синтез кополімерів, що мають відомий
склад, з фотоактивних мономерів і різних моно-
мерів промислового застосування є привабли-
вим та економічно вигідним шляхом отриман-
ня макромолекул з добре визначеною структу-
рою для практичного використання.

**I. Методи одержання фоточутливих цинна-
моїлвмісних полімерів.** Полівінілциннамат (I) був
першим синтетичним фотополімером:



Він зіграв видатну роль у виробництві фо-
торезистів з часу свого синтезу у 1951 р. [1]. Особ-

ливість синтезу цього полімеру та його анало-
гів полягає у введенні світлочутливих груп шля-
хом заміщення атомів водню у гідроксильних гру-
пах полівінілового спирту (ПВС) відповідними
хлорангідридами коричної кислоти. Але таким
чином практично неможливо замінити 100 %
атомів водню [2]. Тим не менше описано методи
синтезу цілої низки світлочутливих естерів ПВС
— полівінілциннамату та його похідних — ціа-
но-, хлор-, арил-, карбокси, азидовмісних та по-
дібних світлочутливих полімерів; полівінілцин-
наміденацетату та естерів ПВС з іншими ненаси-
ченими кислотами [3].

У подальшому було розроблено методи син-
тезу циннамоїлвмісних полімерів як шляхом по-
ліконденсації та полімераналогічних перетво-
рень, так і гомо- або кополімеризацією відпові-
дних мономерів. Відома велика кількість різ-
номанітних методик, що дозволяють синтезува-
ти циннамоїлвмісні мономери майже будь-якої
складності.

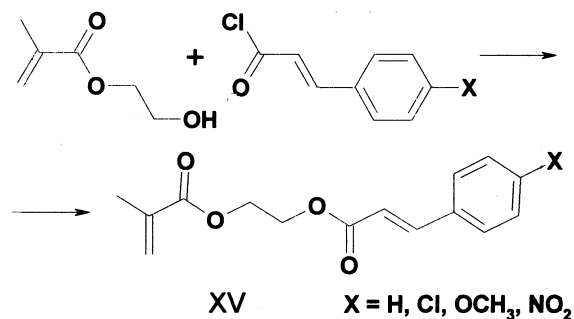
Мономери. Вініл-транс-циннамат (II, рис. 1)
— мономер, що мав би дати полівінілциннамат
із 100 % вмістом фотоактивних груп, був син-
тезований у 1960 році [4] класичним для синтезу
вінілових естерів методом трансвінілювання ко-
ричної кислоти вінілацетатом. А у 1969 році син-
тезовано та проведено спроби полімеризації за
різними механізмами *n*-вінілфенілциннамату (III)
[5]. Такий мономер одержано з високим вихо-
дом (83 % мас.) конденсацією *n*-гідроксистиро-
лу та хлорангідриду коричної кислоти в піридині.

У 1982 році опубліковано роботу [6] з опи-
сом двостадійного синтезу циннамоїламінофе-
ніл(мет)акрилатів загальної формули (IV) послі-

Рис. 1. Мономери, використані для синтезу полімерів із циннамоїлвмісними бічними групами.

довним ацилюванням *n*-амінофенолу хлорангідридами коричної та (мет)акрилової кислот. Циннамоїлвмісні похідні алкіл α -(гідроксиметил)акрилатів загальної формули (V) описані у роботі [7]. У реакцію із застосуванням міжфазного каталізу (phase transfer catalysis) вводилися α -(хлорометил)акрилат, трет-бутил- α -(бромометил)акрилат чи ізоборніл- α -(бромометил)акрилат та натрієва сіль коричної кислоти. Починаючи з 1991 року [8], у зв'язку з появою інтересу до полімерів з бічними мезогенними групами та вивчення їх взаємодії з рідкими кристалами (РК), активно синтезуються мономери (мет)акрилоїльного ряду будови типу VI з різною довжиною аліфатичного “спейсера” — різної кількості — CH_2 -ланок [9—19], розташованих між полімеризаційноздатною (мет)акрилоїльною та фотоакти-

вною циннамоїльною групами. В роботі [14] описано простий синтез вінілциннаматних мономерів (XV), що проводився шляхом взаємодії гідроксиетилакрилата із заміщеними циннамоїлхлоридами з електронодонорними або електроноакцепторними функціональними групами, такими, як хлор-, метокси-, нітрогрупи:



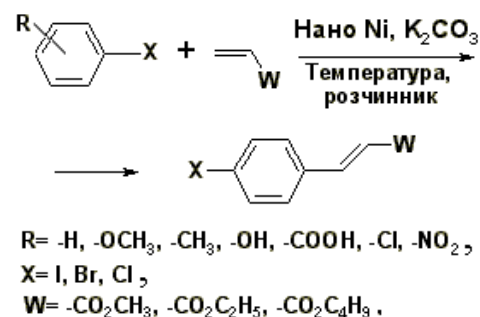
Ускладнення структури мезогенного фрагменту приводить відповідно і до значного ускладнення синтезу. Так, циннамоїлвмісні мономері з біс-толановим фрагментом одержували у 6 стадій [19].

В останнє десятиріччя дизайн нових циннамоїлвмісних мономерів визначався або потребою у синтезі водорозчинних циннамоїлвмісних мономерів [20, 21], або пошуком можливості введення інших функціональних груп, придатних для створення полімерного ланцюга [22—24]. (4-Вінілбензил)циннамат (VII) [20] синтезовано у три стадії, що включали 2 стадії синтезу 4-вінілбензилового спирту з 4-вінілбензилхлориду та подальшу конденсацію одержаного спирту з циннамоїлхлоридом, з метою одержання водорозчинних полімерів, здатних до фотозшивання. 4-Акрилоїлоксикоричну кислоту (6-піридиній-бромід-N-ил-ундециловий естер) (VIII) синтезували, виходячи з *n*-оксисензальдегіду, у 6 стадій. Відповідний полімер дав можливість формувати ультратонкі фоточутливі поліелектролітні полімерні шари [21]. Мономери з ітаконімідними полімеризаційноздатними групами (IX), запропоновані у роботі [22], можна вводити в реакцію радикальної полімеризації, одержуючи фоточутливі полімерні шари із підвищеною термостабільністю. Мономери з оксетановими групами (X) можна перетворити на полімер, застосовуючи каталізatori катіонної полімеризації [23], а гомополіконденсацією сполуки XI можна синтезувати полімери з полі-ε-капролактоновим основним ланцюгом [24].

В окрему групу слід виділити сполуки XII—XIV, які використовуються як УФ-абсорбери або речовини з цікавими нелінійно-оптичними властивостями вже протягом тридцяти років. Полімеризаційноздатна вінільна або (мет)акрилоїльна група в їх структуру вводиться з метою фіксації цих речовин у полімерному середовищі. Японські вчені у роботі [25] етиловий естер 4-етил-α-ціано-β-фенілкоричної кислоти, одержаний взаємодією 4-етилбензофенону з етилціаноацетатом у присутності оцтової кислоти, дією N-бромсукциніміду переводять у 4-(1-брометильне) похідне, яке далі дегідробромують, одержуючи наступне 4-вінільне похідне (XII). Пізніше одержано також і метакрилоїльні аналоги [26, 27].

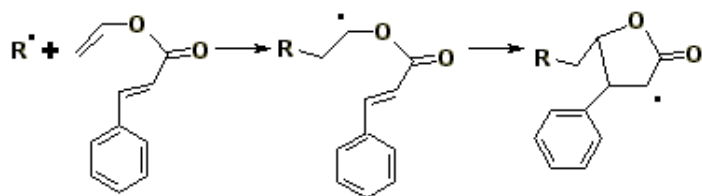
Через суттєве промислове значення цинна-

моїлвмісних полімерів, їх швидку індустріалізацію і комерціалізацію певного значення набуває пошук нових підходів щодо синтезу саме циннамоїльного фрагменту та вивчення можливостей зменшення вартості такого процесу. Широко застосовуваним методом синтезу похідних коричної кислоти є реакція вінілування ароматичних сполук, що має назву реакція Гека (Heck), яку проводять за участю комплексного, зазвичай, паладієвого, каталізатора [28]. Активно розробляються методи гетерогенного каталізу з використанням Ni [29, 30], Co [31, 32] та Cu [33, 34] каталізаторів. Останніми роками особлива увага приділяється заміні органічних розчинників водою або йонними рідинами та виключенню фосфінових лігандів з цього процесу [35—38]. Одним з напрямків, що активно розвивається, є проведення реакції Гека на наночастинках паладію [39] або нікелю [35]:



Нещодавно запропонований новий метод одержання естерів коричної кислоти безпосередньо виходячи з метоксильованих фенілпропенів одночасним їх алільним окисненням та естерифікацією [40].

Гомополімеризація. Одним з найбільш простих та широко застосовуваних методів синтезу полімерів є гомополімеризація, яка дозволяє одержувати високомолекулярні сполуки з максимальним вмістом функціональних, наприклад фоточутливих, груп. Свого часу спроба провести радикальну гомополімеризацію вініл-*транс*-циннамату (II) [4] привела до одержання полімеру, що суттєво відрізнявся від полівінілциннамату (ПВЦ), синтезованого через естерифікацію ПВС циннамоїлхлоридом. Методом ІЧ-спектроскопії в роботі було доведено, що одержаний полімер містить γ-лактонові кільця, які утворилися в результаті циклополімеризації вініл-*транс*-циннамату:



У роботі [41] було детально досліджено циклополімеризацію вініл-транс-циннамату у бензолі та діоксані (температура 70 °С, ініціатор АІБН) і запропоновано механізм процесу. Визначивши ступінь залишкової ненасиченості в одержуваних полімерах, автори оцінили співвідношення констант швидкості циклізації та швидкості росту вінільної полімеризації як 13. Ступінь циклізації в одержаному ПВЦ перевищувала ступінь циклізації в полімері, отриманому циклополімеризацією акрилового ангідриду при однакових значеннях концентрацій мономерів. Знайдено, що при малих концентраціях мономеру (0.26—2.94 моль/л) полімеризація має перший порядок щодо концентрації мономеру та 0.5 щодо концентрації ініціатора. При збільшенні концентрації мономеру до 3 моль/л та вище реакція проходить зі швидкістю, що не залежить від концентрації мономеру та має перший порядок відносно ініціатора. Молекулярна маса одержуваних полімерів швидко збільшується із зростанням ступеня конверсії; при полімеризації у бензолі ($t=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[M]=1.97\text{ моль/л}$, $[AIBN]=1.88\cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$) була досягнута максимальна маса 342000 при ступені конверсії 22 %, після чого спостерігалось гелеутворення. Таким чином, радикальною полімеризацією вініл-транс-циннамату не вдається синтезувати цікавий з практичної точки зору фотополімер ПВЦ. За механізмом циклополімеризації реагують також аліл- α -метилциннамат [42] та циннамілметакрилат [43].

Лінійний фотополімер з бічними циннамілними фрагментами вдалося синтезувати у 1969 році [5] катіонною полімеризацією мономера III в метиленхлориді під дією етерату трифтористого бору. Полімеризація відбувається лише за участі вінільного подвійного зв'язку, максимально досягнута конверсія мономеру становила 97 % мас. Радикальна полімеризація n -вінілфенілциннамату в тетрагідрофурані (33.3 % мас.) у присутності АІБН приводить до утворення розчинного полімерного продукту лише

при ступенях конверсії, нижчих за 40 % мас., при більших ступенях конверсії утворюється нерозчинний зшитий полімер. В американському патенті [44] описано синтез і властивості полімерів на основі естерів коричної кислоти. Полімери одержують іонною або радикальною полімеризацією відповідних мономерів, наприклад циннамілоксиметилстиролу.

Циннаміоламінофеніл(мет)акрилати загальної формули (IV) радикально полімеризуються з меншою швидкістю [6], ніж ди(мет)акрильні похідні ізомерних амінофенолів, хоча й дають розчинні полімери з бічними циннамілними фрагментами. Обрив ланцюга відбувається при низьких конверсіях, що автори пояснюють здатністю циннамільного подвійного зв'язку бути "пасткою" для вільних радикалів. До цього висновку приводить порівняння інфрачервоних спектрів мономеру і полімеру, а також дані, одержані у роботах [45, 46].

Радикальну полімеризацію мономерів V проводили в масі та в розчині при температурі 70—80 °С, використовуючи як ініціатор АІБН [7]. При цьому відбувалася циклополімеризація, яка приводила до утворення розчинних циклополімерів з невеликими молекулярними масами: для етилового естеру $M_n=13650$ та $M_w=36540$; для етилового естеру $M_n=47700$ та $M_w=86900$; для трет-бутилового естеру $M_n=3500$ та $M_w=4650$ для ізоборнілового естеру. Здатність до полімеризації у зазначених мономерів зменшується із збільшенням об'єму замісника в естерному фрагменті. Спектрально розрахований вміст циклічних угруповань у полімерах коливається від 30 до 93 % мас. та залежить від концентрації мономеру у полімеризаційному розчині. У статті [47] описано синтез полі-2-вінілоксиетилциннаматів, які містять замісники H, *ізо*-Pr, OMe, CN, NO₂ у пара-положенні бензольного ядра циннамільної групи.

У 90-х роках XX сторіччя сполуки (мет)акрилоїльного ряду [8—19] (VI) з різною довжиною аліфатичного "спейсера" стали найкращими мономерами, що давали можливість синтезувати циннамілвмісні полімери радикальною полімеризацією. М.Дж. Віткомб (M.J. Whitcombe) із співробітниками опублікував у 1991–1992 рр. систематичні роботи, де описано радикальний синтез полімерів з циннамілвмісними мезоген-

ними бічними групами з довжиною “спейсера” у 2—6 [8] та 6—13 [9] метиленових ланок. Полімери із довгими “спейсерами” одержано з доволі вузьким ступенем полідисперсності (1.2—1.7) та діапазоном молекулярних мас $M_n = 47000$ —460000 та $M_w = 68000$ —1930000. Мономери із кількістю метиленових ланок більше 6, але які мають об’ємний мезогенний фрагмент, такий, як циннамоїлоксифенільна група, полімеризуються повільно [10]. Одержано полімери відносно низької молекулярної маси та з великим ступенем полідисперсності ($M_n = 22000$ —65000, $M_w/M_n = 2.2$ —3.1). Радикальною полімеризацією метил-(*E*)-2-(метакрилоїлокси)-, метил(*E*)-3-(метакрилоїлокси)- та метил(*E*)-4-(метакрилоїлокси)-4-метоксициннаматів у розчині бензолу одержано полімери з $M_w = 51000$ —59000, $M_w/M_n = 3.2$ —3.3 [18]. У статті [48] представлено фотореакційні полімери, що містять бічні хлороциннамоїльні групи, безпосередньо зв’язані з основним полімерним ланцюгом. Гомополімер було синтезовано радикальною полімеризацією акрилового мономеру 4-акрилоїлоксифеніл-3'-хлорстиролкетону у розчині метилетилкетону. Полімер мав невелику молекулярну масу $M_n = 22900$, $M_w = 37800$ та ступінь полідисперсності 1.65.

4-(Вінілбензил)циннамат VII [20] виявився вкрай реактивним навіть у відсутності ініціаторів, що приводило до його швидкої полімеризації при зберіганні при кімнатній температурі. Мономер VII легко полімеризується у хлороформі при 65 °С у присутності АІБН [21], утворюючи водорозчинний полімер. Полімеризація N-[4-(циннамоїлоксигексоксикарбоніл)феніл]ітаконіміду [22] за 48 год у розчині ДМФА (65 °С, АІБН) проходить із конверсією мономеру 40 % мас.

Полімеризацію сполук XII—XIV [25—27] легко здійснити за радикальним механізмом у розчині. 4-Вініл- α -ціано- β -фенілциннамат XII полімеризували в присутності АІБН у бензолі при 60 °С [25], одержуючи через 5 діб гомополімер з виходом 43 % мас. Гомополімеризація мономеру XIII у хлороформі при 65 °С у присутності АІБН протягом 8 год приводить до конверсії мономеру 92 % мас. та утворення доволі низькомолекулярного продукту ($M_n = 6200$, $M_w = 9600$), добре розчинного у бутаноні, тетрагідрофурані, хлористому метилені, хлороформі, бензолі, толуолі, діоксані та диметилформаміді [26]. Мономер XIV, цікавий своїми нелінійно-оптичними

властивостями, гомолімеризується у присутності АІБН у бензолі, хлорбензолі та диметилформаміді [27]. Авторами роботи [49] досліджено полімеризацію *n*-(ω -гідроксіалкіл)тіо- α -ціаноциннаматів (де алкіл — $(CH_2)_2$, $(CH_2)_6$, транс- і цис-транс- $CH_2C_6H_{10}CH_2$) під дією $Bu_3SnOCOMe$ при підвищеній температурі з виходом полімерів до 97—100 % мас.

Катіонну полімеризацію 4-{3-метил-3-[(6-бромогексокси)метил]-оксетан}-4'-(6-циннамоїлгексокси)біфенілу X проводили при 50 °С у присутності етерату трифтористого бору у сухому ДМФА [23]. Після 24 год реакції конверсія мономеру становила 80 % мас., одержаний полімер мав доволі вузький молекулярно-масовий розподіл при ступені полімеризації 1.17 та $M_n = 22140$, $M_w = 259800$.

Кополімеризація використовується для створення полімерних матеріалів з характеристиками, яких можна досягти лише поєднанням властивостей різних мономерів та у випадках, коли мономер не гомополімеризується, або утворювані гомополімерні продукти не відповідають конкретним технологічним вимогам.

У літературі наявна велика кількість робіт, присвячених радикальній кополімеризації циннамоїлвмісних мономерів, які зазвичай мають вінільну або (мет)акрилоїлну полімеризаційно-здатну групу. У вісімдесятих роках минулого сторіччя проведено кополімеризацію вінілциннамату (ВЦ) з вінілацетатом (ВА) у бензолі при 60 °С, з використанням в якості ініціатора пероксиду бензоїлу. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено зміни на різних стадіях реакції, показано, що відбувається кополімеризація та циклокополімеризація ВЦ. Знайдено константи кополімеризації мономерів: $r_{ВЦ} = 1.401 \pm 0.21$, $r_{ВА} = 0.043 \pm 0.006$ [50]. Більш достовірними виглядають дані ранньої роботи [41]. Авторами зроблено висновки про утворення псевдоциклічного бензильного радикалу перед приєднанням до другого мономера.

Розраховано константи кополімеризації r_1 , r_2 та r_3 (r_3 — співвідношення констант швидкостей приєднання мономерів M_1 та M_2 до циклізованого радикалу) для пар мономерів вінілциннамат (ВЦ) (M_1) — вінілацетат (ВА) ($r_3 = 1.2 \pm 0.1$ та $r_2 = 0.04$); ВЦ (M_1) — вінілпіролідон ($r_3 = 1.15$ —1.30 та $r_1 = 0.01$); ВЦ (M_1) — метакрилонітріл ($r_3 = 0.15$ та $r_2 = 4$); ВЦ (M_1) — стирол ($r_1 =$

$=0.25 \pm 0.1$ та $r_2 = 1.25 \pm 0.1$) [41]. Константи кополімеризації розраховано для пар мономерів 4-циннамоїламінофенілметакрилат (M_1) та стирол (M_2): $r_1 = 0.62$, $r_2 = 0.31$, $1/r_1 = 1.61$ [6]. (4-(Вінілбензил)циннамат VII, що швидко полімеризується при зберіганні за кімнатної температури, вдається контролювано кополімеризувати в ізопропанолі з хлоридом 4-(вінілбензил)триетиламмонію, одержуючи водорозчинні кополімери [20]. В американському патенті описано синтез і властивості полімерів, що одержували кополімеризацією відповідних мономерів, наприклад циннамоїлоксиметилстиролу зі стиролом, хлорметил-, оксиметил-, α -метилстиролом, акриловою кислотою та її естерами, акриламідом, метакриловою кислотою та її естерами, метакриламідом, малеїновим ангідридом, вінілацетатом тощо [44]. Радикальною кополімеризацією акрилового мономера 4-акрилоїлоксибеніл-3'-хлоростирилкетону з гліцидилметакрилатом синтезовано нові фотореакційні кополімери, що містять бокові хлороциннамоїльні групи [48].

Опубліковано велику кількість робіт, присвячених дослідженню кополімерів з бічними рідкокристалічними групами, здатними до фотозшивання. Описано радикальну кополімеризацію 6-(4'-циннамоїлбіфенілокси)гексилметакрилату з метилметакрилатом [51]; фотореактивний мономер 6-[(4'-(2''-циннамоїлетокси)біфеніл-4-ил)окси]гексилметакрилат з фотонеактивним 6-((4'-ціанобіфеніл-4-ил)окси)гексил метакрилатом [52]. Кополімери з M_w від 93000 до 160000 та температурою склування від 42 до 47 °C [52], що містили більше як 36 % мас. ланок із ціанобіфенільними мезогенними групами, виявили здатність до утворення смектичної мезофази. Кополімери фотоактивного мономера 6-[(4'-(2''-циннамоїлетокси)біфеніл-4-ил)окси]гексилметакрилату з іншим, фотонеактивним, мономером 6-((4'-метоксибіфеніл-4-ил)окси)гексилметакрилатом [53] або 6-(4'-ціанобіфеніл-4-илокси)гексилметакрилатом [54] утворювали смектичну або нематичну мезофази. Типи мезофази визначалися складом кополімерів. У роботі [55] описано одержання кополімерів мезогенного мономера 4-ціанофеніл-4'-(6-метакрилоїлоксигексилокси)бензоату і немезогенного фотоактивного 2-метакрилоїлоксиетил- β -(1-нафтил)пропеноату (2, 10 і 40 %) також за допомогою вільнорадикальної

кополімеризації. Відповідні поліакрилати приготували методом, який включає синтез кополімеру із мезогенного мономера 4-ціанофеніл-4-(6-акрилоїлоксигексилокси)бензоату і 2-гідроксиетилакрилату (2, 5, 10 і 20 %) з обробкою одержаних кополімерів β -(1-нафтил)пропеноїлхлоридом, а також циннамоїлхлоридом і β -(9-антрил)-пропеноїлхлоридом. Цією ж групою авторів одержано серії кополімерів (мет)акрилових естерів 4-ціанофеніл-(4-(ω -гідроксіалкокси))циннаматів із "спейсером" довжиною у 2—6 метиленових груп з мезогенними (мет)акриловими естерами 4-ціанофеніл-(4-(ω -гідроксіалкокси))бензоатами із "спейсером" у 6 метиленових ланок [8] та (мет)акрилових естерів 4-ціанофеніл-(4-(ω -гідроксіалкокси))циннаматів із "спейсером" довжиною у 6—12 метиленових групи з мезогенними (мет)акриловими естерами 4-ціанофеніл-(4-(ω -гідроксіалкокси))бензоатами або ММА [9]. Змінюючи склад кополімерів, авторам вдалося регулювати температуру переходу у мезофазу одержуваних фотоактивних полімерів. Введення ж у кополімер ланок з бічними азозмісними мезогенними фрагментами дозволяє підвищити фоточутливість одержуваних кополімерів [56]; а ланок N-фенілмалеїміду [57, 58] — покращити їх термічні характеристики.

Японськими науковцями отримано кополімери 4-вінільного похідного 4-етил- α -ціано- β -фенілциннамової кислоти зі стиролом і метилметакрилатом [25]. Кополімеризація мономера XIII (M_1) з метилметакрилатом (M_2) у хлороформі при 65 °C у присутності АІБН (60—92 % мас. конверсії мономерів) з утворенням кополімерів з $M_n = 5400$ —7500, $M_w = 10300$ —17900, добре розчинних у бутаноні, тетрагідрофурані, хлористому метilenі, хлороформі, бензолі, толуолі, діоксані та диметилформаміді [26]. Ступінь полідисперсності знаходиться у межах 1.8—2.4, що, на думку авторів, вказує на обрив ланцюга шляхом диспропорціонування. Розраховано константи кополімеризації, причому $r_1 < r_2$ і $r_1 \cdot r_2 = 2.2$, що вказує на значно меншу активність сполуки у порівнянні з метилметакрилатом. Кополімеризація метил- n -{[(метакрилоїлоксі)етил]гіо}- α -ціаноциннамату з метилметакрилатом дає полімери, які набухають навіть при вмісті метил- n -{[(метакрилоїлоксі)етил]гіо}- α -ціаноциннамату у мономерній суміші <5 % мол., в той час як у розчині

бензолу при 60 °С утворюються оптично прозорі кополімери, що легко розчиняються в ТГФ і дихлорметані. Усі гомополімери мають сильно розгалужену структуру і дають крихкі плівки. А кополімери метил-*n*-{[(метакрилоїлокси)етил]гіо}- α -ціаноциннамату з *n*-{[(акрилоїл-окси)гіо]-бензилден}малононітрилом дають плівки з хорошими механічними властивостями [27].

Відомостей про одержання кополімерів з бічними циннамоїльними групами за йонним механізмом у науковій літературі зустрічається набагато менше. У середині вісімдесятих японськими науковцями було запропоновано синтез кополімеру 2-циннамоїлоксиетилвінілового ефіру з 2-(4-нітрофенілокси)етилвініловим та 2-(4-нітро-1-нафтокси)етилвініловим етерами катіонною кополімеризацією [59]. Приблизно у той самий час досліджено та описано [60] “живу” катіонну кополімеризацію 2-вінілоксиетилметакрилату і циннамату під дією суміші $\text{HI} + \text{I}_2$ у толуолі при температурах від -40 до -15 °С. Кополімеризація 2-вінілоксиетилметакрилату і циннамату відбувається за механізмом “живих” ланцюгів: молекулярна маса полі-2-вінілоксиетилметакрилату і циннамату зростає лінійно з конверсією і зворотно пропорційна концентрації; додавання нової порції мономеру призводить до збільшення молекулярної маси. Ширина молекулярно-масового розподілу полі-2-вінілоксиетилметакрилату і циннамату складає 1.1—1.15, в той час як ступінь полідисперсності полі-2-вінілоксиетилметакрилату, одержаного під дією етерату трифтористого бору, складає 2.5. Дані ЯМР-спектроскопії показали, що полімеризація 2-вінілоксиетилметакрилату і циннамату відбувається лише по оксивінільній групі.

Іноді для одержання полімеру з певними властивостями застосовують потрібну кополімеризацію. У [61] описано синтез триблокової кополімеру ізопрен(2-циннамоїлетилметакрилат)*трет*-бутилакрилат, який складається із блоків ізопрену (370 ланок кожний), блоків 2-циннамоїлетилметакрилату (420 ланок) і *трет*-бутилакрилату (550 ланок). У статті [62] розглянуто потрібну кополімеризацію акрилонітрилу, стиролу і наступних естерів α -ціаноциннамової кислоти: метилового, етилового, *n*-бутилового, *n*-гексилового, циклогексилового, бензилового і 2-етилгексилового. Кополімеризацію проводили при 70

°С, використовуючи як ініціатор пероксид бензоїлу. Були побудовані трикутні діаграми залежності складу кополімерів. В усіх випадках існує азеотропна лінія. Між нею і вершиною трикутника, яка відповідає за 100 % вмісту стиролу, концентрація стиролу у кополімері менша, ніж у вихідній мономерній суміші. Для жодного із кополімерів точку потрібного азеотропу не виявлено. Визначено значення відношення констант швидкостей елементарних реакцій зростання ланцюга K_{31}/K_{32} , яке змінюється у межах 0.31—0.47. Виявлено лінійну залежність $T_{\text{скл}}$ від мольної доли естеру в кополімері при постійній мольній долі стиролу. Болгарські науковці досліджували потрібну кополімеризацію акрилонітрилу з вінілацетатом та коричною кислотою у водному розчині та у розчині метанолу. Одержані кополімери є статистичними і складаються з довгих послідовностей акрилонітрилу і коротких ділянок вінілацетату та коричневої кислоти. Також виведено рівняння складу і показано, що коричнева кислота не гомополімеризується, але входить до складу кополімеру [63].

Потрібною радикальною кополімеризацією із метилметакрилатом одержано кополімер, що містить здатну до фотозшивання бічну 4-(4-метоксициннамоїлокси)біфенільну та фотосенсибілізуючу 4-нітробіфенільну групу. В залежності від співвідношення комономерів одержано полімери, в яких фазовий перехід з кристалічного або аморфного стану у нематичний РК-стан відбувається при температурі від 284 до 301 °С [64]. Корейськими науковцями [65] описано кополімер, синтезований радикальною кополімеризацією трьох комономерів: *N*-фенілмалеїміду, *n*-ізопропенілфенолу, 4-[*N*-етил-*N*-(2-гідроксиетил)-аміно]-4'-нітроазобензену, який у подальшому піддавався полімераналогічному перетворенню дією циннамоїлхлориду.

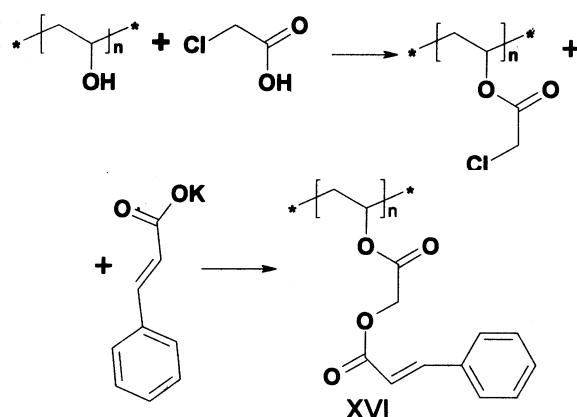
Поліконденсація та полімераналогічні перетворення. Синтез полімерів, які містять циннаматні групи в основному ланцюзі, проводять шляхом поліконденсації біфункціональних похідних коричневої кислоти. Так, описано метод одержання поліконденсаційного циннамоїлвмісного полімеру, виходячи з біфункціональних похідних коричневої кислоти та діамінів або діолів [66, 67]. Досліджено і описано синтез та властивості полімерів на основі 4-гідроксифеніл-4-гід-

роксициннамату [68], флуоровмісних поліестерів на основі 1,4-фенілендіакрилової кислоти [69—71]. Поліконденсація може бути використана також і для синтезу полімерів із циннамоїльними фрагментами у бічних ланках. Нещодавно описано синтез таких поліамідів з 3,5-діамінобензил(2*E*)-3-фенілакрилату [72] та поліамідів [73].

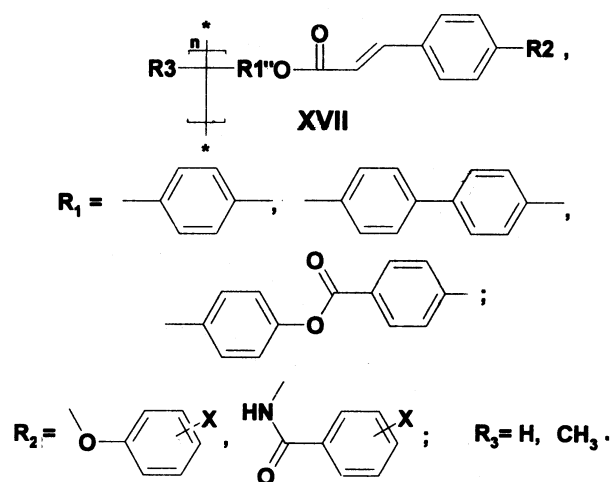
У середині вісімдесятих років єгипетські науковці досліджували кінетику поліестерифікації ангідриду циннамоїлбурштинової кислоти з етиленгліколем в інтервалі температур 130—170 °С в атмосфері CO₂. Реакція має другий порядок як у присутності каталізатора (*n*-толуолсульфокислота), так і за його відсутності. Процес, який не каталізується, протікає повільніше, ніж каталітичний, і з меншою енергією активації. Поліестери з більшою молекулярною масою одержані з використанням каталізатора. Структуру поліетиленглікольциннамоїлсукцината встановили методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії [74]. У 1985 році на семінарі у Будапешті було розглянуто можливість одержання поліенамінофірів за механізмом вінілогічного нуклеофільного заміщення (взаємодія біс-β-кетоефірів з діамінами) на прикладі дослідження методом гель-хроматографії кінетики модельної реакції *n*-гексиламіну з етил-β-метоксициннаматом. Реакція має 2-й порядок, $k = 1.37 \cdot 10^{-6}$ моль⁻¹·с⁻¹ [75].

Реакції полімераналогічного перетворення надають, тим не менше, більше можливостей для вільного дизайну структури полімерів із заданими властивостями та бічними циннамоїльними групами. Першим вдалим синтезом у такий спосіб стало одержання полівінілциннамату полімераналогічним перетворенням ПВС [1]. Через легкість синтезу та комерційну доступність останнього ПВС як вихідний полімер активно застосовувався впродовж кількох десятиріч. Описано синтез шляхом хімічної модифікації ПВС багатофункціональними похідними коричної кислоти [76]. Запатентовано метод синтезу поліестерів на основі полівінілового спирту та коричної кислоти, які використовуються у виробництві рідкої світлочутливої емульсії при одержанні негативів для друкарських схем з хорошою світлочутливістю та адгезією до підложки. Полімер одержують із ПВС з константою Фікентчера 40—70 та естерним числом 125—135 при температурі -7—+2 °С ацилюванням його хлор-

ангідридом коричної кислоти у водно-органічному середовищі, що містить метилетилкетон з наступним осадженням продукту бензином марки “для екстракції” з органічної фази, промивкою і сушкою. Одержані поліестери добре розчиняються у сумішах хлорбензол—циклогексанон [77]. Японськими науковцями шляхом естерифікації ПВС хлороцтовою кислотою з наступною взаємодією продукту з калієвою сіллю коричної кислоти було одержано полівінілциннамоїлацетат (XVI) [78]:



В американському патенті [79] описано синтез фотоорієнтуючих полімерних матеріалів з полігідроксистирольним основним ланцюгом та циннамоїлвмісними бічними групами, з загальною формулою (XVII):



Сполуки одержано шляхом взаємодії полігідроксистиролу з похідними коричної кислоти.

Описано метод одержання полімерів кватернізацією бромалкілмісткими естерами цинна-

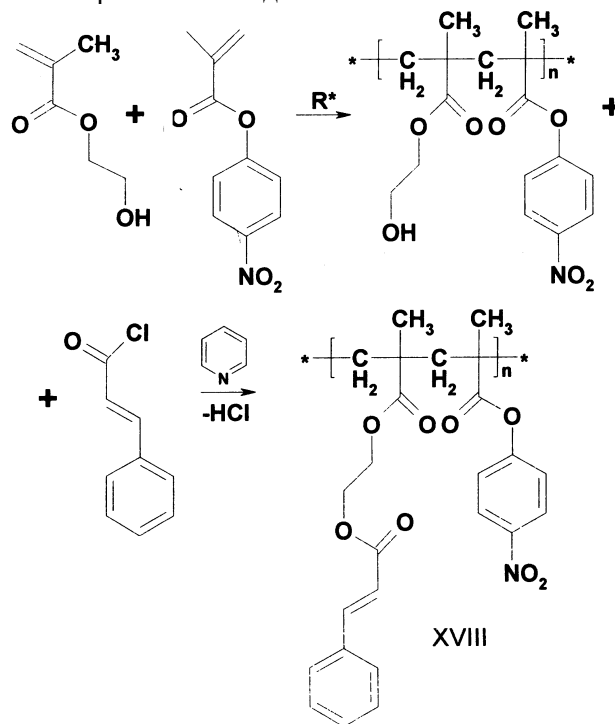
міліденоцтової, ціаноцинамліденоцтової і коричневої кислот, полі-4-вінілпіридину, кополімеру вінілпіридину з метилметакрилатом і полі-4-вінілпіридину зі стиролом [80].

У той же час в Японії фоточутливі полімери синтезували взаємодією 4-нітрофеніл або 4-нітро-1-нафтилциннамату з епоксидними групами кополімеру метилметакрилату та гліцидилметакрилату в N-метилпіролідоні, діоксані, сульфолані під дією галогенідів четвертинного амонію при 90—130 °С. Ступінь приєднання 4-нітрофеніл та 4-нітро-1-нафтилциннамату до епоксидних груп кополімеру метилметакрилату та гліцидилметакрилату в присутності каталізатора зростає при підвищенні температури і сягає 95 та 85 % відповідно; молекулярна маса кополімеру метилметакрилату з гліцидилметакрилатом практично не змінюється. За відсутності каталізаторів ступінь приєднання 4-нітрофеніл та 4-нітро-1-нафтилциннамату до епоксидних груп кополімеру метилметакрилату з гліцидилметакрилатом не перевищує 30 %, причому утворюються нерозчинні продукти, появу яких автори пояснюють полімеризацією за епоксидними групами [81].

Пізніше знайдено метод синтезу фотополімерів з бічними циннамоїльними, бензильними і четвертинноамонієвими групами, фотореактивність і відносна фоточутливість яких підвищені через зміну конформації за рахунок електростатичного відштовхування четвертинно-амонієвих груп. Циннамоїльні, бензильні і четвертинноамонієві групи вводили в полімер шляхом послідовної взаємодії бічних груп полі-(*n*-хлорметилстиролу) відповідно з циннаматом калію протягом 24 год при 60 °С у присутності тетрабутиламонійброміду в ДМФА (концентрація тетрабутиламонійброміду — 50 % від концентрації циннамату калію), потім з бензоатом калію [82]. Процес одержання фоточутливих смол запатентовано в США [83]. Фоточутливі полімери, які містять залишки коричневої кислоти, одержують взаємодією поліаліламіну або його солі з коричневою кислотою, її галогенангідрідами, коричневим альдегідом або гліцидилциннаматом. Продукти охарактеризовано методами ЯМР-, УФ- та ІЧ-спектроскопії. Аморфний поліепіхлоргідрин естерифікували тетраметилалюміній-циннаматом, ступінь перетворення визначали методами ¹H ЯМР- та ІЧ-спектроскопії [84].

Описано також синтез циннаматних похідних тіоксантону та полімеру з бічними *n*-(2-бензоїлвініл)-циннамоїлоксигрупами [85, 86].

Полімераналогічним перетворенням можна піддавати також кополімери, що мають реакційноздатні функціональні групи. Описано фоточутливі полімери, що синтезували конденсацією гліцидилциннамату зі стиромалем [87]. Японськими науковцями у статті [88] наведено синтез в одній колбі самосенсибілізованого фотополімеру і його фотохімічні властивості. Фоточутливі в УФ-області негативні полімерні резистні матеріали (XVIII) одержували радикальною кополімеризацією 2-гідроксіетилметакрилату і сенсибілізуючих мономерів 4-нітрофенілметакрилату або 4-нітро-1-нафтилметакрилату в ДМФА з ініціатором азодіізобутиронітрилом, з наступною реакцією поліконденсації кополімеру з хлорангідром коричневої кислоти, використовуючи піридин як акцептор HCl. Весь синтез здійснювали в одній реакційній колбі. Кополімеризацію проводили при 60 °С, а поліконденсацію — при 50 °С протягом 5 год.



Крім розглянутих методів, у роботі [89] описано стереоселективний синтез фотохімічним методом із застосуванням матричного ефекту. На основі стиролу, дивінілбензолу і ненасичених ефі-

рів стереоізомерів димеру *транс*-коричної кислоти — α -труксинової, β -труксинової і δ -труксинової кислот — одержано зшиті кополімери, після кислотного гідролізу яких у матрицях відповідних кополімерів α , β і δ залишаються порожнини, геометрія яких відповідає молекулам α -, β - і δ -труксинової кислоти. Дві бензильні OH-групи, які утворилися у кожній порожнині, естерифікували дією хлорангідриду *транс*-циннамової кислоти, після чого піддавали УФ-опроміненню, що приводило до фотодимеризації приєднаних груп *транс*-коричної кислоти. Наступним гідролізом показано наявність матричного ефекту при фотодимеризації, оскільки на основі α -кополімеру утворюється α -труксинова кислота з виходом 100 %, а на основі β - і δ -кополімерів — 47 % α -труксинової і 53 % β - або δ -труксинової кислоти відповідно.

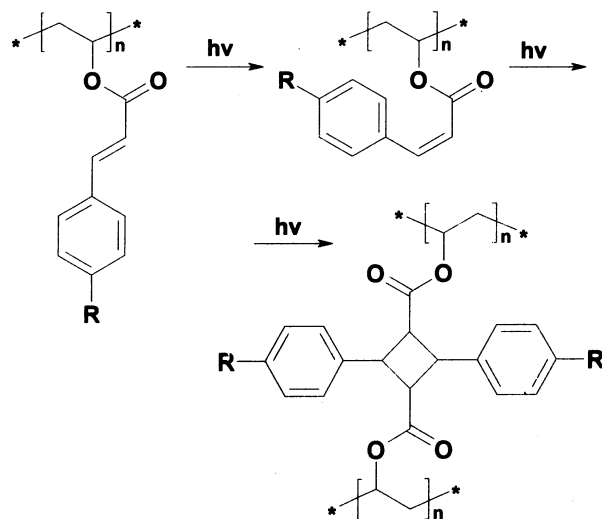
Перспективними з точки зору можливості використання як фотоорієнтуючих шарів є циннамоїлвмісні фотополімери з целюлозним основним ланцюгом [90, 91], одержані взаємодією із відповідними хлорангідридами похідних коричної кислоти у піридині.

Останнім часом найбільше уваги приділялося введенню циннамоїльних фрагментів як кінцевих груп, здатних до фотозшивання. В роботах корейських науковців описаний синтез імідного [92] та епоксидного [93] полімерів, в які шляхом конденсації кінцевих аміно- або епоксигруп з циннамоїлхлоридом чи коричною кислоту введено фотоактивний фрагмент. Вдалося одержати полімерні матеріали, що мають високі значення температур склування у поєднанні з гарною фотоорієнтуючою здатністю щодо рідких кристалів (РК). Циннамоїлвмісні дендримери [94] одержували функціоналізацією кінцевих аміногруп полі(пропіленімін)дендримеру (PPI) 4-метоксициннаматними або 4-(N,N-диметиламіно)циннаматними фрагментами та/або ціанобіфенільними групами, введеними у різних співвідношеннях. Авторам вдалося досягти повної функціоналізації PPI-дендримерів.

II. Фотофізичні та фотохімічні властивості.

Циннаматні є цікавими фотоактивними фрагментами, оскільки під дією УФ-опромінення в сполуках такого типу можуть відбуватися не тільки процеси *транс-цис*-ізомеризації [95—97], але й [2+2]-циклоприєднання, що приводить до фотозшивання циннамоїлвмісних полімерів

них матеріалів:



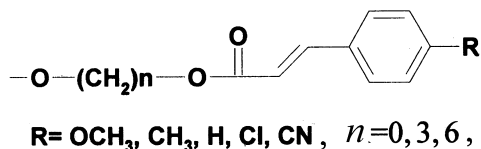
У 50–80-х роках минулого сторіччя було докладно вивчено фотофізичні та фотохімічні властивості речовин з циннаматними фрагментами та опубліковані дані великої кількості досліджень, присвячених фотохімії циннамоїлвмісних полімерів і модельних сполук [98]. На початку вісімдесятих було досліджено фотоперетворення полі-*транс*-вінілциннамату і *транс*-триметилен-біс-циннамату в CH_2Cl_2 або твердій матриці ПММА методом імпульсного лазерного фотолізу ($\lambda_{\text{збудж}} = 265 \text{ нм}$, тривалість імпульсу 20 нс). Показано, що для полі-*транс*-вінілциннамату *транс-цис*-фотізомеризація і фотоциклоприєднання відбуваються із синглетного збудженого стану з константою швидкості $> 3.5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, причому в твердій матриці ізомеризація пригнічується. Зареєстровано також T–T-поглинання полі-*транс*-вінілциннамату (при 300–400 нм). Поведінка *транс*-триметилен-біс-циннамату схожа на поведінку полі-*транс*-вінілциннамату і в рідких, і в твердих розчинах [99].

1991 року було опубліковано результати досліджень будови і фотоізомеризації ряду похідних *E*- і *Z*-ізомерів амідів коричної кислоти і їх комплексів з BF_3 , CH_2Cl_2 , CH_3OH методами ЯМР, електронної та ІЧ-спектроскопії. Методом Хартрі–Фока розраховано геометричну та електронну структуру *E*- і *Z*-ізомерів. *Z*-ізомер існує в непланарній *s-транс*, *E*-ізомер — у пласкій *с-цис*-конформації. Припущено, що в залежності від розчинника і будови ВЗМО мо-

жуть існувати або π - або π_N -орбіталі, локалізовані на стирольному і амідному фрагментах відповідно. Збудження $\pi_s\pi^*$ -стану приводить, а $\pi_N\pi^*$ — не приводить до фотоізомеризації. N-алкілювання підвищує, а комплексоутворення з BF_3 зменшує енергію π_N -орбіталі відносно π_s -орбіталі, що викликає зменшення і збільшення квантового виходу фотоізомеризації відповідно [100].

Опубліковано велику кількість робіт щодо реакцій [2+2]-циклоприєднання у циннамоїл-вмісних полімерах різного типу і описано дослідження фотохімічного зшивання полівініл-циннамату та його суміші з полі-4-вінілфенолом [101]; вивчено швидкість фотодимеризації полімеру з бічними циннамоїльними, бензильними і четвертинно-амонієвими групами та показано, що вона зростає зі збільшенням вмісту у ньому четвертинно-амонієвих груп [82]; фотозшивання полі-2-вінілоксиетилциннаматів [102] та великої групи нових полімерів з циннаматними групами в основному ланцюзі [103]; фоточутливість і швидкість фотозшивки полівініл- α -ціаногциннамату і полівініл- α -ціаногциннамоксиацетату [104]; деякі аспекти реакційної здатності полісилоксанів, що містять бічні циннамоїльні або α -ціано- β -стирилакрильні естерні групи [105]; епоксидних полімерів з циннамоїльними групами [106, 107]; властивості фоточутливих каучуків різних типів — циклізованих полідієнів з бічними циннамоїльними групами, поліпентенамерів з різним віддаленням циннамоїльних груп від основних ланцюгів за рахунок введення поліметиленових містків, поліізопренів, що включають сусідні циннамоїльні і карбоксильні групи, *цис*-1,4-полібутадієнів з пара-заміщеними циннамоїльними групами [108].

У роботі [109] досліджували вплив кількості CH_2 -груп (n) та типу ароматичного ядра у полімерах, які містять 76—79 % бічних груп:



на ефективність фотоіндукованого внутрішньомолекулярного зшивання ланцюгів за рахунок цих груп. На прикладі сполуки із замісником CN показано, що при опроміненні його плівки світлом з $\lambda=290$ нм спостерігається змен-

шення смуги поглинання при 282 нм до нуля і з'являється та зростає інтенсивність смуги поглинання при 238 нм. Наступне опромінення плівки світлом з $\lambda=240$ нм приводить до відновлення смуги поглинання при 282 нм. Це обумовлено протіканням реакції димеризації бічних циннаматних груп при опроміненні світлом з $\lambda=290$ нм і подальшому розпаді циклобутанових структур, які утворюються при опроміненні УФ-світлом з $\lambda=240$ нм. При однакових умовах опромінення фоточутливість полі-2-вінілоксиетилциннаматів змінюється в ряду $\text{OMe} > \text{H} > \text{CN} > \text{ізо-Pr} > \text{NO}_2$. Отримані результати було інтерпретовано із залученням ідеї утворення донорно-акцепторних комплексів між бічними фрагментами ланцюга, а також їх рухливості.

Японськими вченими проведено теоретичний розгляд процесу фотодимеризації під впливом УФ-опромінення в полідієнових еластомерах, які містять фоточутливі бічні циннамоїльні групи, прищеплені в процесі взаємодії полідієнових еластомерів з хлорангідридом коричної кислоти. Показано, що процес фотодимеризації в таких еластомерах визначається концентрацією циннамоїльних груп, інтенсивністю УФ-опромінення, температурою опромінення і температурою склування $T_{\text{скл}}$ прищепленого і відповідного еластомерів [110].

Описано поведінку ПВС (ступінь гідролізу 88 %), який містить циннамоїльні групи, у водному розчині при різних температурах [111]. В області температур 10—50 °С відбуваються різкі конформаційні зміни, при цьому мінімальні молекулярні розміри спостерігали при 18—20 °С. У ході фотолізу відбувається [2+2]-циклоприєднання з найбільшою ефективністю при 10 і 50 °С, яке супроводжується розширенням клубка. Процес іде внутрішньомолекулярно, описується кінетичним рівнянням першого порядку і обумовлюється асоціацією циннамоїльних груп. Міжмолекулярне зшивання переважно іде при 20 °С.

Зміну механічних властивостей полівініл-циннаматів [112], обумовлену модифікацією молекулярної структури полімеру при фотозшиванні, досліджували вимірюванням модуля релаксації. Із збільшенням долі гел-фракції до 7.5 % максимальні часи релаксації τ_m і пов'язані з ними модулі релаксації E_m збільшуються. Величина τ_m прямує до нескінченності при долі гел-фракції >7.5 %, де зникає гранична зона. Чис-

ло фотохімічних зшивок, розраховане із кінетичних параметрів реакції, але не число реологічних зшивок, лінійно залежить від теоретичного числа зшивок, розрахованого за теорією гелеутворення, запропонованою Чарлзбі. Це свідчить про те, що гелеутворення пов'язане, в основному, з фотохімічними зшивками, а вклад переплетіння у гелеутворення є незначним.

Авторами роботи [113] розглянуто утворення мікро- та макрогелевих часток при фотодимеризації циннамоїльних груп у кополімері 2-циннамоїлоксіетилметакрилат — метилметакрилат у ТГФ при 20—50 °С. Концентрація циннамоїльних груп у кополімері зменшується в ході опромінення. При цьому молекулярна маса кополімеру різко зростає. При вмісті циннамоїльних груп 12 % мол. у кополімері спочатку утворюються мікрогелеві частки, а потім — макрогелеві. Встановлено, що в мікрогелевих частках кополімеру, які містять 26 % мол. циннамоїльних груп, більше 50 % цих груп прореагувало внутрішньомолекулярно. Розмір клубка кополімеру зменшується в 10—300 разів у результаті внутрішньомолекулярного зшивання.

Конформаційні стани кополімеру вінілацетат/вініловий спирт, який містить циннамоїльні групи, в деаерованому водному розчині (концентрація кополімеру 5 %) при фотохімічній реакції [2+2]-циклоприєднання при опроміненні світлом ртутної лампи низького тиску потужністю 200 Вт досліджено у роботі [114]. При температурі 20 °С полімерний клубок знаходиться у стиснутій конформації з гідрофобними бічними групами, орієнтованими назовні, що обумовлює при опроміненні утворення міжмолекулярних зшивок за реакцією другого порядку. При температурі 10 і 50 °С полімерний клубок стає більш рихлим і процес міжмолекулярного зшивання перестає бути домінуючим.

Важливими з теоретичної та практичної точки зору є роботи, присвячені більш складним системам, коли полімер має, окрім циннамоїльного, й інші фотоактивні фрагменти, як, наприклад, у випадку полі-*n*-(*n*-азидоциннамоїлокси)стиролу та 1,4-*bis*-*n*-азидоциннамоїлоксибензолу — полімерів з фотоактивною азидогрупою [108] або арилових естерів коричневої кислоти, здатних також до фотоперегрупування Фріса [115, 116].

III. Напрямки застосування. Циннамоїлвмісні полімери протягом останніх десятиріч повернули до себе особливу увагу через можливість їх використання у таких сучасних виробництвах, як мікроелектроніка, фотолітографія, виробництво рідкокристалічних і голографічних дисплеїв, матеріалів нелінійної оптики тощо. УФ-опромінення, як виявилось, є могутнім інструментом для швидкого зшивання фоточутливих циннамоїльних фрагментів та для селективної зміни їх фізико-хімічних характеристик у опромінених місцях.

Композиції на основі циннаматів для фоторезистивних технологій. З початку 50-х років композиції на основі полівінілциннаматів широко застосовуються у фотолітографії через свою здатність до фотодимеризації з утворенням циклобутанового кільця. Тривале опромінення циклодимеризованих полімерів приводить до їх деструкції, збільшуючи розчинність опромінених ділянок. Завдяки циннамоїльній групі полівінілциннамат поглинає в області 270—320 нм. Необхідне в умовах практичного застосування зміщення поглинання в область 360—440 нм досягається шляхом введення сенсibilізаторів, таких як кетон та тіокетон Міхлера, 5-нітроаценафтен, похідні бензотіазоліну тощо [117, 118].

Негативні полівінілциннаматні фоторезисти дуже стійкі в агресивних середовищах, мають адгезію практично до будь-яких підкладок і малу чутливість до рівня освітленості при експонуванні. Для цих композицій також характерна стабільність властивостей при тривалому зберіганні як розчинів, так і шарів, одержаних на алюмінії та міді. Їх згодом почали застосовувати для виготовлення друкарських плат і поліграфічних офсетних друкарських форм. Для покращення експлуатаційних характеристик у склад композицій додавали інші компоненти. Детально композиції на основі похідних коричневої кислоти розглянуто у роботі [119].

Фотоорієнтація рідких кристалів. В останні десятиліття достатньо велика кількість досліджень в області розробки фоточутливих полімерних матеріалів пов'язана з фотоіндукованою оптичною анізотропією поверхні таких полімерів, яка приводить до фотоорієнтації рідких кристалів (РК). Для її досягнення використовується опромінення полімерних плівок поляризованим УФ-світлом, що спричиняє структурну анізотро-

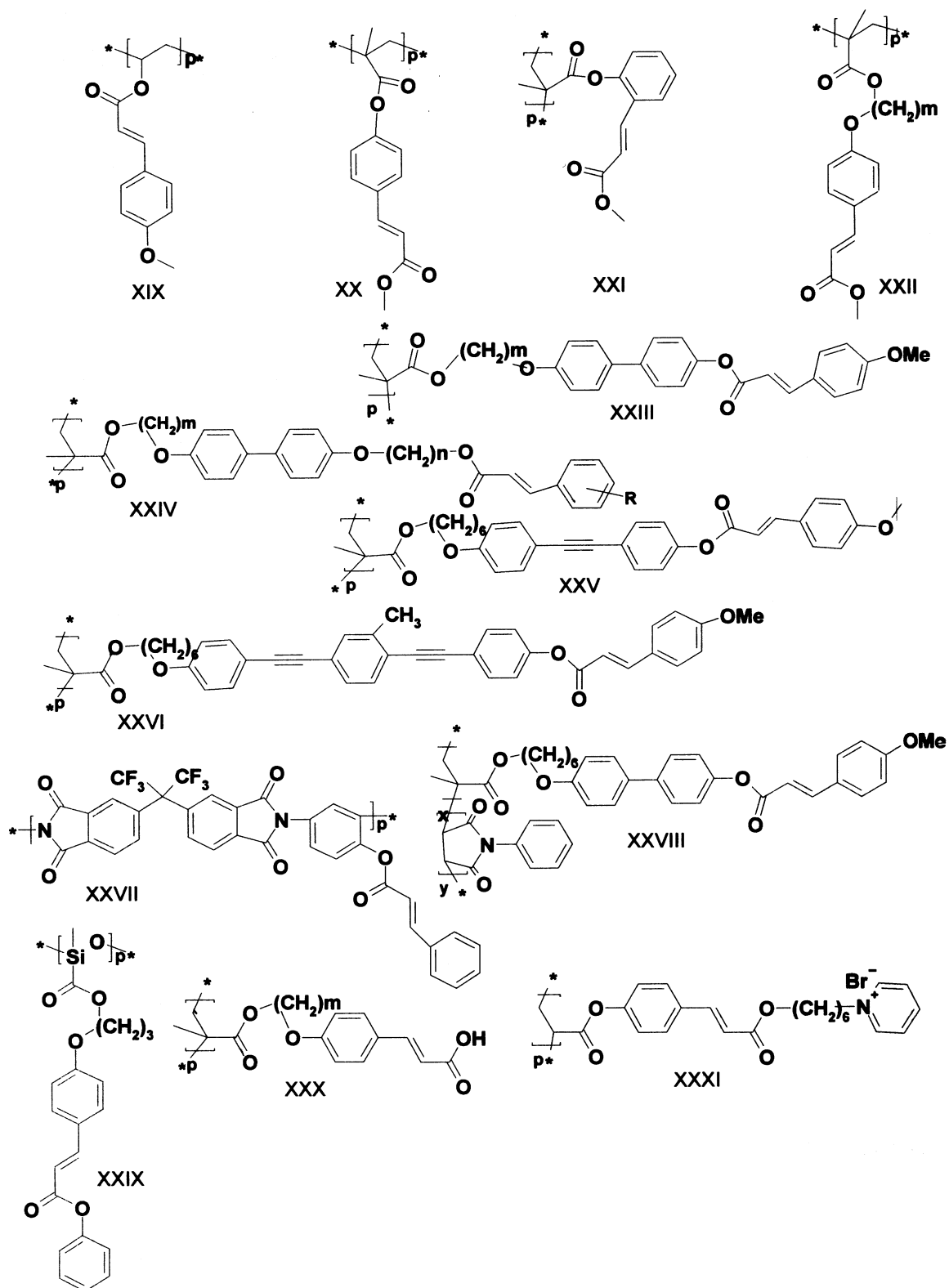


Рис. 2. Циннамоїлвмісні полімери для РК-фотоорієнтації.

пію їх поверхні. Як результат анізотропічної взаємодії між РК та поверхнею плівки відбувається орієнтація РК у певному напрямку. Полівінілциннамаат (ПВЦ) (I) був першим матеріалом, здатним до фотозшивання, для якого було вивчено явище фотоорієнтації [120—122]. Два фотохімічних перетворення обумовлюють виникнення стабільної орієнтації — *транс-цис*-ізомеризація та зшивання за рахунок [2+2]-циклоприсоединення.

Тонкі плівки ПВЦ одного з типових, здатних до фотозшивання фоторезистів привернули до себе особливу увагу завдяки високій фотореакційній здатності циннаматних груп. Однак мають бути виконані додаткові вимоги, перш ніж полімер зможе продемонструвати свій потенціал при практичному використанні, що й обумовлює велику кількість проведених досліджень у напрямку покращення якості фотоорієнтації [79, 123—130], її стабільності [131, 132] та впливу інших фотохімічних реакцій [133].

Запропонована велика кількість різноманітних полімерів із циннамоїльними фрагментами як у бічних ланках, так і в основному ланцюзі (рис. 2) — зазвичай, *n*-заміщені аналоги ПВЦ типу XIX [134]; полі(мет)акрилати з оксидциннама-тними бічними групами різного типу заміщення (XX, XXI) [135, 136] та “спейсерами” різної довжини (XXII) [18]; полі(мет)акрилати з оксидіфенілциннама-тними бічними групами (XXIII, XXIV) [132, 137—139], що надають наведеній фотоорієнтації більшої термостабільності; підвищену термостабільність проявляють також толанвмісні полімери (XXV, XXVI) [19, 140]; циннамоїлвмісні полііміди (XXVII) [141] та кополімери з *N*-фенілмалеїдом (XXVIII) [13]; полісілоксани (XXIX) [142] та навіть полімери з бічними іоногенними групами (XXX, XXXI) [143, 21]. Роботи [144—146] є докладною систематизацією наукової літератури з цих питань, опублікованої в останні 30 років.

Нанотехнології. Ранні роботи з вивчення міцелюутворення циннамоїлвмісних кополімерів, їх поведінки у розчинах, стабільності, адсорбції на поверхні різного типу [147, 148] є базою для нового сучасного напрямку використання таких полімерів. Останнім часом активно досліджуються нанорозмірні міцели, що містять циннамоїлвмісні групи в якості фрагментів, придатних для фотозшивання, і, отже, до стабілізації міцел

[149]. Такі стабілізовані міцели та наночастинки мають широкий спектр практичних застосувань як наноконтейнери для ліків, при створенні каталітичних систем, в іміджингових технологіях.

РЕЗЮМЕ. Обзор научной литературы в области химии циннамоилсодержащих полимеров показывает, что их синтез может быть проведен всеми классическими методами получения высокомолекулярных соединений — радикальной и ионной гомо- и сополимеризацией, а также поликонденсацией. Большие возможности варьирования структуры в соответствии с конкретными практическими задачами открывают реакции полимераналогичных превращений. Промышленно значимые направления использования циннамоилсодержащих полимеров, такие как фотоориентация жидких кристаллов, фоторезистные- и нанотехнологии, обусловлены фотохимическим поведением циннамоильных групп.

SUMMARY. A synthesis of cinnamoyl containing polymers could be realised by all types of classical polymer synthetic methods such as radical or ionic homo- and copolymerization, polycondensation. Polymer analogues reactions are the most suitable for the flexible design of such polymers. Industrial applications such as LC photoalignment, photoresist and nano technologies are provided by specific photochemical behaviour of cinnamoyl groups.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Pat. USPN.* 2, 725, 372. -Publ. November 1955.
2. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В.* // Макромолекулярные реакции. -М.: Химия, 1977.
3. *Акоева Е.Г.* Деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 1.07.1985.
4. *Paesschen V., Janssen R., Hart R.* // Makromol. Chem. -1960. -**21**. -P. 46—52.
5. *Kato M.* // J. Pol. Sci. Pt B: Polym. Lett. -1969. -P. 605—608.
6. *Паскаль Л.П., Сыромятников В.Г.* // Укр. хим. журн. -1982. -**48**, №2. -С. 204—207.
7. *Avci D., Mathias L.J.* // Polym. Bull. -1995. -**35**, №6. -P. 671—676.
8. *Whitcombe M.J., Gilbert A., Hirai A. et al.* // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -1991.-**29**, № 2. -P. 251—259.
9. *Whitcombe M.J., Gilbert A., Mitchell G.R.* // Ibid. -1992. -**30**. -P. 1681—1691.
10. *Kawatsuki N., Fukumoto H., Takeuchi O. et al.* // Polymer. -2004. -**45**. -P. 2615—2621.
11. *Kawatsuki N., Koezuka Y.* // Ibid. -2009. -**50**. -P. 2349—2356.
12. *Kawatsuki N., Unisuga Sh., Neko T. et al.* // React.

- Funct. Polym. -2009. -**69**. -P. 836—842.
13. Kawatsuki N., Kawanishi T., Uchida E. // Macromolecules. -2008. -**41**. -P. 4642—4650.
14. Hyder Ali A., Srinivasan K.S.V. // J. Appl. Polym. Sci. -1998. -**67**. -P. 441—448.
15. Kawatsuki N., Takatsuka H., Yamamoto T. et al. // Macromol. Rapid Commun. -1996. -**17**. -P. 703—712.
16. Kawatsuki N., Sakashita S.-I., Takatani K. et al. // Macromol. Chem. Phys. -1996. -**197**. -P. 1919—1935.
17. Ichimura K., Akita Y., Akiyama H. et al. // Macromolecules. -1997. -**30**, № 4. -P. 903—911.
18. Obi M., Morino Sh., Ichimura K. // Jpn. J. Appl. Phys. -1999. -**38**. -L145—L147.
19. Kawatsuki N., Yamashita A., Kondo M. et al. // Polymer. -2010. -**51**. -P. 2849—2856.
20. Cannon A.S., Warner J.C. // J. Macromol. Sci., Pt A: Pure and Appl. Chem. -2005. -**42**, № 11. -P. 1507—1514.
21. Zhang L., Peng Z., Yao L. et al. // App. Surface Sci. -2007. -**253**. -P. 3372—3377.
22. Hwang J.Y., Lee W.W., Seo D.S. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2005. -**443**. -P. 143—150.
23. Zhu J., Wu L., Shi K. et al. // React. Funct. Polym. -2007. -**67**. -P. 1—9.
24. Garle A., Kong S., Ojha U. et al. // Appl. Mater. Interfaces. -2012. -**4**. -P. 645—657.
25. Sumida Y. // Polymer J. -1981. -**13**, № 6. -P. 521—536.
26. Mahy R., Bouammali B., Oulmidi A. et al. // Eur. Polym. J. -2006. -**42**. -P. 2389—2397.
27. Zhende N., Le Thomas M., Buyle P.A. et al. // Macromolecules. -1991. -**24**, № 8. -P. 2100—2102.
28. Magro A.N., Robb L.-M., Pogorzelec P.J. et al. // Chem. Sci. -2010. -**1**. -P. 723—730.
29. Denmark S.E., Butler C.R. // Chem. Commun. -2009. -**7**, № 11. -P. 20—33.
30. Lebedev S.A., Lopatina V.S., Petrov E.S. et al. // J. Organomet. Chem. -1988. -**344**. -P. 253—259.
31. Sustmann R., Hopp P., Holl P. // Tetrahedron Lett. -1989. -**30**. -P. 689—692.
32. Lkeda Y., Nakamura T., Yorimistu H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -**124**. -P. 6514—6515.
33. Iyer S. // J. Organomet. Chem. -1995. -**490**. -C27—C28.
34. Iyer S., Thakur V.V. // J. Mol. Catal. A: Chem. -2000. -**157**. -P. 275—278.
35. Zhang W., Qi H., Li L. et al. // Green Chem. -2009. -**11**. -P. 1194—1200.
36. Gyton M.R., Cole M.L., Harper J.B. // Chem. Commun. -2011. -**47**. -P. 9200—9202.
37. Balanta A., Godar C., Claver C. // Chem. Soc. Rev. -2011. -**40**. -P. 4973—4985.
38. Peh G.-R., Assen E., Kantchev B. et al. // Org. Biomol. Chem. -2009. -**7**. -P. 2110—2119.
39. Khalafi-Nezhad A., Panahi F. // Green Chem. -2011. -**13**. -P. 2408—2415.
40. Sharma A., Sharma N., Shard A. et al. // Org. Biomol. Chem. -2011. -**9**. -P. 5211—5219.
41. Roovers J., Smets G. // Makromol. Chem. -1963. -**63**. -P. 89—105.
42. Butler G.B. // Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization. -New York: Marcel Dekker, 1992.
43. Butler G.B. Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng. / Ed. J.I. Kroschwitz. -New York: Wiley, 1986. -Vol. 4.
44. Пат. США №3826784. -Опубл. 30.07.74.
45. Onodera J., Obara H. // Bull. Chem. Soc. Jap. -1974. -**47**, № 1. -P. 240—241.
46. Nishikubo T., Ishijyo T., Takaoka T. // J. Appl. Polym. Sci. -1974. -**18**, № 7. -P. 2009—2013.
47. Афанасьева Н.В., Борисова Т.И., Лебедева Г.К. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А.-Б. -1998. -**40**, № 12. -С. 2083—2088.
48. Nanjundan R.B. // Polymer. -2004. -№ 45. -P. 1089—1099.
49. Francesco F., Buyle P.A., Hall H. // Macromolecules. -1991. -**24**, № 8. -P. 1710—1713.
50. Maudgal Sh. // J. Macromol. Sci. Pt A: Pure Appl. Chem. -1984. -**21**, № 5. -P. 631—638.
51. Kawatsuki N., Kikai A., Moriguchi E. et al. // Polym. J. -1996. -**28**, № 8. -P. 727—729.
52. Kawatsuki N., Suehiro Ch., Yamamoto T. // Macromolecules. -1998. -**31**, № 18. -P. 5984—5990.
53. Kawatsuki N., Furuso N., Uchida E. et al. // Macromol. Chem. Phys. -2002. -**203**. -P. 2438—2445.
54. Kawatsuki N., Matsuyoshi K., Yamamoto T. // Macromolecules. -2000. -**33**, № 5. -P. 1698—1702.
55. Whitcombe M.J., Gilbert A., Mitchell G.R. // Brit. Polym. J. -1990. -**23**, № 1—2. -P. 77—82.
56. Kawatsuki N., Uchida E. // App. Phys. Lett. -**83**, № 8. -P. 1560—1562.
57. Hwang J.-Y., Seo D.-Sh., Kim J.-Y. et al. // Liq. Cryst. -2002. -**29**, № 8. -P. 1047—1050.
58. Kim J.Y., Kim T.H. // React. Funct. Polym. -2002. -№ 53. -P. 83—89.
59. Nishikubo T., Iizawa T., Takahashi E. // Mater. Micro-lithogr: Radiat.-Sensitive Polym. Symp. 187th Meet. Amer. Chem., St. Louis, Apr. 8—13, 1984. -Washington, D.C. -1984. -P. 225—240.
60. Sadahito A., Osamu H., Toshinobu H. // Polym. Bull. -1985. -**13**, № 3. -P. 229—235.
61. Sean S., Guojun L. // Chem. mater. -1999. -**11**, № 4. -P. 1048—1054.
62. Ronel S.H., Kolm D.H. // J. Appl. Pol. Sci. -1975. -**19**, № 9. -P. 2359—2377.
63. Нику М., Асандей Н. // Изв. хим. Болг. АН. -1985. -**18**, № 1. -P. 14—21.
64. Kawatsuki N., Kato K., Shiraku T. et al. // Macromolecules. -2006. -**39**. -P. 3245—3251.
65. Kim J.Y., Kim T.H., Kimura T. et al. // Opt. Mater. -2002. -**21**. -P. 627—631.
66. Brosse J.-C., Remmas M., Soutif J.-C. // Makromol. Chem. -1991. -**192**, № 6. -P. 1361—1369.
67. Song S., Watabe M., Adachi T. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -1998. -**37**. -Pt 1. -№ 5A. -P. 2620—2624.
68. Krigbaum W.R., Ishikawa T., Watanabe J. et al. // J. Polym. Sci.; Polym Phys. Ed. -1983. -**21**, № 9. -P. 1851—1872.
69. Fei Ch.-H., Peng Z.-H., Zhang L.-L. et al. // Liq.

- Cryst. -2007. -**34**, № 1. -P. 101—106.
70. Fei Ch.-H., Peng Z.-H., Lu F.-Zh. et al. // Chin. Phys. Lett. -2006. -**23**, № 11. -P. 3029—3032.
 71. Chae B., Lee S.W., Ree M. et al. // Vib. Spectrosc. -2002. -№ 29. -P. 69—72.
 72. Hwang Y.J., Hong S.H., Lee S.G. et al. // Ultramicroscopy. -2008. -№ 108. -P. 1266—1272.
 73. Ree M., Kim S.I., Lee S.W. // Synthetic Metals. -2001. -№ 117. -P. 273—275.
 74. Saaban A.F., Salem M.A., Messiha N.N. // Egypt. J. Chem. -1984. -**27**, № 5. -P. 583—591.
 75. Moore J.A., Mitchel T.D. // J. Macromol. Sci. -1985. -**A22**, № 5-7. -P. 755—764.
 76. Brosse J.-C., Remmas M., Soutif J.-C. // Makromol. Chem. -1991. -**192**, № 6. -P. 1361—1369.
 77. Пат. Польша № 260970. -Опубл. 31.10.89.
 78. Uchida T., Sawada Sh. // Bull. Jpn. Soc. Print. Sci. Technol. -1989. -**26**, № 4. -P. 163—168.
 79. Пат. США, № 09/189,715. -Опубл. 16.01.01.
 80. Roucoux C., Loucheux C. // J. Appl. Polym. Sci. -1981. -**26**, № 4. -P. 1221—1232.
 81. Nishikubo T., Iizawa T., Takahashi E. et al. // Macromolecules. -1985. -**18**, № 11. -P. 2131—2135.
 82. Kameyama A., Ohmori T., Nishikubo T. // J. Photopolym. Sci. Technol. -1991. -**4**, № 1. -P. 31—32.
 83. Пат. 4701497 США, № 881919. -Опубл. 20.10.87.
 84. Huang J., Ding L., Zhu D. et al. // Chem. J. Appl. Chem. -1981. -**8**, № 6. -P. 98—100.
 85. Iizawa T., Nishikubo T., Taneichi H. et al. // J. Chem. Soc. Jpn. Chem. Ind Chem. -1984. -№ 1. -P. 207—210.
 86. Allen N.S., Mallon D., Timms A. et al. // Polymer. -1993. -**34**, № 11. -P. 2401—2406.
 87. Rusu E., Comanita E., Airinei A. et al. // Iranian Polym. J. -1998. -**7**, № 3. -P. 157—162.
 88. Takahashi E., Niikura H., Nishikubo T. // Kobunshi rombunshu. -1985. -**42**, № 2. -P. 93—99.
 89. Damen J., Neckers D.C. // J. Amer. Chem. Soc. -1980. -**102**, № 9. -P. 3265—3267.
 90. Пат. США. US № 6,572,939 B2. -Опубл. 26.03.2000.
 91. Kim D.-H., Park S.-K., Kwon S.-B. et al. // Sid 06 Digest. -2006. -P. 867—870.
 92. Cho K.-Y., Sung S.-J., Lee S. et al. // Mater. Sci. Eng. -2004. -C. 24. -P. 195—199.
 93. Sung O.H., Cho S.H., Kim W.G. et al. // Macromol. Symp. -2007. -**249-250**. -P. 29—34.
 94. Vinuales A.I., Serrano J.L., Gimenez R. et al. // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -2011. -**49**. -P. 3499—3512.
 95. Shindo Y., Horie K., Mita I. // J. Photochem. -1984. -**26**. -P. 185—192.
 96. Clampitt B.H., Callis J.W. // J. Phys. Chem. -1962. -**66**. -P. 201—204.
 97. Hocking M.B. // Can. J. Chem. -1969. -**47**. -P. 4567—4576.
 98. Rabek J.F. Mechanism of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers. -Chichester: Wiley, 1987.
 99. Frings R.B., Schnabel W. // J. Photochem. -1981. -**17**, № 1-2. -P. 50.
 100. Lewis F.D., Elbert J.E., Uptagrove A.L. et al. // J. Org. Chem. -1991. -**56**, № 2. -P. 553—561.
 101. Paczkowski J. // Polim.-tworz. wielkocząsteczk. -1989. -**34**, № 11. -P. 499—503.
 102. Watanabe S., Kato M., Kosakai S. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. -1984. -**22**, №11. -Pt. 1. -P. 2801—2808.
 103. Remmas M., Soutif J.-C., Brosse J.-C. // Macromol. Chem. -1991. -**192**, № 8. -P. 1849—1857.
 104. Nishikubo T., Jchijyo T., Takaoka T. // J. Appl. Polym. Sci. -1974. -**18**, № 7. -P. 2009—2013.
 105. Shirai M., Kuwahara M., Tanaka M. // J. Polym. Sci. A. -1990. -**28**, № 9. -P. 2563—2567.
 106. Nuyken O., Budde K., Quella F. // Radcure Eur.'87: Conf. Proc., Munich, May 4-7, 1987. -Dearborn, Michigan, USA. -P. 9—22.
 107. Sierocka M., Lyk B., Wrzyszczyński A. et al. // Polim. Tworz. Wielkocząsteczk. -1983. -**28**, № 1. -P. 4—7.
 108. Ninomiya A., Nishiwaki T., Anda K. et al. // Bull. Jpn. Soc. Print. Sci. Technol. -1987. -**24**, № 4. -P. 326—332.
 109. Lin A.A., Chu C.-F., Reiser A. // Macromolecules. -1990. -**23**, № 13. -P. 3611—3615.
 110. Azuma C., Sanui K., Ogata N. // Kobunshi rombunshu. -1980. -**37**, № 4. -P. 207—211.
 111. Tenhu H., Nuortila-Jokinen J., Sundholm F. // Kemia-Kemi. -1987. -**14**, № 10b. -P. 1010.
 112. Koshiba M., Yamaoka T., Tsunoda T. // Kobunshi rombunshu. -1980. -**37**, № 4. -P. 227—233.
 113. Shindo Y., Sugimura T., Horie K. et al. // Polym. J. -1990. -**22**, № 1. -P. 63—69.
 114. Tenhu H., Nuortila-Jokinen J., Sundholm F. // Eur. Polym. J. -1988. -**26**, № 4. -P. 505—509.
 115. Bellus D. // Adv. Photochem. -1971. -**8**. -P. 109—159.
 116. Whitcombe M.J., Gilbert A., Mitchell G.R. // Polymer. -1993. -**34**, № 7. -P. 1347—1353.
 117. Yu Shangxian // Chem. J. Chin. Univ. -1986. -**7**, № 7. -P. 639—644.
 118. Huang W.-Y., Lin A.A., Reiser A. // Macromolecules. -1991. -**24**, № 16. -P. 4600—4604.
 119. Беднарж Б., Ельцов А.В., Заховал Я. и др. Светочувствительные полимерные материалы / Под. ред. А.В.Ельцова. -Совместное издание СССР и ЧССР. -Л.: Химия, 1985.
 120. Schadt M., Schmitt K., Kozinkov V. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. -**31**. -P. 2155—2164.
 121. Dyadyusha A., Kozinkov V., Marusii T. et al. // Ukr. Fiz. Zh. -1991. -**36**. -P. 1059—1061.
 122. Dyadyusha A.G., Marusii T.Ya., Reshetnyak V.Yu. et al. // JETP Lett. -1992. -**56**. -P. 17—21.
 123. Kawatsuki N., Kawakami Yu., Arita T. et al. // Jpn. J. Polym. Sci. Technol. -1999. -**56**, № 4. -P. 234—239.
 124. Rajesh K., Ram M.K., Jain S.C. et al. // Thin Solid Films. -1998. -**325**, № 1-2. -P. 251—253.
 125. Kawakami T., Yamamoto T., Kawatsuki N. // The 18th International Liquid Crystal Conf., July 24-28, 2000. -Sendai, Japan. -P. 314.
 126. Seo D.-Sh., Hwang J.-Y. // Appl. Phys. -2000. -**39**. -P. 1239—1241.

127. Perny S., Le Barny P., Delaire J. et al. // *Liq. Cryst.* -2000. -27, № 3. -P. 329—340.
128. Kawatsuki N., Matsuyoshi K., Yamamoto T. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* -2000. -338. -P. 35—46.
129. Perny S., Le Barny P., Delaire J. et al. // *Liq. Cryst.* -2000. -27, № 3. -P. 341—348.
130. Kim D.-H., Park S.-K., Kwon S.-B. et al. // *SID 06 Digest.* -2006. -P. 867—870.
131. Kim H.-T., Lee J.-W., Sung Sh.-J. // *Liq. Cryst.* -2000. -27, № 10. -P. 1343—1356.
132. Kawatsuki N., Goto K., Kawakami T. et al. // *Macromolecules.* -2002. -35. -P. 706—713.
133. Kawatsuki N., Takatsuka H., Yamamoto T. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -2001. -40. -Pt 2. -№ 3A. -P. L209—L211.
134. Schadt M., Seiberle H., Schuster A. et al. // *Ibid.* -1995. -34. -P. 3240—3249.
135. Kawatsuki N., Ono H., Takatsuka H. et al. // *Macromolecules.* -1997. -30. -P. 6680—6682.
136. Marusii T.Y., Reznikov Y.A. // *Mol. Mater.* -1993. -56. -P. 161—176.
137. Yaroshchuk O., Pelzl G., Pirwitz G. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -1997. -36. -P. 5693—5695.
138. Kawatsuki N., Matsuyoshi K., Hayashi M. et al. // *Chem. Mater.* -2000. -12. -P. 1549—1555.
139. Kawatsuki N., Tsutsumi R., Hiraiwa A. et al. // *J. Polym. Sci., Pt A: Polym. Chem.* -2008. -46. -P. 4712—4718.
140. Kawatsuki N., Fujii Y., Kitamura C. et al. // *Chem. Lett.* -2006. -35. -P. 52—53.
141. Uchida E., Kawatsuki N. // *Macromolecules.* -2006. -39. -P. 9357—9364.
142. Yaroshchuk O., Pelzl G., Pirwitz G. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -1997. -36. -P. 5693—5695.
143. Imura Y., Saitoh T., Kobayashi S. et al. // *J. Photopolym. Sci. Technol.* -1995. -8. -P. 257—262.
144. O'Neill M., Kelly S.M. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* -2000. -№ 33. -P. R67—R84.
145. Ichimura K. // *Chem. Rev.* -2000. -№ 100. -P. 1847—1873.
146. Yaroshchuk O., Reznikov Yu. // *J. Mater. Chem.* -2012. -№ 22. -P. 286—300.
147. Liu G. // *Amer. Chem. Soc. Symp.* -1998. -695. -P. 178—191.
148. Tao J., Guo A., Sean S. et al. // *Macromolecules.* -1998. -31, № 1. -P. 172—175.
149. Liu Y., Picyn V., Weck M. // *Polym. Chem.* -2011. -2. -P. 1964—1975.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 11.10.2012

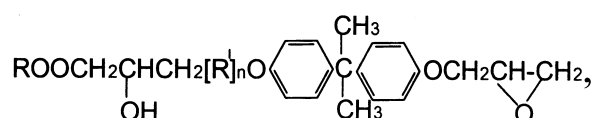
М.М.Братичак, О.І.Яцишин, В.В.Кочубей

СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

На основі епоксидної смоли ЕД-24 синтезовані функціональні олігомери, які містять одночасно метакрилатний фрагмент та трет-бутоксипероксидну або ізопропілпероксидну групу. Синтезовані олігомери вивчені як добавки до епокси-олігоестерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3. Дериватографічними дослідженнями встановлено термічну стабільність таких олігомерів.

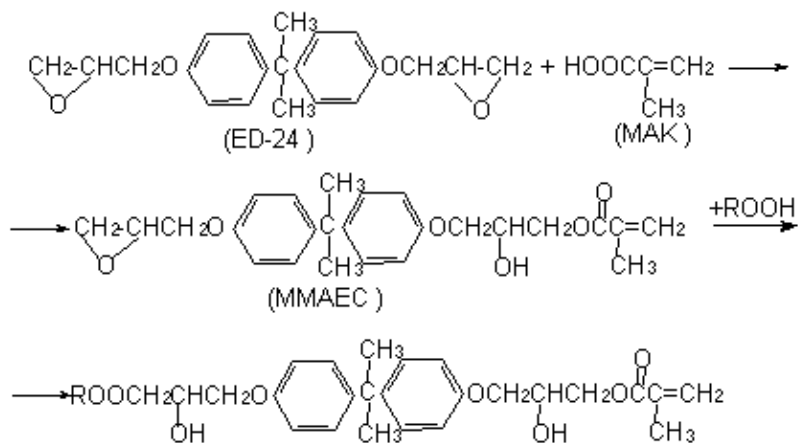
ВСТУП. Вироби на основі епоксидних смол, а також суміші, зокрема, захисні покриття, заливні компаунди, прес-матеріали, клеї тощо завдяки поєднанню комплексу цінних властивостей знаходять широке застосування у різних галузях промисловості [1, 2]. З метою покращення експлуатаційних властивостей виробів на основі вказаних вище продуктів у суміші, до складу яких вони входять, додають інші за природою речовини [3]. Сполука, що використовується як додаток до сумішей на основі епоксидних смол, як правило, суттєво впливає на властивості отриманого виробу. Покращення експлуатаційних властивостей готових виробів може бути досягнуте за умови, що всі компоненти суміші будуть хімічно зв'язані між собою, утворюючи єдину тривимірну сітку [4]. З іншого боку, утворення єдиної тривимірної сітки можливе у випадку, коли як добавки до суміші на основі епоксидної смоли використовують сполуки, що містять функціональні групи, здатні взаємодіяти з молекулами компонентів такої суміші [5].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі синтезовані нові функціональні похідні епоксидної смоли ЕД-24, які містять метакрилатний фрагмент, та показана можливість їх використання як активних добавок до епокси-олігоестерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3. Для порівняння вивчені похідні епоксидної смоли ЕД-20, які не містили метакрилатного фрагменту (олігомери ПО-I і ПО-II):



де R = -C(CH₃)₃ (ПО-I) або -C(CH₃)₂C₆H₄ (ПО-II), R' – структурний фрагмент епоксидної смоли, n = 0–2.

Синтез нових функціональних похідних епоксидної смоли ЕД-24 можна подати таким рівнянням:



де R = -C(CH₃)₃ (ППММАЕС-I),
-C(CH₃)₂C₆H₄ (ППММАЕС-II).

ММАЕС, ППММАЕС-I і ППММАЕС-II у літературі не описані.

ПО-I і ПО-II синтезували за описаними в літературі методиками [6] і [7] відповідно. ПО-I характеризувався молекулярною масою (M_n) 430 г/моль, епоксидним числом (є.ч.) 9.5 % і активним киснем ([O]_{акт}) 3.2 %. Для ПО-II знайдено:

$M_n = 820$ г/моль, е.ч. = 3.7 % і $[O]_{\text{акт}} = 1.8$ %.

Синтез ППММАЕС-I і ППММАЕС-II проводили у дві стадії. На першій стадії за відомою методикою [5] з урахуванням необхідності збереження вільної епоксидної групи отримували монометакрилат епоксидної смоли ЕД-24 (ММАЕС). Для цього в тригорлий реактор з механічним перемішуванням у середовищі інертного газу завантажували 100 г епоксидної смоли ЕД-24 і 24.96 г МАК, розчинених у 250 мл толуолу. Як каталізатор реакції використовували тетрабутиламоній йодистий у кількості 5.36 г. Реакційну масу при 373 К витримували впродовж 1.5 год, охолоджували, переносили у ділильну лійку і відмивали каталізатор водою. Верхній органічний шар вакуумували до відгонки 1/4 об'єму розчинника. Надалі залишок висаджували петролейним етером і висушували при 313 К та залишковому тиску 133—266 Па до постійної маси. ММАЕС характеризувався M_n 375 г/моль та е.ч. 10.8 %. Синтезований таким чином ММАЕС надалі використовували для синтезу ППММАЕС-I і ППММАЕС-II.

З метою встановлення умов протікання реакції між ММАЕС і гідропероксидом трет-бутилу (ГПТБ) вивчено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин, природи розчинника та температури процесу на швидкість протікання такої реакції. Як каталізатор використовували водні розчини 18-краун-6, $ZnCl_2$ і суміші 18-краун-6 + $ZnCl_2$, 4-диметиламінопіридин, 1,4-діазобіциклооктан (ДАБКО), бензилтриетиламоній хлористий (БТЕАХ). Контроль за реакцією між ММАЕС і ГПТБ проводили, визначаючи концентрацію епоксидних груп ($[C]_{\text{еп.гр}}$, моль/л) за формулою, запропонованою раніше [7].

Деякі результати досліджень подані на рис. 1, 2 і в табл. 1—3. Аналіз результатів, поданих на рис. 1 і 2, вказує на те, що реакція між ГПТБ та ММАЕС є реакцією другого порядку.

З табл. 1 та рис. 1 знаходимо, що найбільша швидкість реакції між ГПТБ та ММАЕС спостерігається у випадку використання як каталізатора $ZnCl_2$, 4-диметиламінопіридину та каталітичної суміші 18-краун-6 + $ZnCl_2$.

Результати досліджень із в'ясування впливу кількості каталізатора на швидкість протікання такої реакції подані у табл. 2.

Дані досліджень, наведені у табл. 2, свід-

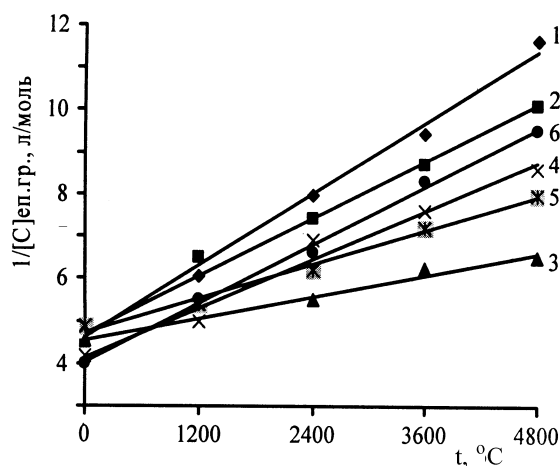


Рис. 1. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C-t$ для реакції взаємодії ММАЕС з ГПТБ за 323 К у середовищі 2-пропанолу з використанням як каталізаторів: $ZnCl_2$ (1), 4-диметиламінопіридин (2), БТЕАХ (3), ДАБКО (4) і 18-краун-6 (5) у кількості 10 % мол. на г-екв. епоксидної групи ММАЕС та каталітичної суміші 18-краун-6 + $ZnCl_2$ у співвідношенні 1:2 моль (6). Вміст 18-краун-6 у системі — 5 % мол., ГПТБ — 3 моль на 1 г-екв. епоксидної групи вихідної смоли.

Т а б л и ц я 1

Залежність ефективних констант швидкості реакції взаємодії ГПТБ з ММАЕС від природи каталізатора

Каталізатор	$K_{\text{эф}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)
$ZnCl_2$	12.5 ± 0.6
4-Диметиламінопіридин	11.9 ± 0.3
БТЕАХ	3.7 ± 0.1
ДАБКО	6.8 ± 0.6
18-краун-6	6.3 ± 0.1
18-краун-6 + $ZnCl_2$	9.1 ± 0.6

П р и м і т к и. $T = 323$ К; реакційне середовище — 2-пропанол; кількість ГПТБ — 3 моль, каталізатора — 10 % мол. на 1 г-екв. епоксидної групи ММАЕС; вміст 18-краун-6 у каталітичній системі 18-краун-6 + $ZnCl_2$ складає 5 % мол. на 1 г-екв. епоксидної групи.

чать про те, що використання тільки 10.0 % мол. і більше 18-краун-6 дає можливість протіканню реакції між ММАЕС і ГПТБ. При 5.0 % мол. каталізатора реакція не проходить. Збільшення кількості 18-краун-6 до 20.0 і 30.0 % мол. незначно впливає на значення величини ефективної

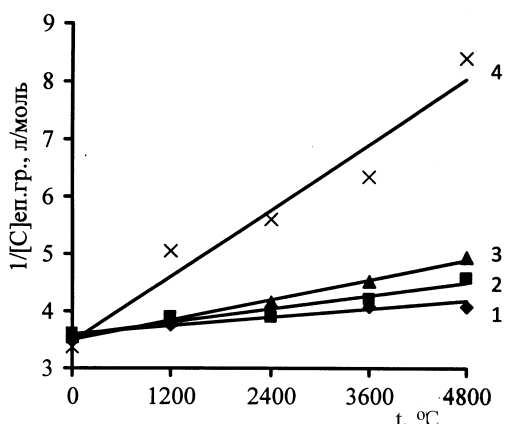


Рис. 2. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C-t$ для реакції ММАЕС з ГПТБ за 323 К у середовищі 2-пропанолу. Кількість ГПТБ: 0.5 (1), 1.0 (2), 2.0 (3) та 3.0 (4) моль у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ММЕАС. Співвідношення компонентів у каталітичній системі 18-краун-6 : $ZnCl_2$ дорівнює 1:2 моль із розрахунку 10 % мол. $ZnCl_2$ на 1 г-екв. епоксидної групи ММЕАС.

Т а б л и ц я 2

Залежність ефективних констант швидкості реакції взаємодії ГПТБ з ММАЕС від природи та кількості каталізатора

Каталізатор	$C_{\text{катал}}, \%$ мол.	$K_{\text{эф}} \cdot 10^4, \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$
$ZnCl_2$	2.5	Реакція не проходить
	5.0	8.0 ± 0.4
	10.0	12.5 ± 0.6
	20.0	7.2 ± 0.8
	30.0	4.1 ± 0.5
	40.0	4.3 ± 0.4
18-краун-6	5.0	Реакція не проходить
	10.0	6.3 ± 0.1
	20.0	7.6 ± 0.4
	30.0	8.7 ± 0.5
	40.0	7.5 ± 0.2
18-краун-6 + $ZnCl_2$	3.3	5.6 ± 0.3
	5.0	9.1 ± 0.6
	10.0	5.1 ± 0.2

П р и м і т к и. $T = 323 \text{ K}$; реакційне середовище — 2-пропанол; кількість ГПТБ — 3 моль на 1 г-екв. епоксидної групи ММАЕС; $ZnCl_2$ — 20 %-ий водний розчин, 18-краун-6 — 25 %-ий водний розчин; вміст $ZnCl_2$ у каталітичній суміші 18-краун-6 + $ZnCl_2$ — 10 % мол. на 1 г-екв. епоксидної групи ММАЕС.

константи швидкості реакції. Використання каталізатора $ZnCl_2$ дає можливість прискорити таку реакцію, причому вже при 5.0 % мол., у порівнянні з 18-краун-6, швидкість реакції практично відповідає протіканню реакції, як і у випадку 30.0 % мол. 18-краун-6. Максимальна швидкість реакції при використанні каталізатора $ZnCl_2$ спостерігається у випадку 10.0 % мол. такого каталізатора. Надалі, при збільшенні кількості каталізатора спостерігається значне зменшення швидкості реакції. Зменшення швидкості реакції при використанні 40.0 % мол. 18-краун-6 і 20.0 % мол. $ZnCl_2$, на нашу думку, пов'язано із гетерофазністю системи. Каталізатор 18-краун-6 використовували у вигляді 25 %-го водного розчину, а $ZnCl_2$ — 20 %-го водного розчину. Збільшення кількості каталізатора у реакційному середовищі приводить до зростання кількості води. Це веде до збільшення гетерофазності системи. З іншого боку, відомо [6], що непоганими каталізаторами гетерофазної системи є каталітичні суміші, які складаються з 18-краун-6 + $ZnCl_2$.

З табл. 2 знаходимо, що каталітична система 18-краун-6 + $ZnCl_2$ у співвідношенні 1:3, 1:2 і 1:1 % мол. відповідно може бути використана як каталізатор реакції між ММАЕС і ГПТБ. Крім того, з цієї таблиці видно, що при вмісті у каталітичній системі 5.0 % мол. 18-краун-6 і 10.0 % мол. $ZnCl_2$ швидкість реакції є приблизно такою, як і при 30.0 % мол. 18-краун-6.

При вивченні впливу співвідношення реагуючих речовин (рис. 2 і табл. 3) встановлено, що найбільша швидкість реакції при використанні як каталізатора 18-краун-6 + $ZnCl_2$ спостерігається при кількості ГПТБ 3.0 моль на 1 г-екв. ММАЕС. На швидкість протікання реакції також впливає температура реакції і реакційне середовище (табл. 3). Швидкість реакції між ГПТБ і ММАЕС у середовищі 2-пропанолу і толуолу є практично однаковою і зменшується при використанні в якості реакційного середовища 1,4-діоксану та не протікає у середовищі ацетону. Із підвищенням температури до 333 К спостерігається значне зростання швидкості реакції. Подальше збільшення температури реакції призводить до часткового розкладу утвореного продукту за пероксидними групами, про що свідчить потемніння реакційного середовища. Оброблення отриманих результатів в арреніусовських ко-

Т а б л и ц я 3

Залежність ефективних констант швидкості реакції взаємодії ГПТБ з ММАЕС від кількості гідропероксиду, природи реакційного середовища і температури реакції при використанні каталітичної системи 18-краун-6 + ZnCl_2

[ГПТБ], моль на г-екв. ММАЕС	Розчинник	T, K	$K_{\text{эф}} \cdot 10^4$, л/(моль·с)
0.5	2-Пропанол	323	Реакція не проходить
1.0	”	323	1.9 ± 0.7
2.0	”	323	3.1 ± 0.4
3.0	”	323	9.1 ± 0.6
3.0	Ацетон	323	Реакція не проходить
3.0	Толуен	323	9.8 ± 0.1
3.0	1,4-Діоксан	323	5.6 ± 0.2
3.0	2-Пропанол	313	5.2 ± 0.3
3.0	”	333	51.0 ± 0.1

П р и м і т к и. Каталітична система 18-краун-6 + ZnCl_2 у співвідношенні (5.0 + 10.0) % мол. відповідно; ZnCl_2 — 20 %-ий водний розчин, 18-краун-6 — 25 %-ий водний розчин.

ординатах дозволило визначити енергію активації реакції ГПТБ з ММАЕС, яка становить 96.0 кДж/моль.

Вплив тривалості реакції вивчали з використанням як каталізатора ZnCl_2 і каталітичної системи 18-краун-6 + ZnCl_2 , тобто найбільш ефективних каталізаторів реакції ГПТБ з ММАЕС. З рис. 3 знаходимо, що практично за 5–6 год у присутності 18-краун-6 + ZnCl_2 у реакційній суміші витрачаються всі епоксидні групи, що свідчить про повну заміну їх на пероксидні фрагменти. У випадку застосування ZnCl_2 не спостерігається повне вичерпування таких груп. Тому для створення методики синтезу як каталізатор реакції була використана каталітична система 18-краун-6 + ZnCl_2 .

ППММАЕС-I синтезували в тригорлому реакторі у середовищі інертного газу, виходячи із 100 г ММАЕС і 71.09 г ГПТБ, розчинених у 350 мл 2-пропанолу, 3.28 г 18-краун-6 у вигляді 25 %-го водного розчину та 3.39 г ZnCl_2 у вигляді 20 %-го водного розчину. Суміш при перемі-

шуванні та нагріванні до 333 К витримували 5 год, охолоджували до кімнатної температури і переносили в ділительну лійку, додавали 350 мл толуолу, вимивали каталізатор і вакуумували за 313 К до 1/3 об'єму від початкової кількості. Залишок виливали у петролейний етер. Отриманий продукт (ППММАЕС-I) висушували спочатку на повітрі, а потім у вакуум-сушильний шафі за температури 303 К до постійної маси. Отримано 146 г (вихід 85.4 %) ППММАЕС-I, розчинного у більшості органічних розчинниках. Продукт характеризувався M_n 465 г/моль, активним киснем 2.3 % та не містив епоксидних груп.

Аналогічно, виходячи із 100 г ММАЕС, 123 г гідропероксиду ізопропілбензолу (ГППБ), 3.4 г 18-краун-6, 3.5 г ZnCl_2 в 350 мл 2-пропанолу, синтезовано 187 г ППММАЕС-II (вихід 83.8 %)

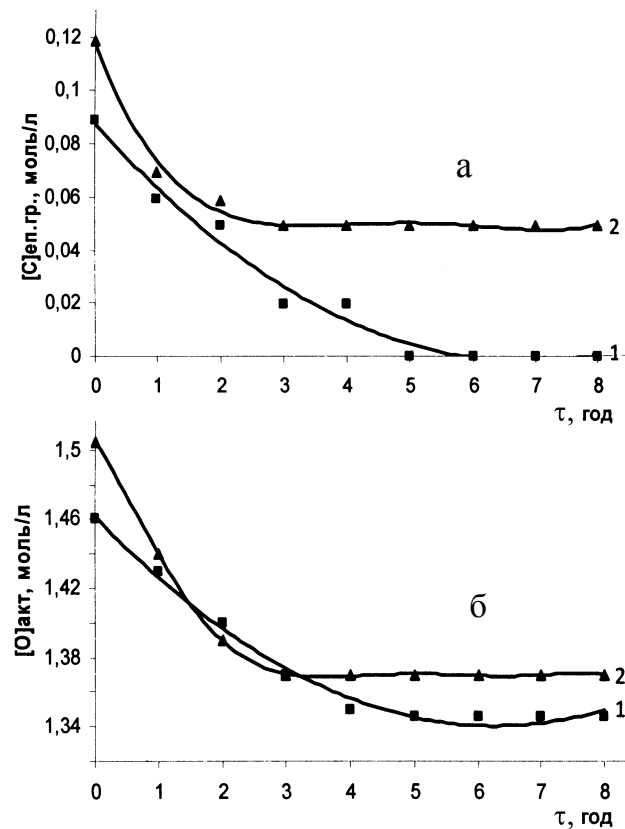


Рис. 3. Залежність концентрації епоксидних (а) та пероксидних груп (б) у реакційній суміші від тривалості реакції взаємодії ММАЕС з ГПТБ при 323 К у середовищі 2-пропанолу з використанням каталітичної системи 18-краун-6 + ZnCl_2 у співвідношенні (5.0 + 10.0) % мол. відповідно (1) та ZnCl_2 (10.0 % мол.) (2) і ГПТБ — 3 моль на 1 г-екв. епоксидної групи ММАЕС.

Т а б л и ц я 4

Склад епоксидно-олігоестерних сумішей *

Компонент	Вміст компоненту, мас.ч.									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Смола ЕД-20	90.0	80.0	70.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
ППММАЕС-I	10.0	20.0	30.0	—	—	20.0	—	—	—	—
ППММАЕС-II	—	—	—	20.0	—	—	20.0	—	—	—
ММАЕС	—	—	—	—	20.0	—	—	20.0	—	—
ПО-I	—	—	—	—	—	—	—	—	20.0	—
ПО-II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20.0
ТГМ-3	—	—	—	—	—	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

* Кількість поліетиленполіаміну (ПЕПА) у суміші складає 14 мас.ч.

з M_n 548 г/моль, активним киснем 3.0 %.

Структура синтезованих продуктів була підтверджена ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. У синтезованих ППММАЕС у порівнянні з ММАЕС при 895 см^{-1} знайдена смуга поглинання, яка відповідає валентним коливанням —O—O— зв'язку. Поряд з цим у синтезованих олігомерах не спостерігається смуга поглинання при 912 см^{-1} , на що вказує відсутність вільних епоксидних груп, які за поданою вище реакцією заміщені на пероксидні фрагменти. Присутність метакрилатного фрагменту в молекулах ППММАЕС доведено наявністю смуги поглинання при 1620 см^{-1} , що відповідає подвійному зв'язку, та при 1720 см^{-1} , що характерно для валентних коливань $>\text{C=O}$ -групи в естерах.

Синтезовані ППММАЕС, а також олігомери, що не містили метакрилатних фрагментів (ПО-I і ПО-II), вивчені як активні компоненти епоксидно-олігоестеракрилатних сумішей на основі епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3. Склад епоксидно-олігоестерних сумішей подано у табл. 4. Для порівняння вивчали суміші, які містили вихідний ММАЕС (композиції V і VIII).

Процес структурування поданих вище сумішей вивчали ступінчасто: спочатку за кімнатної температури впродовж 24 год, а потім за 383, 403 і 423 К — протягом 75 хв. Контроль за структурними змінами проводили за зміною гель-фракції (G) та твердості (T) отриманих плівок. Деякі отримані результати представлені в табл. 5.

Аналізуючи дані табл. 5, знаходимо, що збі-

Т а б л и ц я 5

Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від тривалості структурування і складу сумішей за температури 403 К

Номер композиції	Показник	Значення показника за час структурування, хв					
		24 год за н.у.	15	30	45	60	75
I	G	79.9	98.0	98.1	98.2	98.2	98.7
	T	0.47	0.67	0.79	0.80	0.82	0.82
II	G	78.2	96.7	97.4	97.4	97.7	98.4
	T	0.67	0.78	0.81	0.81	0.81	0.83
III	G	75.8	94.2	94.5	94.8	94.9	95.2
	T	0.67	0.81	0.82	0.83	0.83	0.82
IV	G	84.5	92.5	92.7	92.6	93.3	94.5
	T	0.66	0.68	0.69	0.71	0.74	0.75
V	G	84.7	94.5	95.7	95.9	95.9	95.8
	T	0.61	0.69	0.73	0.73	0.74	0.74
VI	G	85.4	92.3	93.2	93.8	94.0	95.5
	T	0.46	0.71	0.72	0.73	0.74	0.74
VII	G	85.1	91.2	91.5	91.6	92.4	92.3
	T	0.62	0.70	0.72	0.72	0.73	0.74
VIII	G	87.9	92.03	92.58	92.5	92.3	93.3
	T	0.55	0.72	0.74	0.74	0.74	0.74
IX	G	83.1	85.4	87.1	88.7	89.5	90.6
	T	0.36	0.62	0.63	0.69	0.69	0.70
X	G	84.2	87.6	88.6	88.7	89.6	90.5
	T	0.51	0.67	0.68	0.73	0.75	0.78

П р и м і т к и. Вміст гель-фракції (G) в %; твердість плівок (T), відн. од.; н.у. — нормальні умови.

льшення кількості ППММАЕС-I у суміші від 10.0 до 30.0 мас. ч. (композиції I—III) зменшує вміст гель-фракції, але збільшує твердість плівок як за кімнатної температури, так і при нагріванні. Це можна пояснити, виходячи із міркування, що при збільшенні кількості ППММАЕС-I зменшується частка зшитих молекул, які утворюються внаслідок структурування смоли ЕД-20 у присутності ПЕПА. Молекули ППММАЕС-I внаслідок розкладу пероксидних груп ініціюють полімеризацію за подвійними зв'язками, що приводить не тільки до утворення тривимірної структури, але й лінійної, яка є розчинною в органічних розчинниках. Введення у суміш молекул ТГМ-3 (композиція IV) збільшує кількість продуктів, які хімічно не зв'язані із структурованою ЕД-20.

Використання як активного додатку ППММАЕС-II (композиція IV) у порівнянні з сумішшю, що містить ППММАЕС-I (композиція II) призводить до зменшення гель-фракції у структурованому зразку при 403 К впродовж 75 хв. Це не стосується структурування за кімнатної температури впродовж 24 год і свідчить про меншу термічну стабільність —О—О— зв'язку в ізопропілбензолному фрагменті смоли ППММАЕС-II у порівнянні із трет-бутоксипероксидним фрагментом. Вичерпування пероксидних груп на початковій стадії в молекулі ППММАЕС-II не дає можливості значного підвищення утворення тривимірних структур внаслідок полімеризації за метакрилатними фрагментами. Присутність у вихідній суміші молекул ТГМ-3 (композиція VII) не сприяє підвищенню зростання кількості тривимірних структур при збереженні твердості плівок, що вказує на утворення двох різних за природою зшитих структур, тобто тривимірної структури за участю смоли ЕД-20 і структури на основі ППММАЕС-II і ТГМ-3. Використання як активного додатку вихідної смоли ММАЕС, яка не містить пероксидної групи, а має у своїй структурі епоксидну групу і метакрилатний фрагмент (композиція V), дає можливість аналогічно композиціям IV і VI підвищити вміст нерозчинних продуктів при формуванні плівки за кімнатної температури. У даному випадку молекула ММАЕС приєднується до молекул смоли ЕД-20 внаслідок взаємодії її епоксидної групи з епоксидними групами ЕД-20 у присутності затвердника ПЕПА.

Введення у таку суміш додатково олігоестеракрилату ТГМ-3 (композиція VIII), як і слід було очікувати, призводить до зменшення кількості нерозчинних продуктів. При використанні як активного додатку олігомерів ПО-I і ПО-II (композиції IX і X) замість ППММАЕС-I (композиція VI) і ППММАЕС-II (композиція II) спостерігається зменшення кількості гель-фракції і твердості плівок. До того ж застосування ПО-II, який містить пероксидні групи в ізопропілбензолному фрагменті, у порівнянні з ПО-I, в якому —О—О— зв'язки знаходяться у трет-бутоксипероксидному фрагменті, дає можливість підвищувати як вміст гель-фракції, так і твердість вже на початковому етапі структурування. Це пов'язано, на наш погляд, із термічною стабільністю —О—О— зв'язків у відповідних фрагментах.

Для встановлення термічної стабільності використаних додатків були проведені їх дериватографічні дослідження на приладі Derivatograph Q-1500 D системи Паулік-Паулік-Ердей у динамічному режимі в діапазоні температур 293—750 К при швидкості нагрівання 2.5 град·х⁻¹ в атмосфері повітря за методикою, наведеною в роботі [8].

Розрахунок кінетичних параметрів термолізу на стадії розкладу пероксидних груп проводили за методикою [9, 10] із застосуванням програмного пакету Mathcad 2011 Professional на базі модифікованого кінетичного рівняння в комплексі за методом найменших квадратів:

$$\ln \frac{dW}{Wk \cdot dT} = \ln \frac{z}{q} - \frac{E}{RT} + n \ln \left(1 - \frac{W}{Wk} \right),$$

де W — втрата маси зразка при заданій температурі T , мг; Wk — сумарна втрата маси зразка на даній стадії, мг; z — передекспоненційний множник, с⁻¹; E — енергія активації, кДж/моль; R — універсальна газова стала ($R=8.314$ Дж/моль·К); q — швидкість нагрівання зразка, град/хв.

Отримані результати подані на рис. 4—6 і в табл. 6.

З даних, наведених у табл. 6, знаходимо, що найвищою термічною стійкістю характеризується ММАЕС, в молекулі якого містяться тільки метакрилатна і епоксидна групи. Появу незначного екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 568 К, який супроводжується невеликою втратою маси в області температур 550—593 К, можна пов'язати з частко-

Т а б л и ц я 6

Кінетичні параметри термічної стійкості олігомерів

Олігомер	Температура, К			Порядок реакції	z, с ⁻¹	E, кДж/моль	k·10 ² , с ⁻¹
	Початок втрати маси	Закінчення втрати маси	Максимум екзоефекту				
ММАЕС	550	593	568	—	—	—	—
ППММАЕС-I	490	553	631	—	—	—	—
ППММАЕС-II	393	475	445	1.5	2.94·10 ¹²	124	0.38
ПО-I	393	475	440	1.4	1.33·10 ¹⁸	168	0.89
ПО-II	383	485	423	0.5	1.70·10 ²	31	1.89

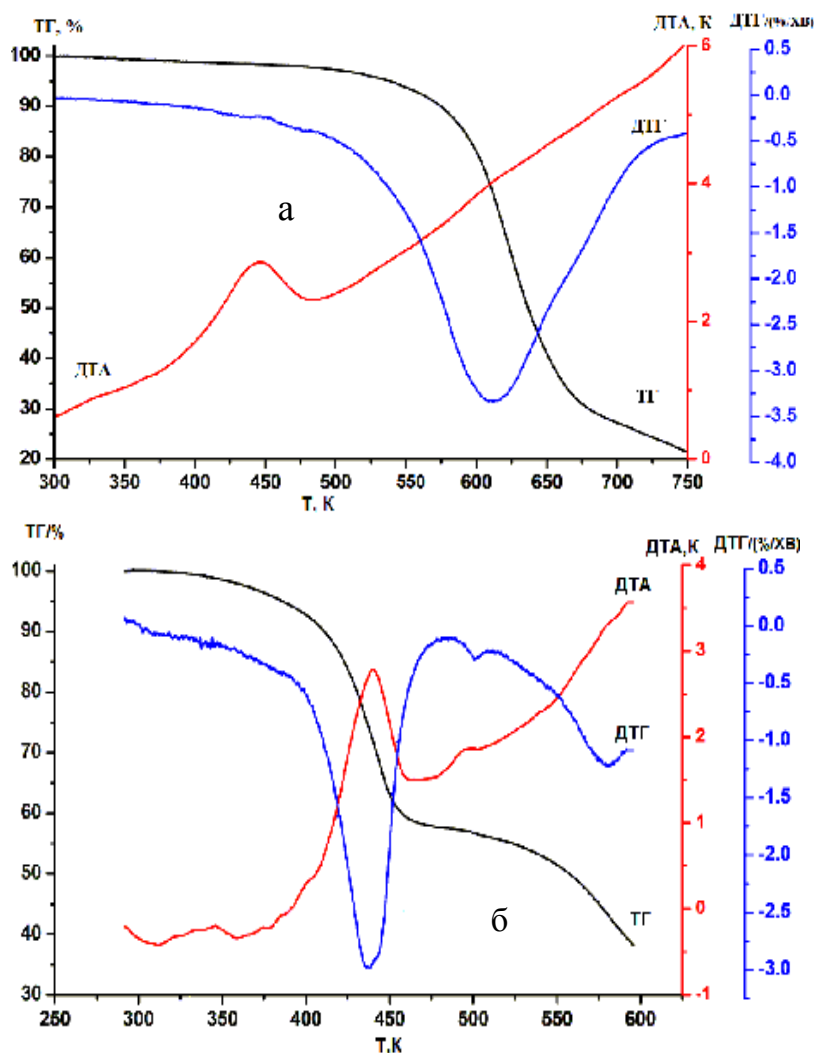


Рис. 4. Криві ТГ, ДТГ та ДТА для ППММАЕС-I (а) і ППММАЕС-II (б).

вою деструкцією олігомеру, ускладненою процесами полімеризації за подвійним зв'язком у молекулі ММАЕС.

Введення в молекулу ММАЕС пероксидних груп (олігомери ППММАЕС-I і ППММАЕС-II) призводить до зменшення термічної стійкості таких сполук (рис. 4, табл. 6). Причому найвищу термічну стійкість проявляє ППММАЕС-I. Це впливає на вміст у структурованих зразках кількості нерозчинних продуктів (табл. 5). Нижча термічна стабільність ППММАЕС-II у порівнянні з ППММАЕС-I приводить до того, що при структуруванні суміші, яка містить ППММАЕС-II, вже за кімнатної температури вміст гель-фракції сягає 84.5 % (композиція IV) у порівнянні з 78.2 % у випадку ППММАЕС-I. Крім того, вища стабільність ППММАЕС-I приводить до поступового розкладу —O—O— зв'язку у такому олігомері і дає можливість у процесі структурування збільшувати вміст гель-фракції до 98.4 % при 403 K та час 75 хв (композиція II).

Варто також зауважити, що розклад —O—O— зв'язків у молекулі ППММАЕС-I і втрата його маси на першій стадії термолізу супроводжується появою чіпкого екзотермічного ефекту на кривій ДТА, з

максимумом за температури 531 К (рис. 4, а). Незначну втрату маси такого олігомеру на першій стадії термолізу можна пояснити ускладненням деструкції олігомеру процесами полімеризації, зумовленими наявністю в молекулі ППММАЕС-I метакрилатних фрагментів. На це вказують результати диференційного термічного аналізу олігомерів ММАЕС і ППММАЕС-I, наведені на рис. 5. Максимум екзотермічного ефекту ППММАЕС-I, зумовлений деструкцією олігомеру внаслідок розкладу $-O-O-$ зв'язків, зміщений в область нижчих температур у порівнянні з ММАЕС, для якого поява екзо ефекту на кривій ДТА зумовлена процесами полімеризації за метакрилатними групами.

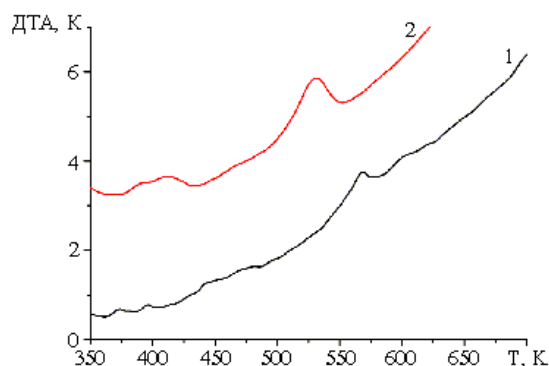


Рис. 5. Криві ДТА ММАЕС (1) і ППММАЕС-I (2).

У ППММАЕС-II, який у порівнянні з ППММАЕС-I проявляє нижчу термічну стабільність, відсутнє накладання екзо ефектів, пов'язаних із розкладом пероксидної групи і полімеризацією за подвійним зв'язком. Тому для такого олігомеру спостерігається інтенсивна втрата маси на кривій ТГ (рис. 4, б) внаслідок розкладу $-O-O-$ зв'язку в області температур 390–475 К. Вона супроводжується яскраво вираженим екзотермічним ефектом на кривій ДТА з максимумом температури 445 К.

Про накладання екзо ефектів, пов'язаних з розкладом $-O-O-$ груп та полімеризацією за подвійними зв'язками у метакрилатному фрагменті, свідчить також той факт, що відсутність

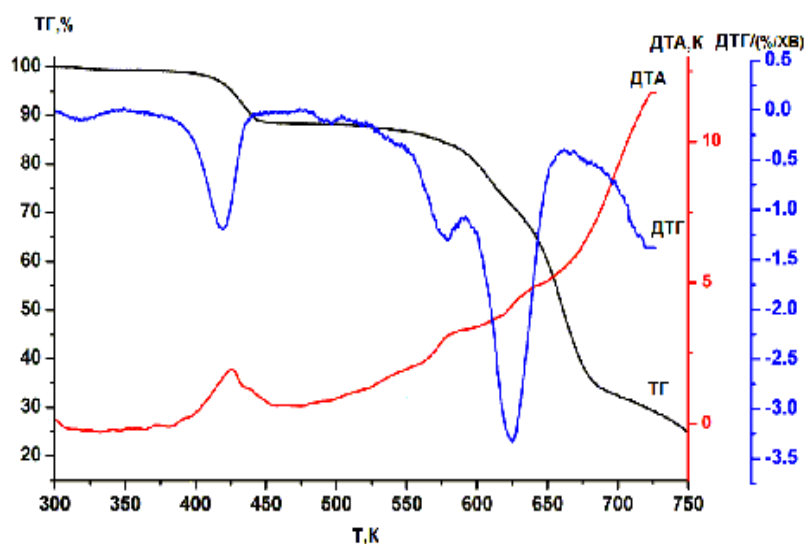


Рис. 6. Криві ТГ, ДТГ і ДТА (ПО-I).

метакрилатної групи (олігомери ПО-I) приводить до зменшення температури втрати маси (табл. 6 і рис. 6). Максимум екзо ефекту проявляється за температури 440 К (рис. 6), причому значення ефективної константи швидкості розкладу такого олігомеру є більшою, у порівнянні з ППММАЕС-II (табл. 6), що підтверджує меншу стабільність ПО-I. Менша стабільність ПО-I у порівнянні зі сполуками, що містять метакрилатні фрагменти (олігомери ППММАЕС-I і ППММАЕС-II), призводить до зменшення кількості гель-фракції у структурованих зразках за їх участю (табл. 5, композиція IX). Подальше зменшення кількості нерозчинних продуктів спостерігається і в олігомері ПО-II, який у порівнянні з ПО-I характеризується ще меншою термічною стабільністю (табл. 6).

ВИСНОВКИ. Таким чином, завдяки проведеним дослідженням розроблена методика та синтезовані на основі епоксидної смоли ЕД-24 нові функціональні олігомери, які містять у своїй структурі метакрилатний фрагмент та пероксидну групу. Синтезовані функціональні олігомери вивчені як добавки до епокси-олігоестерних сумішей у процесах структуровання за температури 403 К. Встановлено, що присутність у молекулі олігомеру одночасно ненасиченого зв'язку і пероксидної групи дає можливість підвищувати, у порівнянні із добавками, які містять тільки $-O-O-$ зв'язок і епоксидну групу, вміст гель-фракції у структурованих зразках. Дериватографічними

дослідженнями показано, що синтезовані функціональні олігомери, у порівнянні з відомими, що містять пероксидну і епоксидну групи, характеризуються більш високою термічною стабільністю.

РЕЗЮМЕ. На основе эпоксидной смолы ЭД-24 синтезированы функциональные олигомеры, содержащие одновременно метакрилатный фрагмент и трет-бутоксипероксидную или изопропилпероксидную группу. Синтезированные олигомеры изучены в качестве добавок к эпокси-олигоэстерным смесям на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20 и олигоэстеракрилата ТГМ-3. Дериватографическими исследованиями установлена термическая стабильность этих олигомеров.

SUMMARY. The functional oligomers containing simultaneously methacrylate fragment and tert-butoxyperoxide or isopropylperoxy groups have been synthesized on the basis of ED-24 epoxy resin. The synthesized oligomers have been studied as additives to epoxy-oligoesteric mixtures based on ED-20 commercial epoxy resin and TGM-3 oligoesteracrylate. The thermal stability of the mentioned oligomers has been determined by derivatographic analysis.

Національний університет „Львівська політехніка”

ЛІТЕРАТУРА

1. Братичак М.М., Червінський Т.І., Яцишин О.І. // Доп. НАН України. -2010. -№ 8. -С. 137—141.
2. Voronov S., Samaryk V. // Chemistry and Chemical Technology. -2007. -1, № 1. -Р. 1—13.
3. Ellis B. // Chemistry and Technology of Epoxy Resins. Blackie Academic and Professional. -London, 1993.
4. Firdous Habib, Madhu Bajpai // Chemistry and Chemical Technology. -2010. -4, № 3. -Р. 205—216.
5. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та ін. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 5. -С. 50—54.
6. Bazyliak L., Bratychak M., Brostow W. // Mater. Res. Innovat. -1999. -№ 3. -Р. 132—137.
7. Братичак М.М., Шуст О.В., Астахова О.Т., Ягупольський Ю.Л. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 8. -С. 116—120.
8. Братичак М.М., Кочубей В.В., Базиляк Л.І., Ван-Чін-Сян Ю.Я. // Там же. -2003. -69, № 2. -С. 120—123.
9. Липскис А.Л., Квинкис А.В., Липскене А.М., Мачюлис А.Н. //Высокомолекуляр. соединения. -1976. -(А) XVIII, № 2. -С. 426—431.
10. Серета О.А., Семенишин Д.І., Борова О.Я. и др. // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 2. -С. 25—28.

Надійшла 05.09.2012