
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

С.В.ВОЛКОВ

Заместители главного редактора

А. Г. БЕЛОУС

В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь

Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ

В. П. АНТОНОВИЧ

В. Н. БЕЛЯКОВ

А. И. ВОВК

В. В. ГОНЧАРУК

Н. Т. КАРТЕЛЬ

В. П. КУХАРЬ

Е. В. ЛЕБЕДЕВ

В. М. ОГЕНКО

А. А. ОМЕЛЬЧУК

Э. В. ПАНОВ

В. И. ПЕХНЬО

А. Ф. ПОПОВ

Н. С. СЛОБОДЯНИК

Ю. И. ТАРАСЕВИЧ

И. О. ФРИЦКИЙ

В. В. ШЕВЧЕНКО

Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

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

Телефон: (044) 424 03 22; факс: (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.Г. БЕЛОУС, А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. БРЕМЕНКО

Сдано в печать 23.05.2017. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 95 экз. Заказ

МПП «Лино». 03179, Киев-179, ул. Котельникова, 95.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 83
март
2017

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Органічна хімія

- МОСКВИНА В.С., ШЕВЦОВ М.І., ХИЛЯ В.П. Синтетичні трансформації 6-ізоксазоліл-неофлавона 3
- КОВАЛЕНКО Н.В., КУТРОВ Г.П., ЦАПКО М.Д., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Реакція окиснювального бромовання бромідів 1,3-тіазолію 8
- ТАРАСЮК Т.М., ДОБРИДНЄВ О.В., ПОПОВА М.В., ШИШКІНА О.О., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Синтез нових похідних 7-гідрокси-5-оксо-2,3,5,7a-тетрагідро-1H-пірролізину та 1-гідрокси-3-оксо-3,5,6,7,8,8a-гексагідроіндолизину 14
- ХАРЧЕНКО О.Г., СМОКАЛ В.О., КРУПКА О.М., КОЛЕНДО О.Ю. Полімеризаційна активність нових стирилхінолінвмісних мономерів 18
- ШУЛЬГА С.І., ШУЛЬГА О.С. Спектри ПМР тіазолопіримідинієвих солей 23

Фізична хімія

- ОЛЕКСЕНКО Л.П., ФЕДОРЕНКО Г.В., МАКСИМОВИЧ Н.П., РУЧКО В.П. Розробка умов створення напівпровідникових сенсорів метану на основі SnO_2 30
- ГРИЩЕНКО Л.М., ВАКАЛЮК А.В., БЕЗУГЛА Т.М., БЕДА О.А., МІСЧАНЧУК О.В., ДЮК В.Є. Функціоналізація вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу S-вмісними групами 37
- МУРАТОВ О.С., ПІВНИЦЬКА В.О., КАЗІМІРОВ В.П., РОЇК О.С., ГОЛОВАТА Н.В., СОКОЛЬСЬКИЙ В.Е., МІРОШНИКОВ О.М. Методика розрахунку кривих інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних потрійними розплавами 43
- ІЩЕНКО О.В., МЕШКІНІФАР Р.С., БЕДА О.А., ДЯЧЕНКО А.Г., ЗАХАРОВА Т.М., ФІЛОНЕНКО М.М. Ni-Fe-каталітичні системи у реакції метанування CO_2 50
- СЛІПЕНЮК О.Т., ЛЯВИНЕЦЬ О.С., СЛІПЕНЮК Т.С. Флокуляційне структурування у водних суспензіях каоліну і полівінілхлориду 56

Содержание

Органическая химия

- МОСКВИНА В.С., ШЕВЦОВ М.И., ХИЛЯ В.П. Синтетические трансформации 6-изоксазоліл-неофлавона 3
- КОВАЛЕНКО Н.В., КУТРОВ Г.П., ЦАПКО М.Д., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Реакция окислительного бромирования бромидов 1,3-тиазолия 8
- ТАРАСЮК Т.Н., ДОБРИДНЄВ А.В., ПОПОВА М.В., ШИШКИНА Е.О., ВОЛОВЕНКО Ю.М. Синтез новых производных 7-гидрокси-5-оксо-2,3,5,7a-тетрагідро-1H-пірролізіна и 1-гидрокси-3-оксо-3,5,6,7,8,8a-гексагідроіндолізіна 14

ХАРЧЕНКО О.Г., СМОКАЛ В.О., КРУПКА О.М., КОЛЕНДО А.Ю. Полимеризационная активность стирилхинолинсодержащих мономеров	18
ШУЛЬГА С.И., ШУЛЬГА О.С. ПМР-спектры тиазолопиримидиниевых солей	23

Физическая химия

ОЛЕКСЕНКО Л.П., ФЕДОРЕНКО Г.В., МАКСИМОВИЧ Н.П., РУЧКО В.П. Разработка условий создания полупроводниковых сенсоров метана на основе SnO_2	30
ГРИЩЕНКО Л.М., ВАКАЛЮК А.В., БЕЗУГЛАЯ Т.Н., БЕДА А.А., МИСЧАНЧУК А.В., ДИЮК В.Е. Функционализация углеродного волокна на основе полиакрилонитрила <i>S</i> -содержащими группами	37
МУРАТОВ А.С., ПИВНИЦКАЯ В.О., КАЗИМИРОВ В.П., РОИК А.С., ГОЛОВАТАЯ Н.В., СОКОЛЬСКИЙ В.Э., МИРОШНИКОВ О.Н. Методика расчета кривых интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных тройными расплавами	43
ИЩЕНКО Е.В., МЕШКИНИФАР Р.С., БЕДА А.А., ДЯЧЕНКО А.Г., ЗАХАРОВА Т.М., ФИЛОНЕНКО М.М. Ni-Fe-каталитические системы в реакции метанирования CO_2	50
СЛИПЕНЮК О.Т., ЛЯВИНЕЦ А.С., СЛИПЕНЮК Т.С. Флокуляционное структурирование в водных суспензиях каолина и поливинилхлорида	56

Contents

Organic Chemistry

MOSKVINA V.S., SHEVTSOV M.I., KHILYA V.P. Synthetic transformation of 6-isoxazoly-neoflavone	3
KOVALENKO N.V., KUTROV G.P., TSAPKO M.D., VOLOVENKO Yu.M. Oxidative bromination of thiazolium bromides	8
TARASIUK T.N., DOBRYDNEV A.V., POPOVA M.V., SHYSHKINA E.O., VOLOVENKO Yu.M. Synthesis of novel derivatives of 7-hydroxy-5-oxo-2,3,5,7a-tetrahydro-1 <i>H</i> -pyrrolizine and 1-hydroxy-3-oxo-3,5,6,7,8,8a-hexahydroindolizine	14
KHARCHENKO O.G., SMOKAL V.O., KRUPKA O.M., KOLENDO O.Yu. Monomer reactivity ratio of styrylquinoline containing monomers	18
SHULGA S.I., SHULGA O.S. NMR spectra thiazolopyrimidine salt	23

Physical Chemistry

OLEKSENKO L.P., FEDORENKO G.V., MAKSYMOVYCH N.P., RUCHKO V.P. Development of conditions of creation of semiconductor sensors for methane based on SnO_2	30
GRISHCHENKO L.M., VAKALIUK A.V., BEZUGLA T.M., BYEDA O.A., MISCHANCHUK O.V., DIYUK V.E. Functionalization of carbon fibers based on polyacrylonitrile with <i>S</i> -containing groups	37
MURATOV O.S., PIVNITSKA V.O., KAZIMIROV V.P., ROIK O.S., GOLOVATA N.V., SOKOLSKII V.E., MIROSHNIKOV O.M. The methodology of calculation of x-ray scattering intensity curve binary melts	43
ISHCHENKO O.V., MESHKINIFAR R.S., BYEDA O.A., DYACHENKO A.G., ZAKHAROVA T.M., FILONENKO M.M. Ni-Fe catalytic systems in the reaction of CO_2 methanation	50
SLIPENYUK O.T., LYAVYNETS A.S., SLIPENYUK T.S. The flocculation structuring in water suspensions kaolin and polyvinylchloride	56

УДК 547.814.5, 547.786, 547.772

В.С.Москвіна*, М.І.Шевцов, В.П.Хиля

СИНТЕТИЧНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ 6-ІЗОКСАЗОЛІЛНЕОФЛАВОНА

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: v.moskvina@gmail.com

Досліджено взаємодію ізоксазол-5-ілнеофлавонів із диметилацеталем диметилформаміду (ДМФДМА), в результаті якої відбувається розщеплення ізоксазольного циклу. Встановлено, що надлишок ДМФДМА суттєво впливає на вихід цільових продуктів. Наступна взаємодія неофлавоу (4-Ph-Cou-C(O)C(CN)=CHNMe₂) з гідразин гідратом як 1,2-*N,N*-бінуклеофіла при різних умовах проведення реакцій супроводжується регіоселективною циклізацією з утворенням амінопіразолілкарбонілнеофлавоу та ціанопіразолілнеофлавоу.

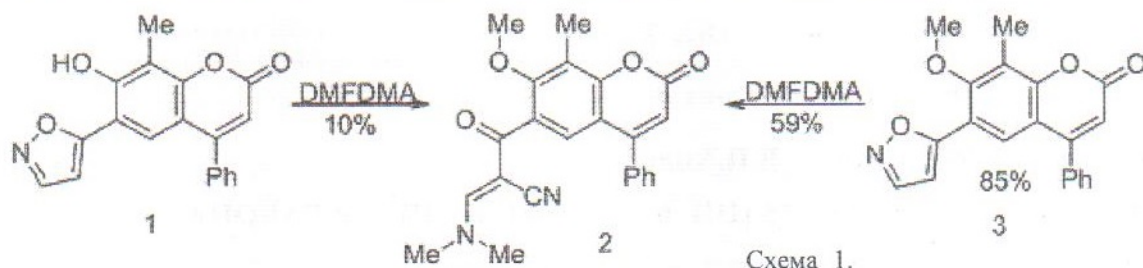
Ключові слова: неофлавоу, ізоксазол, ДМФДМА, гідразин гідрат, рециклізація, амінопіразол, ціанопіразол.

ВСТУП. Неофлавоу як окрема група входять до одного з найважливіших класів оксигеновмісних природних сполук — флавоноїдів — і найчастіше зустрічаються у вигляді гідрокси-, метокси-, ацилоксипохідних та їх глікозидів, містять у своїй структурі анельовані до кумаринового циклу фурановий та пірановий цикли (або їх гідровані аналоги) [1]. Проблема пошуку методів синтезу нових сполук цього класу не тільки не втратила актуальності, а й набуває важливого значення з точки зору одержання речовин з широким набором корисних біологічних, хімічних та спектральних властивостей.

Незважаючи на вищезазначену перспективність неофлавонів, синтезована лише невелика кількість похідних з гетероциклічним замісником в 4-му положенні кумаринового ядра [2–4] і практично немає відомостей щодо синтезу похідних неофлавонів з гетероциклічним замісником у положеннях 5, 6, 7, 8 кумаринового циклу. В 2009 році нами розроблений зручний та ефективний метод отримання неофлавонів із гетероциклічними замісниками (піразол, ізоксазол, піримідин) в 6-му та 8-му положеннях шляхом гетероциклізації енамінокетонів неофлавонів [5]. Відсутні відомості

про можливості проведення синтетичних трансформацій таких сполук. З іншого боку, відомо, що розщеплення зв'язку O–N у похідних ізоксазолів, не заміщених по 3-му положенню, відбувається в присутності основ (NaOH, NaOEt) [6–8], при відновленні [9], а також при дії DMFDMA [10, 11]. Продовжуючи дослідження в цій області, в даній роботі ми розробили ефективний метод рециклізації ізоксазол-5-ілнеофлавонів та дослідили подальші реакції гетероциклізації.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Ми дослідили взаємодію 6-ізоксазолілнеофлавоу із диметилацеталем диметилформаміду (DMFDMA). Так, при нагріванні 6-ізоксазолілнеофлавоу (1) із DMFDMA синтезували відповідний диметиламіноакрилонітрил неофлавоу — сполуку 2. Втім, поряд із розщепленням ізоксазольного циклу відбувалось і алкілювання фенольної гідроксильної групи, внаслідок чого принаймні 1 еквівалент DMFDMA витрачався на алкілювання і вихід цільового акрилонітрилу складав 10%. Для підвищення виходу продукту реакції ми алкілювали диметилсульфатом 7-гідроксиізоксазолілнеофлавоу з утворенням 7-метоксипохідної 3. Наступна обробка сполуки 3 DMFDMA привела до

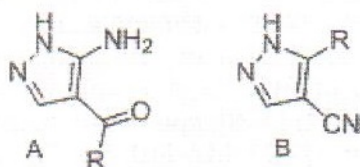


синтезу диметиламіноакрилонітрилу неофла-
вону 2 з виходом 59 % (схема 1).

Відомо, що сполуки даного типу засто-
совуються для синтезу похідних піразолів, із-
оксазолів, піримідинів шляхом їх взаємодії з
гідразинами, гідроксиламіном, амідинами [12].

Ми дослідили реакції циклізації отрима-
ної нами сполуки 2 типу $\text{Sou}-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CN})=\text{CHNMe}_2$ з гідразинном.

З літературних джерел відомі два шляхи
циклізації з утворенням карбоніламінопіра-
золів (тип А) [13–15] та ціанопіразолів (тип
В) [13, 14, 16]:



Після обробки похідної 2 гідразин гідра-
том у спиртовому розчині утворився амінопі-
разолілкарбонілнаеофлавін 4 (схема 2), про що
свідчить наявність у спектрах ^{13}C ЯМР сигна-
лу вуглецю карбонільної групи при 186.1 м.ч.
та відсутність сигналу атома вуглецю CN-групи
в спектрі ^{13}C ЯМР. З цього можна зробити ви-
сновок, що нуклеофільний реагент у першу
чергу атакує “приховану” формільну групу. В
спектрі ^1H ЯМР отриманої сполуки 4 сигнал
H-3” амінопіразольного циклу знаходиться при
7.2 м.ч.; сигнал аміногрупи спостерігається в
області 6.59, сигнал NH — в області 11.7 м.ч.,

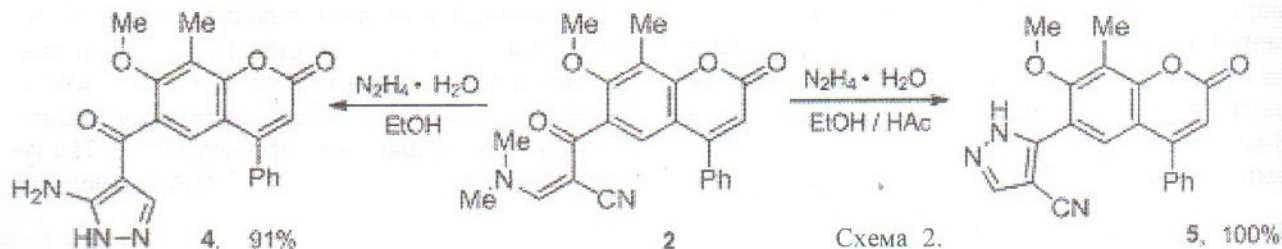
які обмінюються при додаванні D_2O .

При добавлянні оцтової кислоти до спирто-
вого розчину реакційної суміші нами синте-
зований ціанопіразолілнаеофлавін 5 (схема 2),
про що свідчить наявність сигналу вуглецю
CN-групи при 114.1 м.ч. у спектрі ^{13}C ЯМР.
У даному випадку атака нуклеофільним реа-
гентом відбувається по карбонільній групі та
супроводжується подальшою циклізацією в ці-
анопіразол. У спектрі ^1H ЯМР отриманої спо-
луки 5 сигнал H-3” ціанопіразольного циклу
знаходиться при 7.4 м.ч., сигнал NH — в об-
ласті 10.6 м.ч., який обмінюється при дода-
ванні D_2O .

Завершення реакцій та чистоту одержан-
них сполук контролювали методом ТПХ на
пластинках Merck 60 F_{254} . В якості елюента ви-
користовували суміш хлороформ—метанол 9:1
і 95:5 та етилацетат—гексан 7:3. Температуру
плавлення визначали на блоці Кофлера. Спек-
три ЯМР вимірювали на спектрометрі Mercury
Varian з робочою частотою для ^1H 400
МГц, а для ^{13}C — 100 МГц відносно ТМС (вну-
трішній стандарт). Мас-спектри було зареєстро-
вано за допомогою приладу Agilent 1100 LC-
SD SL з хімічною іонізацією (CI).

7-Гідрокси-6-(ізоксазол-5-іл)-8-метил-4-
феніл-2H-хромен-2-он (1) був синтезований
нами раніше [5].

6-(Ізоксазол-5-іл)-7-метокси-8-метил-4-фе-
ніл-2H-хромен-2-он (3). Суміш 1 ммоль спо-
луки 1 зі свіжопрожареним карбонатом калію



(3 ммоль) в сухому ацетоні перемішували при нагріванні до 55–60 °С із диметилсульфатом (1.5 ммоль). Перебіг реакції контролювали за допомогою ТПХ. Після завершення реакції суміш виливали в 200 мл охолодженої води та підкисляли HCl до pH 6. Осад відфільтровували, промивали водою декілька разів та кристалізували із суміші ацетон : метанол (1:1). Вихід 85 %, $C_{20}H_{15}NO_4$ (333.34), т.пл. 203–205 °С.

ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 2.47 (с, 3H, CH_3), 3.80 (с, 3H, CH_3O), 6.34 (с, 1H, H-3), 6.83 (д, $J_{HH}=1.2$ Гц, 1H, H-4''), 7.52 (д, $J_{HH}=8.8$ Гц, 2H, H-2', H-6'), 7.54 (м, 3H, H-3', H-4', H-5'), 7.80 (с, 1H, H-5), 8.48 (д, $J_{HH}=1.2$ Гц, 1H, H-3'').

ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 13.1, 55.8, 100.3, 112.2, 112.6, 112.9, 121.0, 125.1, 125.8, 127.4, 127.5, 139.4, 151.1, 152.2, 152.9, 155.1, 160.7, 163.8.

(2E)-3-(Диметиламіно)-2-[(7-метокси-8-метил-2-окси-4-феніл-2H-хромен-6-іл)карбоніл]акрилонітрил (2). Суміш гідроксинеофлавоноу 1 (1 ммоль) або метоксипохідної 3 (1 ммоль) із DMFDMA (3 ммоль) в 5–10 мл DMF нагрівали при 140 °С впродовж 12 год. Суміш охолоджували, розчинник випаровували, залишок кристалізували з етанолу. Одержували із сполуки 1: вихід 10 %, $C_{23}H_{20}N_2O_4$ (388.42), т.пл. 160–162 °С. Отримували із сполуки 3: вихід 59 %, $C_{23}H_{20}N_2O_4$ (388.42), т.пл. 160–162 °С. MS, m/z (%): 389 ($M^+ + 1$, 96.63).

ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 2.38 (с, 1H, CH_3), 3.31 (с, 3H, CH_3N), 3.38 (с, 3H, CH_3N), 3.80 (с, 1H, CH_3O), 6.26 (с, 1H, H-3), 7.52 (д, $J_{HH}=8.8$ Гц, 2H, H-2', H-6'), 7.55 (м, 3H, H-3', H-4', H-5'), 7.18 (с, 1H, H-5), 7.82 (с, 1H, CH).

ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 8.3, 23.4, 39.13, 48.0, 48.3, 62.0, 113.1, 126.8, 128.5, 128.9, 129.6, 133.0, 135.1, 149.6, 155.3, 156.9, 157.9, 158.8.

6-[(5-Аміно-1H-піразол-4-іл)карбоніл]-7-метокси-8-метил-4-феніл-2H-хромен-2-он (4). До розчину відповідної сполуки 2 (3 ммоль) в абсолютному етанолі (15 мл) додавали гідрозин гідрат (3.5–4 ммоль). Реакційну суміш кип'ятили 2–3 год, перебіг реакції контролювали ТПХ. Після завершення реакції суміш охолоджували, розчинник випаровували у вакуумі, залишок заливали водою. Осад відфільтровували та кристалізували з водного метанолу

(1:5). Вихід 91 %, $C_{21}H_{17}N_3O_4$ (375.35), т.пл. 221–222 °С. MS, m/z (%): 376 ($M^+ + 1$, 100).

ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 2.39 (с, 3H, CH_3), 3.74 (с, 3H, CH_3O), 6.26 (с, 1H, H-3), 6.59 (с, 2H, NH_2), 7.20 (с, 1H, H-3''), 7.23 (с, 1H, H-5), 7.48 (д, $J_{HH}=8.6$ Гц, 2H, H-2', H-6'), 7.53 (м, 3H, H-3', H-4', H-5'), 11.7 (уш. с, 1H, NH).

ЯМР 1H (DMSO- d_6 +D $_2$ O), δ , м.ч.: 2.41 (с, 3H, CH_3), 3.76 (с, 3H, CH_3O), 6.18 (с, 1H, H-3), 7.22 (с, 1H, H-3''), 7.25 (с, 1H, H-5), 7.48 (м, 2H, H-2', H-6'), 7.53 (м, 3H, H-3', H-4', H-5').

ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 8.9, 33.8, 96.0, 103.7, 112.1, 112.9, 114.1, 114.8, 122.2, 128.7, 129.0, 130.3, 136.4, 151.1, 153.6, 155.3, 156.7, 160.1, 186.1.

5-(7-метокси-8-метил-2-оксо-4-феніл-2H-хромен-6-іл)-1H-піразол-4-карбонітрил (5). До розчину відповідної сполуки 2 (1 ммоль) в абсолютному етанолі (25 мл) додавали гідрозин гідрат (0.02 моль) та 2 мл оцтової кислоти. Реакційну суміш кип'ятили 3.5 год, перебіг реакції контролювали ТПХ. Після завершення реакції суміш охолоджували, розчинник випаровували у вакуумі, залишок заливали водою. Осад фільтрували. Вихід 100 %, $C_{21}H_{15}N_3O_3$ (357.36), т.пл. 215–216 °С. MS, m/z (%): 358 ($M^+ + 1$, 100).

ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 2.40 (с, 3H, CH_3), 3.55 (с, 3H, CH_3O), 6.40 (с, 1H, H-3), 7.43 (с, 1H, H-3''), 7.53 (м, 5H, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'), 8.49 (с, 1H, H-5), 10.6 (уш. с, 1H, NH).

ЯМР 1H (DMSO- d_6 +D $_2$ O), δ , м.ч.: 2.41 (с, 3H, CH_3), 3.56 (с, 3H, CH_3O), 6.36 (с, 1H, H-3), 7.44 (с, 1H, H-3''), 7.52 (м, 5H, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'), 8.46 (с, 1H, H-5).

ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 9.51, 61.72, 91.1, 114.1, 114.7, 115.1, 115.3, 115.4, 120.6, 126.3, 126.4, 128.9, 129.3, 130.2, 130.3, 135.1, 154.0, 155.7, 155.8, 159.1, 159.9.

ВИСНОВКИ. Таким чином, нами вперше показано, що взаємодія 6-(ізоксазол-5-іл)неофлавоноу з надлишком DMFDMA відбувається з розщепленням ізоксазольного циклу. Наступна обробка утвореного неофлавоноу 4-Ph-Sou-C(O)C(CN)=CHNMe $_2$ гідрозин гідратом у якості 1,2-N,N-бінуклеофілу супроводжується селективною циклізацією і за фрагментом акри-

лонітрилу, і за карбонільною групою. Знайдені нами умови проведення даної гетероциклізації дозволили отримати амінопіразолілкарбонілнеофлавіон та ціанопіразолілнеофлавіон відповідно. Одержані сполуки містять біофорні аміногрупу та нітрильну групу, і, зрозуміло, що такі сполуки цікаві не тільки в біологічному аспекті, але і в плані подальшої хімічної модифікації.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ 6-ИЗОКСАЗОЛИЛНЕОФЛАВОНА

В.С.Москвина*, М.І.Шевцов, В.П.Хиля

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: v.moskvina@gmail.com

Исследовано взаимодействие изоксазол-5-илнеофлавонов с диметилацеталем диметилформамида (ДМФДМА), в результате которого происходит расщепление изоксазольного цикла. Установлено, что избыток ДМФДМА существенно влияет на выход целевых продуктов. Последующее взаимодействие неофлавонов (4-Ph-Cou-C(O)C(CN)=CHNMe₂) с гидразином гидратом в качестве 1,2-*N,N*-бинуклеофила в различных условиях проведения реакций сопровождается региоселективной циклизацией с образованием аминопиразолілкарбонілнеофлавіона і ціанопіразолілнеофлавіона.

Ключевые слова: неофлавіон, ізоксазол, ДМФДМА, гідразин гідрат, рециклізація, амінопіразол, ціанопіразол.

SYNTHETIC TRANSFORMATION OF 6-ISOXAZOLYLNEOFLAVONE

V.S.Moskvina*, M.I.Shevtsov, V.P.Khilya

Kyiv National Taras Shevchenko University, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: v.moskvina@gmail.com

A reaction of isoxazol-5-ylneoflavones with *N,N*-dimethylformamide dimethyl acetal (DMFDMA) was studied; the reaction resulted in the isoxazol cycle cleavage. It was found that excess of DMFDMA significantly influences the yield of target products. Further reaction of neoflavone (4-Ph-Cou-C(O)C(CN)=CHNMe₂) with hydrazine hydrate as a 1,2-*N,N*-binucleophile under various conditions was ac-

companied with a regioselective cyclization and formation of aminopyrazolylcarbonylneoflavone and cyanopyrazolylneoflavone.

Key words: neoflavone, isoxazole, DMFDMA, hydrazine hydrate, recyclization, aminopyrazole, cyanopyrazole.

ЛІТЕРАТУРА

1. Murray R.D.H., Mendez J., Brown S.A. The Natural Coumarins — Occurrence, Chemistry and Biochemistry. -New York: John Wiley&Sons Ltd., 1982.
2. Hanmantgad Sh.S., Kulkarni M.V., Patil V.D. et al. Synthesis & pharmacological properties of some 4-(2'-benzo[b]furanyl)-coumarins // Ind. J. Chem. -1986. -**25B**. -P. 779-781.
3. Anlekar K.Y., Lakkannavar Ch.D., Kulkarni G.M., Kulkarni M.V. Synthesis, spectral studies and biological evaluation of some new 4-substituted coumarins // Ibid. -2003. -**42B**. -P. 1548-1550.
4. Frasinuk M.S., Bondarenko S.P., Khilya V.P. Синтез и свойства 6-гидрокси-4-хлорметилкумаринов и 6-гидрокси-4-(2-бензофурил)-кумаринов // Chem. Heterocycl. Comp. -2009. -№ 3. -P. 290-296.
5. Moskvina V.S., Khilya V.P., Turov O.V., Groth U.M. A Versatile Synthesis of Heterocyclic Analogues of Neoflavonoids from Enamino Ketones // Synthesis. -2009. -№ 8. -P. 1279-1286.
6. Bell F. 5-Amino-1-aryl-3-methylpyrazoles // J. Chem. Soc. -1941. -P. 285-287.
7. Pat. DE 2 044 654. 5-Aminopyrazoles / Klipper G., Sturm H.J., Quadbeck-Seeger H.J. -Publ. 1970.
8. Pat. DE 2 301 527. Antidepressant 1-aminopyrazole derivatives / Adembri G., Tedeschi P., Ponticelle F., Marini M. -Publ. 1972.
9. Alberola A., Andres C., Ortega G.A., Pedrosa R. Regiospecific synthesis of 1-arylpyrazoles // J. Heterocycl. Chem. -1984. -**21**. -P. 1575-1576.
10. Pat. US 5 059 709. Process for the synthesis of α -[(dialkylamino)substituted-methylene]- β -oxo-(substituted)propanenitriles / Dusza J.P., Church R.F. -Publ. 1991.
11. Pat. US 5 103 015. 5-(Substituted)isoxazole compounds / Dusza J.P., Church R.F. -Publ. 1992.
12. Elassar Abdel-Zaher A., El-Khair Adel A. Recent developments in the chemistry of enaminoes // Tetrahedron. -2003. -**59**. -P. 8463-8480.
13. Reidlinger C., Dworezak R., Junek H. Cyanoacetophenone as a synthon for 1,4,5-substituted pyrazoles // Monatsh. Chem. -1998. -**129**. -P. 1207-1211.
14. Tupper D.E., Bray M.R. Steric and electronic control in the addition of hydrazine and phenylhydrazine to α -[(dimethylamino)methylene]- β -oxoarylpropanenitriles // Synthesis. -1997. -P. 337-341.

15. Powell D., Gopalsamy A., Wang Y. D. et al. Pyrazolo[1,5-*a*]pyrimidin-7-yl phenyl amides as novel antiproliferative agents: exploration of core head-piece structure-activity relationships // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* -2007. -17. -P. 1641–1645.
16. Hassaneen H.M.E. New approach to 4- and 5-aminopyrazole derivatives // *Synth. Commun.* -2007. -37. -P. 3579–3588.

REFERENCES

1. Murray R.D.H., Mendez J., Brown S.A. *The Natural Coumarins — Occurrence, Chemistry and Biochemistry*. (New York: John Wiley & Sons Ltd., 1982).
2. Hanmantgad Sh.S., Kulkarni M.V., Patil V.D., Diwan P.V., Kulkarni D.R. Synthesis & pharmacological properties of some 4-(2'-benzo[*b*]furanyl)-coumarins. *Ind. J. Chem.* 1986. **25B**: 779.
3. Anklekar K.Y., Lakkannavar Ch.D., Kulkarni G.M., Kulkarni M.V. Synthesis, spectral studies and biological evaluation of some new 4-substituted coumarins. *Ind. J. Chem.* 2003. **42B**: 1548.
4. Frasinyuk M.S., Bondarenko S.P., Khilya V.P. Synthesis and properties of 6-hydroxy-4-chloromethylcoumarins and 6-hydroxy-4(2-benzofuranes)-coumarins. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2009. **3**: 290.
5. Moskvina V.S., Khilya V.P., Turov O.V., Groth U.M. A Versatile Synthesis of Heterocyclic Analogues of Neoflavonoids from Enamino Ketones. *Synthesis*. 2009. **8**: 1279.
6. Bell F. 5-Amino-1-aryl-3-methylpyrazoles. *J. Chem. Soc.* 1941. 285.
7. Patent DE 2 044 654. Klipper G., Sturm H.J., Quadbeck-Seeger H.J. 5-Aminopyrazoles. 1970.
8. Patent DE 2 301 527. Adembri G., Tedeschi P., Ponticelle F., Marini M. Antidepressant 1-aminopyrazole derivatives. 1972.
9. Alberola A., Andres C., Ortega G.A., Pedrosa R. Regiospecific synthesis of 1-arylpyrazoles. *J. Heterocycl. Chem.* 1984. **21**: 1575.
10. Patent US 5 059 709. Dusza J.P., Church R.F. Process for the synthesis of α -[(dialkylamino)substituted-methylene]- β -oxo-(substituted)propanenitriles. 1991.
11. Patent US 5 103 015. Dusza J.P., Church R.F. 5-(Substituted)isoxazole compounds. 1992.
12. Elassar Abdel-Zaher A., El-Khair Adel A. Recent developments in the chemistry of enamines. *Tetrahedron*. 2003. **59**: 8463.
13. Reidlinger C., Dworezak R., Junek H. Cyanoacetophenone as a synthon for 1,4,5-substituted pyrazoles. *Monatsh. Chem.* 1998. **129**: 1207.
14. Tupper D.E., Bray M.R. Steric and electronic control in the addition of hydrazine and phenylhydrazine to α -[(dimethylamino)methylene]- β -oxoarylpropanenitriles. *Synthesis*. 1997. 337.
15. Powell D., Gopalsamy A., Wang Y.D., Zhang N., Miranda M., McGinnis J.P., Rabindran S.K. Pyrazolo[1,5-*a*]pyrimidin-7-yl phenyl amides as novel antiproliferative agents: exploration of core head-piece structure-activity relationships. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007. **17**: 1641.
16. Hassaneen H.M.E. New approach to 4- and 5-aminopyrazole derivatives. *Synth. Commun.* 2007. **37**: 3579.

Надійшла 23.01.2017

УДК 547.789.1; 542.944.04

Н.В.Коваленко*, Г.П.Кутров, М.Д.Цапко, Ю.М.Воловенко

РЕАКЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО БРОМИРОВАНИЯ БРОМИДОВ 1,3-ТИАЗОЛИЯ

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: nv.kovalenko@ukr.net

Изучено поведение бромидов производных 1,3-тиазолия (солей типа 1 и 2) в реакции окислительного бромирования, в результате которой получены 5-бромзамещенные производные 1,3-тиазола. Установлено, что выход получаемых 5-бром-4R-2R¹-производных 1,3-тиазола (3) зависит от свойств заместителей, входящих в состав соли (1 или 2). Объемный заместитель в четвертом положении тиазольного кольца снижает выход конечного продукта. При введении в реакцию окислительного бромирования солей бромидов 4-гидрокси-4,5-дигидро-1H-1,3-тиазолия (1) используется 30 %-я перекись водорода, а дегидратированных солей (2) — 15 %-я.

Ключевые слова: бромгидраты, 1,3-тиазол, окислительное бромирование.

ВВЕДЕНИЕ. Среди химических превращений, свойственных 1,3-тиазолу, большой интерес вызывает реакция галогенирования, так как получаемые соединения находят применение в качестве промежуточных для синтеза биологически активных веществ [1, 2] или билдинг-блоков для образования физиологически активных продуктов [3, 4].

Ранее в реакции бромирования использовали основания 1,3-тиазола. Бромирование исходных оснований 1,3-тиазолов бромом проводили в бензоле или хлороформе [5] или в дихлорэтано в присутствии безводного $AlCl_3$ [6], также в мягких условиях — в *n*-бутилнитрите в присутствии $Cu(I)$ или *трет*-бутилнитрите в присутствии $Cu(I)$, $Cu(II)$ бромидов [7], или с помощью таких бромирующих реагентов, как *N*-бромсукцинимид в CCl_4 [6] или *N*-бром-ацетамид в присутствии $FeCl_3$ в 1,2-дихлорэтано [8]. Конденсация тиомочевины с 1,1-дибром-ацетил-4-метилоксибензолом с целью получения сразу бромированного по 5-му положению производного 1,3-тиазола в реакции Ганча не привела к бромированному продукту [9].

Предложены механизмы бромирования тиазолов: через илдиопроизводные (для незамещенного тиазола) [6], реакцией Танца Гало-

гена [10]. Показано, что для этих реакций количество и природа заместителей в ароматическом кольце имеет важное значение.

Интересным является способ синтеза бромзамещенных соединений, состоящий в обработке бромгидратов исходных оснований окислителями [11–15]. Это позволяет миновать стадию получения основания и не использовать при бромировании молекулярный бром. Следует отметить, что продукт получается в аналитически чистом виде. Такая реакция описана для имидазогетероциклов в диметилсульфоксиде, выполняющем одновременно роль окислителя [11]. В наших работах в реакции окислительного бромирования для синтеза бромзамещенных имидазогетероциклов в качестве окислителя были использованы перекись водорода [12–15] и нитрит натрия в ледяной $AsOH$, в частности, для получения 5-бром-6-(бромметил)имидазо[2,1-*b*]тиазола [12]. Также выяснено, что бромгидраты конденсированных тиазолов бромируются в 3-е положение имидазольного кольца с высокими выходами [13, 14].

С целью расширения границ применения реакции окислительного бромирования на других гетероциклах были выбраны соли

бромидов 1,3-тиазолия. Ранее нами синтезирован бромид 4-(4-бромметил)-4-гидрокси-2-метил-4,5-дигидро-1*H*-1,3-тиазолия — соль типа 1 при взаимодействии тиаоацетамида с дибромацетоном [16]. Продукт реакции при кипячении в ледяной уксусной кислоте был превращен в дегидратированную соль типа 2 в аналитически чистом виде с высокими выходами. Реакция окислительного бромирования бромидов производных 1,3-тиазолия до нас не была проведена и представляет интерес с точки зрения исследования продуктов реакции, их устойчивости, а также подбора условий для их наибольшего выхода.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Данная работа посвящена изучению поведения соединений 1 и 2 в реакции окислительного бромирования (схема 1).

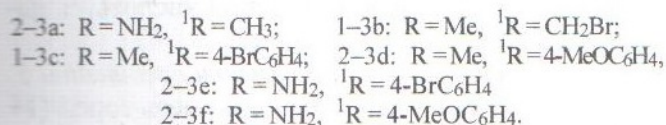
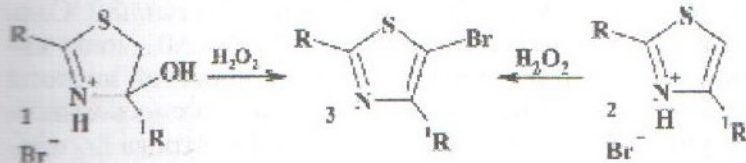


Схема 1. Получение бромированных соединений 3.

Для исследования этой реакции мы синтезировали соли, содержащие метильную и аминогруппы во 2-м положении, а также метильный и *para*-замещенные арильные заместители в положении 4 1,3-тиазолиевого ядра. В реакции тиомочевин с бромацетоном образуется смесь солей 1а и 2а, при конденсации тиаоацетамида с дибромацетоном — соль 1б [16]. При кватернизации тиомочевин или тиаоацетамида замещенными фенацилбромидом только в одном случае при взаимодействии тиаоацетамида с *n*-бромфенацилбромидом была выделена соль (1с). Взаимодействие тиомочевин с *n*-бром- и с *n*-метоксизамещенными фенацилбромидом привело к образованию смеси солей 1е и 2е, 1ф и 2ф соответственно. При конденсации тиаоацетамида с *n*-метоксизамещенным фенацилбромидом образуется смесь солей 1д и 2д. Из этих смесей после непродолжитель-

ного кипячения в ледяной АсОН были выделены дегидратированные соли 2а и 2д-ф. Соли 2б и 2с были выделены из 4-(4-бромметил)-4-гидрокси-2-метил-4,5-дигидро-1*H*-1,3-тиазолия бромидом (1б) и бромидом-(4-бромфенил)-4-гидрокси-2-метил-4,5-дигидро-1*H*-1,3-тиазолия (1с) соответственно.

Действием перекиси водорода на бромиды 1б, 1с, 2а-ф или на смеси солей (1+2)а-ф были получены бромзамещенные основания 3а-ф (схема 1), причем получение продуктов 3а-ф было зафиксировано как в случае использования солей типа 1а,б, так и из дегидратированных солей 2а-ф. Предположительный ход реакции представлен на схеме 2. Мы считаем, что соли 2 в растворе находятся в равновесии с небольшим количеством свободного основания и бромистоводородной кислоты. Последняя реагирует с окислителем, образуя свободный бром, который далее взаимодействует с основанием.

Для выяснения условий максимального выхода в этой реакции были приготовлены различные концентрации перекиси водорода от 0.5 до 30 % с интервалом 0.5 %, а также проведена оптимизация реакции по температуре и времени. Так, бромирование гидратированных солей 1б,с происходит при воздействии 30 %-й H₂O₂ при температуре менее 10 °С на протяжении 3-4 дней. Бромирование дегидратированных солей 2а-е происходит при воздействии 15 %-й H₂O₂, также при охлаждении на протяжении 3-4 ч. Смесь солей 1 и 2 при обработке 30 %-й H₂O₂ дает бромированные продукты, но с низкими выходами — менее 18 %.

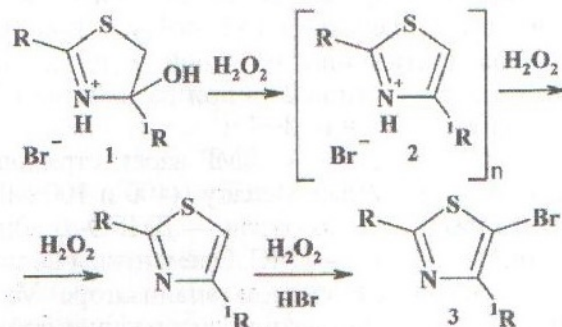


Схема 2.

В случае соединения 3b реакция идет с выходом ~90–93 %, конечный продукт выпадает из раствора в аналитически чистом состоянии в виде бесцветных кристаллов. Из соединений 2a–f были получены продукты 3a–f с выходами 58–61 %. Снижение выходов можно объяснить стерическими затруднениями, создаваемыми объемными заместителями для атаки цикла атомом брома.

Использование других окислителей, таких как нитрит натрия в ледяной AsOH или перманганат калия в слабокислой среде, также приводит к соединениям 3. Однако, в сравнении с перекисью водорода, выход конечных продуктов ниже, время протекания реакции больше и требуется дополнительная очистка продуктов.

Строение полученных соединений доказано с помощью ^1H и ЯМР-спектроскопии. Характерные сигналы протонов 5- CH_2 , NH - и OH -групп солей 1 или 5- CH - и NH -групп солей 2 отсутствуют в спектрах ЯМР соединений 3. В ^{13}C ЯМР-спектрах соединений 3 появляется сигнал четвертичного углерода $\text{C}-\text{Br}$ -группы с химическим сдвигом δ в области 90–105 м.д. и, соответственно, не наблюдается характерный сигнал для CH -групп тиазольного кольца солей 2. Для доказательства был использован метод АРТ. Сигналы остальных протонов и ядер атомов углерода согласуются с предлагаемой структурой.

Таким образом, показано, что бромиды производных 1,3-тиазолия при действии перекиси водорода с хорошими выходами превращаются в соответствующие 5-бром-1,3-тиазолы. Найдены отличия в условиях проведения реакции окислительного бромирования: бромирование гидратированных солей типа 1 происходит при воздействии 15 %-й H_2O_2 при 10–15 °C на протяжении 3–4 дней, а дегидратированных солей типа 2 — при воздействии 30 %-й H_2O_2 в течение 3–4 ч.

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР зарегистрированы на приборе Varian Mercury (400 и 100 МГц соответственно), растворитель — $\text{DMSO}-d_6$. Внутренний стандарт — ТМС. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Vario MICRO Cube. Процентное содержание брома и серы в соединениях определено по методу

Шрайнера. Температуры плавления измерены на малогабаритном наблюдательном столе типа Voetius с наблюдательным устройством РНМК 0.5 фирмы VEB Analytic.

Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе хлороформ–метанол (9:1).

Общая методика получения солей 1. К 0.01 моль тиацетамида (для получения солей 1b,c; (1+2)d) или тиомочевин (для получения солей 1a; (1+2)e–f) в 10 мл AsOEt при охлаждении менее 10 °C и перемешивании добавляли (0.01 моль) соответствующего галогенкетона в 15 мл AsOEt . Смесь оставляли при комнатной температуре от 0.5 ч до 4 сут. Осадок фильтровали, промывали сухим ацетоном, сушили на воздухе.

Общая методика получения солей 2. Соль 1b,c или смесь солей (1+2)a–f (0.01 моль) кипятили в 5–10 мл ледяной уксусной кислоты в течение 30 мин, реакционную смесь охлаждали, кристаллы соли 2a–f фильтровали, промывали 7 мл ледяной уксусной кислоты и высушивали.

Общая методика получения соединений 3.

Способ 1. Соль 1b,c или смесь солей (1+2)a–f (0.01 моль) растворяли в 5 мл 30 %-й перекиси водорода и оставляли при охлаждении от 5 до 10 °C до полного прохождения реакции. Осадок 3a–f фильтровали, промывали 7 мл дистиллированной воды и высушивали.

Способ 2. Соль 2a–f (0.01 моль) растворяли в 5 мл 15 %-й перекиси водорода и оставляли при охлаждении от 5 до 10 °C до полного прохождения реакции. Осадок 3a–f фильтровали, промывали 7 мл дистиллированной воды и высушивали.

4-(4-Бромометил)-4-гидрокси-2-метил-4,5-дигидро-1H-1,3-тиазолиум бромид (1b). Бесцветные кристаллы. Выход 98 % (2.8 г), температура плавления не определена — соединение легко дегидратируется [16].

Бромид 4-(4-бромфенил)-4-гидрокси-2-метил-4,5-дигидро-1H-1,3-тиазолия (1c). Бесцветные кристаллы. Выход 93 % (3.28 г), температура плавления не определена — соединение легко дегидратируется. ЯМР ^1H , ($\text{DMSO}-$

d_6 , 400 МГц), δ (м.д.): 2.57 (с, 3H), 3.77 (м, 2H), 7.5 (с, 2H), 7.64 (с, 2H). ЯМР ^{13}C , (ДМСО- d_6 , 100 МГц), δ (м.д.): 19.46; 47.06, 122.67, 128.09, 131.7, 140.9.

Найдено, %: С 34.08; Н 3.16; Br 45.29; N 3.99; S 9.12. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NOS}$. Вычислено, %: С 34.02; Н 3.14; Br 45.26; N 3.97; S 9.08.

4-Метил-2-амино-1,3-тиазол моногидробромид (2a). Выход 91 % (1.77 г). ЯМР ^1H , (ДМСО- d_6 , 400 МГц), δ (м.д.): 2.16 (с, 3H), 6.49 (с, 1H), 9.4 (с, 2H), 13.03 (с, 1H). ЯМР ^{13}C , (ДМСО- d_6 , 100 МГц), δ (м.д.): 13.77, 102.2, 135.83, 170.10.

Найдено, %: С 24.68; Н 3.65; Br 40.98; N 14.37; S 16.48. $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrN}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 24.63; Н 3.62; Br 40.96; N 14.36; S 16.44.

4-(Бромометил)-2-метил-1,3-тиазол моногидробромид (2b). Выход 92 % (2.5 г), т. разл. 137 °С [16].

4-(4-бромфенил)-2-метил-1,3-тиазолиум бромид (2c). Выход 93 % (3.1 г). (лед. укс. кисл.), т. разл. 195–197 °С. ЯМР ^1H , (ДМСО- d_6 , 400 МГц), δ (м.д.): 2.71 (с, 3H), 7.62 (д, $^3J = 8.8$ Гц, 2H), 7.89 (д, $^3J = 8.8$ Гц, 2H), 8.02 (с, 1H). ЯМР ^{13}C , (ДМСО- d_6 , 100 МГц), δ (м.д.): 19.24, 115.1, 121.36, 128.32, 132.05, 133.58, 152.7, 166.38.

Найдено, %: С 35.87; Н 2.73; Br 47.72; N 4.19; S 9.59. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{NS}$. Вычислено, %: С 35.85; Н 2.71; Br 47.70; N 4.18; S 9.57.

4-(4-метоксифенил)-2-метил-1,3-тиазолиум бромид (2d). Выход 92 % (2.63 г). (лед. укс. к-та), т. разл. 143–146 °С. ЯМР ^1H , (ДМСО- d_6 , 400 МГц), δ (м.д.): 2.74 (с, 3H), 3.78 (с, 3H), 6.99 (д, $^3J = 8.8$ Гц, 2H), 7.81 (с, 1H), 7.84 (д, $^3J = 8.8$ Гц, 2H). ЯМР ^{13}C , (ДМСО- d_6 , 100 МГц), δ (м.д.): 18.80, 55.58, 112.82, 114.55, 126.03, 127.85, 152.42, 159.68, 167.19.

Найдено, %: С 46.18; Н 4.25; Br 27.94; N 4.91; S 11.22. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrNOS}$. Вычислено, %: С 46.16; Н 4.23; Br 27.92; N 4.89; S 11.20.

4-(4-бромфенил)-2-амин-1,3-тиазолиум бромид (2e). Выход 92 % (3.1 г), т. разл. 233–235 °С. ЯМР ^1H , (ДМСО- d_6 , 400 МГц), δ (м.д.): 7.34 (с, 1H), 7.72 (с, 4H). ЯМР ^{13}C , (ДМСО- d_6 , 100 МГц), δ (м.д.): 104.1, 122.8, 128.22, 128.84, 132.2, 139.3, 170.47.

Найдено, %: С 32.09; Н 2.33; Br 47.52; N 8.29; S 9.51. $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 32.17; Н 2.40; Br 47.56; N 8.34; S 9.54.

4-(4-метоксифенил)-2-амин-1,3-тиазолиум бромид (2f). Выход 91 % (2.61 г), т. разл. 240–241 °С. ЯМР ^1H , (ДМСО- d_6 , 400 МГц), δ (м.д.): 3.81 (с, 3H), 7.06 (д, $^3J = 8.8$ Гц, 2H), 7.1 (с, 1H), 7.67 (д, $^3J = 8.8$ Гц, 2H). ЯМР ^{13}C , (ДМСО- d_6 , 100 МГц), δ (м.д.): 55.75, 101.1, 114.79, 121.54, 127.7, 139.1, 160.42, 170.54.

Найдено, %: С 41.84; Br 27.84; N 9.77; S 11.190. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{OS}$. Вычислено, %: С 41.82; Br 27.82; N 9.75; S 11.17.

5-бromo-4-метил-2-амин-1,3-тиазол (3a). Выход 90 % (1.7 г), т. разл. 112 °С. ЯМР ^1H , (ДМСО- d_6 , 400 МГц), δ (м.д.): 2.17 (с, 3H), 4.93 (с, 2H). ЯМР ^{13}C , (ДМСО- d_6 , 100 МГц), δ (м.д.): 13.17, 89.99, 161.66, 169.02.

Найдено, %: С 24.68; Н 3.65; Br 40.98; N 14.37; S 16.48. $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrN}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 24.63; Н 3.62; Br 40.96; N 14.36; S 16.44.

5-бromo-4-(бромометил)-2-метил-1,3-тиазол (3b). Выход 93 %. т.пл. 52 °С. [16]. ЯМР ^1H , (ДМСО- d_6 , 400 МГц), δ (м.д.): 2.63 (с, 3H), 4.61 (с, 2H). ЯМР ^{13}C , (ДМСО- d_6 , 100 МГц), δ (м.д.): 19.7, 26.49, 107.66, 150.05, 167.07.

Найдено, %: С 22.24; Br 59.01; N 5.23; S 11.81. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_2\text{NS}$. Вычислено, %: С 22.16; Br 58.98; N 5.17; S 11.73.

5-бromo-4-(4-бромфенил)-2-метил-1,3-тиазол (3c). Выход 60 % (1.99 г), т.пл. 95–98 °С. ЯМР ^1H , (ДМСО- d_6 , 400 МГц), δ (м.д.): 2.71 (с, 3H), 7.62 (д, $^3J = 8.8$ Гц, 2H), 7.89 (д, $^3J = 8.8$ Гц, 2H), 8.02 (с, 1H). ЯМР ^{13}C , (ДМСО- d_6 , 100 МГц), δ (м.д.): 19.24, 115.1, 121.36, 128.32, 132.05, 133.58, 152.7, 166.38.

Найдено, %: С 32.39; Н 1.84; Br 47.89; N 8.42; S 9.65. $\text{C}_9\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 32.36; Н 1.81; Br 47.84; N 8.39; S 9.60.

5-Бром-4-(4-метоксифенил)-2-метил-1,3-тиазол (3d). Выход 59 % (1.68 г), т.пл. 188 °С (т.пл. 185–190 °С [4]). ЯМР ^1H , (ДМСО- d_6 , 400 МГц), δ (м.д.): 2.66 (с, 3H), 3.82 (с, 3H); 6.95 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H); 7.85 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H). ЯМР ^{13}C , (ДМСО- d_6 , 100 МГц), δ (м.д.): 19.89, 55.59, 100.52, 114.02, 126.22, 130.05, 151.41, 159.82, 165.43.

Найдено, %: С 46.51; Н 3.58; Br 28.15; N 4.97. S 11.31 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrNOS}$. Вычислено, %: С 46.49; Н 3.55; Br 28.12; N 4.93. S 11.28.

5-бromo-4-(4-бромфенил)-2-амин-1,3-ти-

азол (3e). Виход 58 % (1.94 г), т. пл. 177 °С (т.пл. 176–177 °С [17]). ЯМР ¹H, (ДМСО-*d*₆, 400 МГц), δ (м.д.): 7.71 (д, ³J=8.8 Гц, 2H), 7.86 (д, ³J=8.8 Гц, 2H), 13.21 ушс. ЯМР ¹³C, (ДМСО-*d*₆, 100 МГц), δ (м.д.): 127.26; 130.32; 130.58; 131.64; 131.85; 132.05; 166.95.

Найдено, %: С 36.01; Н 2.09; Br 47.94; N 4.20; S 9.62. C₉H₆Br₂N₂S. Вычислено, %: С 36.06; Н 2.12; Br 47.98; N 4.21; S 9.63.

5-Бром-4-(4-метоксифенил)-2-амин-1,3-тиазол (3f). Виход 61 % (1.74 г), т.пл. 205 °С [17]. ЯМР ¹H, (ДМСО-*d*₆, 400 МГц), δ (м.д.): 5.67 (с, 2H), 6.54 (д, ³J=8.8 Гц, 2H), 7.62 (д, ³J=8.8 Гц, 2H). ЯМР ¹³C, (ДМСО-*d*₆, 100 МГц), δ (м.д.): 56.01, 101.38, 114.38, 128.11, 160.75, 170.86.

Найдено, %: С 42.17; Н 3.19; Br 27.95; N 9.79. S 11.19. C₁₀H₉BrN₂OS. Вычислено, %: С 42.12; Н 3.18; Br 28.02; N 9.82. S 11.24.

РЕАКЦІЯ ОКИСНЮВАЛЬНОГО БРОМУВАННЯ БРОМІДІВ 1,3-ТІАЗОЛІУ

Н.В.Коваленко*, Г.П.Кутров, М.Д.Цапко, Ю.М.Воловенко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна
* e-mail: ny.kovalenko@ukr.net

Досліджено поведінку бромідів похідних 1,3-тиазолію (солей типу 1 та 2) у реакції окиснювального бромовування, за результатами якої отримані 5-бромзаміщені похідні 1,3-тиазолу. Встановлено, що вихід одержаних 5-бром-4R-2R¹-1,3-тиазолів залежить від властивостей замісників, що входять до складу солі (1 чи 2). Введення об'ємного замісника у положення 4 тiazольного кільця веде до зниження виходу кінцевого продукту. При введенні у реакцію окиснювального бромовування солей бромідів 4-гідрокси-4,5-дигідро-1H-1,3-тиазолію (1) використовується 30 %-й перекис водню, а солей (2) — 15 %-й.

Ключові слова: бромідрати, 1,3-тиазол, окиснювальне бромовування.

OXIDATIVE BROMINATION OF THIAZOLIUM BROMIDES

N.V.Kovalenko, G.P.Kutrov, M.D.Tsapko, Yu.M.Volovenko

Kyiv National Taras Shevchenko University,

64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: ny.kovalenko@ukr.net

Oxidative bromination of thiazolium bromides was studied at first. Series of thiazole derivatives brominated at C-5 atom were obtained. It was shown that thiazolium bromides can be transformed into the corresponding 5-bromo-4R-2R¹-1,3-thiazoles in good yields upon action of H₂O₂. This transformation is quite general in the synthesis of these products. Differences were found in the behaviour of the salts 1 and 2 under oxidative bromination conditions. The yield of the reaction depends on the substitution pattern in the thiazolium ring.

Key words: bromidates, 1,3-thiazoles, oxidative bromination.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mahapatra G.N. Non-metallic Fungicides // Nature. 1956. -177. -P. 938.
2. Eppe R., Cow Ch., Xie Y. et al. Novel Bisaryl Substituted Thiazoles and Oxazoles as Highly Potent and Selective Peroxisome Proliferator-Activated Receptor δ Agonists // J. Med. Chem. -2010. -53, № 1. -P. 77–105.
3. Grubb A.M., Schmidt M.J., Seed A.J., Sampson P. Convenient Preparation of Halo-1,3-thiazoles: Important Building Blocks for Materials and Pharmaceutical Synthesis // Synthesis. -2012. -44, № 7. -P. 1026–1029.
4. Пат. USA 116000. Thiazole compounds as PPAR modulators, their preparation, pharmaceutical compositions, and use in therapy / Eppe R., Cow Ch., Xie Y., Wang X., Russo R., Azimioara M., Saez E. -Опубл. 2005.
5. Belen'kii L.I., Gromova G.P., Cheskis M.A., Gol'dfarb Ya.L. Electrophilic substitution and transfer of electronic effects in protonated thiazoles and oxazoles // Chem. Scripta. -1985. -25, № 4. -P. 295–299.
6. Gol'dfarb Ya.L., Gromova G.P., Belen'kii L.I. Course of bromination of thiazole and 2-methylthiazole // Chem. Heterocycl. Comp. -1986. -22, № 6. -P. 663–666.
7. Simeon F.G., Wendahl M.T., Pike V.W. Efficient and regioselective halogenations of 2-amino-1,3-thiazoles with copper salts // J. Organ. Chem. -2009. -74, № 6. -P. 2578–2580.
8. Jin Hui, Kuang Chun Xiang, Wang Xiao Kun, Huang Zhen Dong. Iron-catalyzed bromination of aryl azides by N-bromosuccinimide: Efficient method for the synthesis of brominated aryl azides // Chinese Chem. Lett. -2011. -22, № 3. -P. 310–313.
9. Ahluwalia M.K., Arora K.K., Gurminder K., Bhupinder M. An unusual observation in the synthesis of thiozoles // Synthetic communications. -1987. -17, № 3. -P. 333–340.

10. Khan A.F., Schnuerch M., Mihovilovic M.D., Stanetty P. Halogen dance and sequential cross-coupling on 2-anilinothiazoles // *Letters in Organic Chemistry*. -2009. -6, № 2. -P. 171–174.
11. Saldabol N. O., Lando O. E. Formation of bromo-substituted imidazo[1,2-*a*]pyridines and their aza and thia analogs when the Chichibabin reaction is carried out in dimethyl sulfoxide // *Chem. Heterocycl. Comp.* -1978. -14.-P. 211–215.
12. Кутров Г.П., Коваленко Н.В., Гетманчук Ю.П. Синтез и свойства винилимидазо(1,2-*a*)пиридинов, -(1,2-*a*)пиримидинов и -(2,1-*b*)тиазолов с промежуточным атомом азота // *Укр. хим. журн.* -1991. -57, № 2. -P. 187–191.
13. Кутров Г.П., Воловенко Ю.М., Кург В.А. и др. Реакция 2-аминопиридина, 2-аминопиримидина, 2-аминотиазола и их производных с 1,3-дибром-ацетоном // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1989. -№ 5. -P. 36–38.
14. Коваленко Н.В., Кутров Г.П., Шишкин О.В. и др. Бромирование производных имидазо[1,2-*a*]пиридинов, имидазо[1,2-*a*]пиримидинов и имидазо[2,1-*b*]тиазола // Докл. НАН Украины. -2003. -№ 10. -P. 150–153.
15. Коваленко Н.В., Черепакха А.Ю., Кутров Г.П. и др. Реакция окислительного бромирования бромгидратов имидазогетероциклов // *Химия гетероцикл. соединений*. -2011. -10. -С. 1548–1554.
16. Пат. UA 90394 / Коваленко Н.В., Воловенко Ю.М. 5-Бромо-4-(бромометил)-2-*R*-1,3-тиазол та спосіб його одержання. -Опубл. 2010.
17. Mahapatra G.N. Bromination of 2-aminothiazoles and their use as possible fungicides and bacteriocides // *J. Indian Chem. Soc.* -1956. -33. -P. 527–531.
5. Belen'kii L.I., Gromova G.P., Cheskis M.A., Gol'dfarb Ya.L. Electrophilic substitution and transfer of electronic effects in protonated thiazoles and oxazoles. *Chem. Scripta*. 1985. 25(4): 295.
6. Gol'dfarb Ya.L., Gromova G.P., Belen'kii L.I. Course of bromination of thiazole and 2-methylthiazole. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1986. 22 (6): 663.
7. Simeon F.G., Wendahl M.T., Pike V.W. Efficient and regioselective halogenations of 2-amino-1,3-thiazoles with copper salts. *Journal of Organic Chemistry*. 2009. 74 (6): 2578.
8. Jin Hui, Kuang Chun Xiang, Wang Xiao Kun, Huang Zhen Dong. Iron-catalyzed bromination of aryl azides by N-bromosuccinimide: Efficient method for the synthesis of brominated aryl azides. *Chinese Chemical Letters*. 2011. 22 (3): 310.
9. Ahluwalia M.K., Arora K.K., Gurvinder K. Bhupinder M. An unusual observation in the synthesis of thiozoles. *Synthetic communications*. 1987. 17(3): 333.
10. Khan A.F., Schnuerch M., Mihovilovic M.D., Stanetty P. Halogen dance and sequential cross-coupling on 2-anilinothiazoles. *Letters in Organic Chemistry*. 2009. 6 (2): 171.
11. Saldabol N.O., Lando O.E. Formation of bromo-substituted imidazo[1,2-*a*]pyridines and their aza and thia analogs when the Chichibabin reaction is carried out in dimethyl sulfoxide. *Chem. Heterocycl. Comp.* 1978. 14(2): 211.
12. Kutrov G.P., Kovalenko N.V., Getmanchuk Yu.P. Synthesis and properties of vinylimidazo(1,2-*a*)pyridines, -(1,2-*a*) pyrimidines and -(2,1-*b*) thiazoles with the node atoms of nitrogen. *Ukrainian Chemistry Journal*. 1991. 57(2): 187.
13. Kutrov G.P., Volovenko Yu. M., Kurg V.A., Machkovskaya E.N., Babichev F.S. Reaction of 2-aminopyridine, 2-aminopyrimidine, 2-aminothiazole and its derivatives with 1,3-dibromacetone. *Dokl. AN Ukr.SSR*. 1989. Ser. B. (5): 37.
14. Kovalenko N.V., Kutrov G.P., Shishkin O.V., Shishkina S.V., Khilya V.P. Bromination of imidazo[1,2-*a*]pyridine's, imidazo[1,2-*a*]pyrimidine's and imid-azo[2,1-*b*]thiazole's derivatives. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2003. (10): 150.
15. Kovalenko N.V., Cherepakha A.Yu., Kutrov G.P., Shishkin O.V., Shishkina S.V. Reaction of oxidative bromination of imidazoheterocycle bromohydrates. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2011. 10: 1548.
16. Patent UA 90394. Kovalenko N.V., Volovenko Yu. M. 5-bromo-4-(bromomethyl)-2-*R*-1,3-thiazole and method of its getting. 2010.
17. Mahapatra G.N. Bromination of 2-aminothiazoles and their use as possible fungicides and bacteriocides. *Journal of Indian Chemical Society*. 1956. 33: 527.

REFERENCE

1. Mahapatra G.N. Non-metallic Fungicides. *Nature*. 1956. 177: 938.
2. Epple R., Cow Ch., Xie Y., Azimioara M., Russo R., Wang X., Wityak J., Karanewsky D.S., Tuntland T., Nguyen-Tran V.T.B., Ngo C.C., Huang D., Saez E., Spalding T., Gerken A., Iskandar M., Seidel H.M., Tian S.S. Novel Bisaryl Substituted Thiazoles and Oxazoles as Highly Potent and Selective Peroxisome Proliferator-Activated Receptor δ Agonists. *J. Med. Chem.* 2010. 53 (1): 77.
3. Grubb A.M., Schmidt M.J., Seed A.J., Sampson P. Convenient Preparation of Halo-1,3-thiazoles: Important Building Blocks for Materials and Pharmaceutical Synthesis. *Synthesis*. 2012. 44 (7). 1026.
4. Patent USA 116000. Epple R., Cow Ch., Xie Y., Wang X., Russo R., Azimioara M., Saez E. Thiazole compounds as PPAR modulators, their preparation, pharmaceutical compositions, and use in therapy. 2005.

Надійшла 23.01.2017

УДК 547.759.4 + 547.759.5

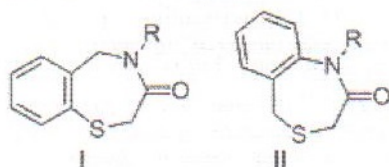
Т.Н.Тарасюк*, А.В.Добрыднев, М.В.Попова, Е.О.Шишкина, Ю.М.Воловенко

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 7-ГИДРОКСИ-5-ОКСО-2,3,5,7А-ТЕТРАГИДРО-1Н-ПИРРОЛИЗИНА И 1-ГИДРОКСИ-3-ОКСО-3,5,6,7,8,8А-ГЕКСАГИДРОИНДОЛИЗИНА*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина*** e-mail: taras88ximik@ukr.net*

Изучена региоселективность циклизации метил 1-{{(2-метокси-2-оксоэтил)сульфанил]ацетил}пролината и этил 1-{{(2-метокси-2-оксоэтил)сульфанил]ацетил}пиперидин-2-карбоксилата в условиях реакции Дикмана. Разработан новый способ синтеза функционализированных производных 7-гидрокси-5-оксо-2,3,5,7а-тетрагидро-1Н-пирролизина и 1-гидрокси-3-оксо-3,5,6,7,8,8а-гексагидроиндолизина, основанный на реакции внутримолекулярного ацилирования. Исходными соединениями в данном синтетическом подходе являются доступные эфиры пролина и пиперидин-2-карбоновой кислоты.

Ключевые слова: пирролизин, индолизин, реакция Дикмана, региоселективность, енол, тиазепин, ацилирование, алкилирование.

ВВЕДЕНИЕ. Одной из актуальных проблем органической химии является разработка новых методов синтеза и исследование физико-химических свойств различных производных N-, O-, S-гетероциклов, в том числе бензотиазепинов I и II [1, 2]:



Цель данной работы — изучение возможности синтеза 1,4-тиазепинов, аннелированных с пирролидиновым и пиперидиновым циклами, исходя из сложных эфиров пролина и пиперидин-2-карбоновой кислоты. Предполагалось, что ключевой стадией в синтезе целевых продуктов 5а,б будет циклизация Дикмана — циклизация диэфиров в кетоэфиры. Было принято во внимание, что в соединениях 3 а,б есть две метиленовые группы, способные при действии оснований к образованию карбанионов, стабилизированных атомом серы. Теоретически есть два возможных направления гетероциклизации: по Дикману с образованием ти-

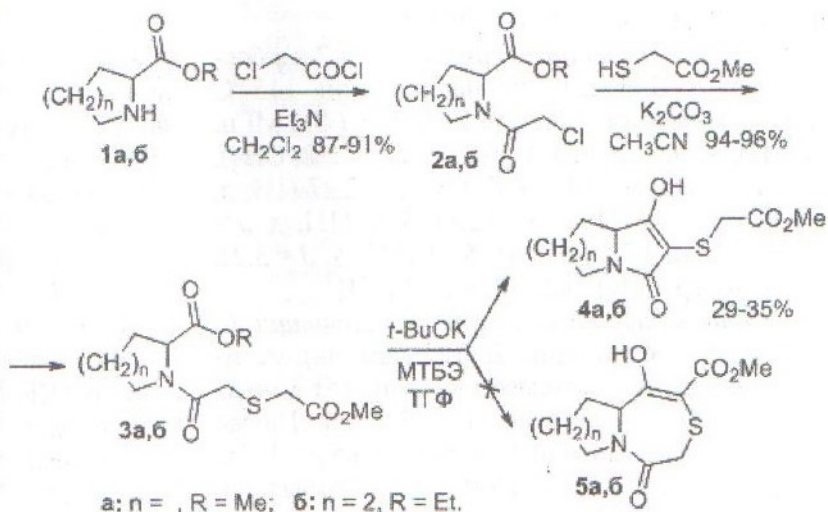
азепинового цикла (желаемое) и образование пятичленных пирролизинового и индолизинового циклов (альтернативное).

Несмотря на большое разнообразие производных тиазепинов интерес химиков, биологов и фармацевтов к данным классам веществ не пропадает уже многие десятилетия, главным образом, из-за широкого спектра их биологической активности [3, 4]. В то же время, это удобные модельные соединения для решения ряда вопросов фундаментального характера, например, реакционной способности и конформационного анализа. Кроме того, продукты возможной циклизации диэфиров в пятичленный цикл являются перспективными производными пирролизина [5] и индолизина [6–8], которые лежат в основе двух классов алкалоидов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Метиловый эфир пролина 1а и этиловый эфир пиперидин-2-карбоновой кислоты 1б были ацилированы хлорацетилхлоридом в хлористом метиле в присутствии триэтиламина с выходами 87–91 %. Характерными сигналами в спектрах ЯМР ¹H соединений 2а,б является наличие мультиплета CH₂Cl-группы в области 4.0–4.2 м.д., что

соответствует литературным данным [9]. При необходимости соединения 2а,б могут быть дополнительно очищены перегонкой в вакууме.

Для алкилирования метилового эфира тиогликолевой кислоты полученными производными 2а,б в ацетонитриле использовали в качестве основания K_2CO_3 . Данная реакция проходит с выходами диэфиров 3а,б, близкими к количественным (94–96%). Структура соединений 3а,б была доказана масс-спектрами и спектрами ЯМР 1H : для соединения 3а



характерно наличие шестипротонного синглета двух метильных групп при 3.77 м.д., для 3б — наличие синглета метильной группы при 3.71 м.д. и сигналов этильной группы при 4.17 и 1.29 м.д.

Следующая стадия — гетероциклизация, как было указано выше, может проходить в двух направлениях с образованием семи- (5а,б) или пятичленных (4а,б) гетероциклов — проводилась в смеси ТГФ (тетрагидрофуран) и МТБЭ (метил-*трет*-бутиловый эфир) с использованием *t*-BuOK в качестве основания (схема). Данные условия — один из классических способов проведения реакции Дикмана. На практике мы наблюдали региоселективность взаимодействия с образованием пятичленного цикла 4а,б. Этот факт можно объяснить тем, что при наличии нескольких вариантов циклизации более выгодным является образование шести, пяти и только затем — семичленных циклов.

Структура соединений 4а,б подтверждается спектрами ЯМР 1H , в которых синглет протонов метиленовой группы находится при 3.40 м.д. и гидроксильной группы — при 11.96 и 11.69 м.д. соответственно. Характерной особенностью ИК-спектров соединений 4а,б является наличие полосы колебаний сопряженной амидной $C=O$ группы при 1590–1584 cm^{-1} .

Таким образом, была изучена региоселективность гетероциклизации и разработан новый метод синтеза сульфанилзамещенных гидрированных производных пирролизина и индолизина.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury 400 с рабочей частотой 400 и 100 МГц соответственно, в $DMCO-d_6$ или $CDCl_3$, внутренний стандарт — TMC. ИК-спектры записаны на приборе Perkin Elmer BX в таблетках KBr. Температуры плавления измерены на малогабаритном нагревательном столе Боззиуса с наблюдательным устройством РНМК 05 фирмы VEB Analytik. Спектры хромато-масс получены на приборе Agilent 1100 Series LC/MSD System. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений проводился методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан—этилацетат (4:1).

Общая методика синтеза соединений 2а и 2б. При перемешивании к охлажденной до 0 °С смеси гидрохлоридов 1а,б (0.100 моль), 30.4 мл триэтиламина (0.220 моль) в 250 мл CH_2Cl_2 прикапывали раствор 8.35 мл (0.105 моль) хлорацетилхлорида в 30 мл CH_2Cl_2 . Через 2 ч заливали водой, отделяли органическую фазу, промывали насыщенными растворами $NaHCO_3$, $NaCl$, сушили над $MgSO_4$ и упаривали. Для дополнительной очистки полученные вещества 2а,б перегоняли в вакууме.

Метил 1-(хлороацетил)пролинат (2а). Выход 87%; масло, т. кип. 130 °С при 0.2 мм. рт. ст.; спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д. (J, Гц): 1.95–2.14 (3H, м), 2.16–2.30 (1H, м), 3.57–3.70 (2H, м), 3.72 (3H, с, CH_3), 4.02–4.10 (2H, м, CH_2Cl), 4.43–4.62 (1H, м, $CHCOO$); масс-

спектр (ХИ), m/z : 206.1 $[M+H]^+$.

Этил 1-(хлороацетил)пиперидин-2-карбоксилат (2б). Выход 91 %; масло, т.кип. 145 °С при 0.2 мм. рт.ст.; спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д. (J, Гц): 1.29 (3H, т, $J=7.2$, CH_3), 1.35–1.55 (2H, м), 1.60–1.77 (3H, м), 2.27 (1H, д, $J=12.4$), 3.35 (1H, т, $J=12.4$), 3.78 (1H, д, $J=1=2.4$), 4.00–4.23 (4H, м), 5.21 (1H, д, $J=5.2$); масс-спектр (ХИ), m/z : 258.0 $[M+H]^+$.

Общая методика синтеза соединений 3а и 3б. Смесь соединения 2а,б (50 ммоль), метилового эфира тиогликолевой кислоты (51 ммоль, 4.55 мл), K_2CO_3 (100 ммоль, 13.8 г) в 100 мл CH_3CN перемешивали при температуре 30 °С на протяжении 20 ч. Осадок отфильтровывали, промывали CH_3CN и упаривали.

Метил 1-{{(2-метокси-2-оксоэтил)сульфанил}ацетил}пролинат (3а). Выход 94 %; масло; спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д. (J, Гц): 1.99–2.17 (3H, м), 2.19–2.35 (1H, м), 3.43 (4H, с, CH_2SCH_2), 3.60–3.70 (2H, м), 3.77 (6H, с, $2CH_3$), 4.45–4.65 (1H, м, $CHCOO$); масс-спектр (ХИ), m/z : 276.0 $[M+H]^+$.

Этил 1-{{(2-метокси-2-оксоэтил)сульфанил}ацетил}пиперидин-2-карбоксилат (3б). Выход 96 %; масло; спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д. (J, Гц): 1.29 (3H, т, $J=7.2$, CH_2CH_3), 1.37–1.74 (5H, м), 2.24 (2H, м), 3.31 (2H, с, SCH_2CO_2Me), 3.35–3.49 (2H, м), 3.71 (3H, с, CH_3), 3.75 (1H, м), 4.17 (2H, кв, $J=7.2$, CH_2CH_3), 5.20 (1H, м); масс-спектр (ХИ), m/z : 304.0 $[M+H]^+$.

Общая методика синтеза соединений 4а и 4б. К охлажденному до 0 °С раствору 3а,б (5 ммоль) в метил трет-бутиловом эфире (50 мл) прикапывали раствор $t-BuOK$ (12 ммоль, 1.34 г) в ТГФ (10 мл). Реакционную смесь перемешивали при 0 °С на протяжении 1 ч и затем кипятили 10 ч. После охлаждения растворители упаривали, остаток заливали холодной водой (50 мл). С помощью разбавленной соляной кислоты доводили до pH 5–6 и экстрагировали CH_2Cl_2 (3x30 мл). Органический экстракт промывали насыщенным водным раствором $NaCl$ (50 мл), сушили над $MgSO_4$ и упаривали. Остаток затирали в смеси циклогексан—толуол, осадок фильтровали, промывали циклогексаном на фильтре и сушили.

Метил [(7-гидрокси-5-оксо-2,3,5,7а-тетрагидро-1H-пирролизин-6-ил)сульфанил]ацетат (4а). Выход 35 %; т.пл. 175–176 °С (циклогексан—толуол); спектр ЯМР 1H (400 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д. (J, Гц): 1.31 (1H, м), 2.08 (3H, м), 3.03 (1H, м), 3.32–3.40 (3H, м, $CHNH+CH_2$), 3.60 (3H, с, CH_3), 4.04 (1H, т, $J=8.0$, CH), 11.96 (1H, с, OH); спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д. (J, Гц): 28.3, 28.9, 34.4, 44.1, 52.4, 64.1, 95.1, 170.1, 176.1, 179.4; ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3432 (OH), 1727 (CO), 1584 (CO); масс-спектр (ХИ), m/z : 244.1 $[M+H]^+$.

Метил [(1-гидрокси-3-оксо-3,5,6,7,8,8а-гексагидроиндолизин-2-ил)сульфанил]ацетат (4б). Выход 29 %; т.пл. 164–165 °С (циклогексан—толуол); спектр ЯМР 1H (400 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д. (J, Гц): 0.91 (1H, м), 1.13 (1H, м), 1.43 (1H, м), 1.61 (1H, д, $J=12.8$), 1.79 (1H, д, $J=13.6$), 2.14 (1H, д, $J=11.6$), 2.68 (1H, м), 3.38 (2H, с, CH_2), 3.55 (3H, с, CH_3), 3.78 (1H, м), 4.00 (1H, м), 11.69 (1H, с, OH); спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д. (J, Гц): 23.3, 26.2, 30.4, 34.6, 38.8, 52.6, 57.9, 94.4, 167.7, 170.5, 177.0; ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3434 (OH), 1728 (CO), 1590 (CO); масс-спектр (ХИ), m/z : 258.0 $[M+H]^+$.

СИНТЕЗ НОВИХ ПОХІДНИХ 7-ГІДРОКСИ-5-ОКСО-2,3,5,7А-ТЕТРАГІДРО-1H-ПІРРОЛІЗИНУ ТА 1-ГІДРОКСИ-3-ОКСО-3,5,6,7,8,8А-ГЕКСАГІДРОІНДОЛІЗИНУ

Т.М.Тарасюк*, О.В.Добриденев, М.В.Попова, О.О.Шишкіна, Ю.М.Воловенко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: taras88ximik@ukr.net

Вивчено регіоселективність гетероциклізації метил 1-{{(2-метокси-2-оксоетил)сульфанил}ацетил}пролінату і етил 1-{{(2-метокси-2-оксоетил)сульфанил}ацетил}пиперидин-2-карбоксилату в умовах реакції Дікмана. Розроблено новий спосіб синтезу функціоналізованих похідних 7-гидрокси-5-оксо-2,3,5,7а-тетрагидро-1H-пирролизину і 1-гидрокси-3-оксо-3,5,6,7,8,8а-гексагидроиндолизину, оснований на реакції внутрішньомолекулярного ацилювання. Вихідними сполуками в даному синтетичному підході є доступні естери проліну і пиперидин-2-карбонової кислоти.

Ключові слова: пірролізин, індолізин, реакція Дікмана, регіоселективність, енол, тiazепін.

SYNTHESIS OF NOVEL DERIVATIVES OF 7-HYDROXY-5-OXO-2,3,5,7A-TETRAHYDRO-1H-PYRROLIZINE AND 1-HYDROXY-3-OXO-3,5,6,7,8,8A-HEXAHYDROINDOLIZINE

T.N.Tarasiuk*, A.V.Dobrydnev, M.V.Popova, E.O.Shyshkina, Yu.M.Volovenko

Taras Shevchenko National University of Kiev,
64/13 Vladimirskaya Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: taras88ximik@ukr.net

The regioselectivity of heterocyclization of methyl 1-{[(2-methoxy-2-oxoethyl)sulfonyl]acetyl}prolinate and ethyl 1-{[(2-methoxy-2-oxoethyl)sulfonyl]acetyl}piperidine-2-carboxylate under Dieckmann reaction condition have been studied. The new approach for the synthesis of functionalized derivatives of 7-hydroxy-5-oxo-2,3,5,7a-tetrahydro-1H-pyrrolizine and 1-hydroxy-3-oxo-3,5,6,7,8,8a-hexahydroindolizine, based on intramolecular acylation, have been developed. Starting materials in this synthetic method are available esters of proline and piperidine-2-carboxylic acid.

Key words: pyrrolizine, indolizine, Dieckmann reaction, regioselectivity, enol, thiazepine.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tarasiuk T.M., Shyshkina O.O. Synthesis of 4,5-dihydro-1,4-benzothiazepin-3(2H)-one (microreview) // *Chem. Heterocycl. Compd.* -2016. -**52**, № 12. -P. 999–1001.
2. Tarasiuk T.M., Volovnenko T.A., Volovenko Yu.M. et al. Dimethylaminomethylene derivatives of *S,S*-dioxides of 1,4-benzothiazepin-3(2H)-one and 4,1-benzothiazepin-2(3H)-one: comparison of interaction with nucleophiles // *Monatsh. Chem.* -2014. -**145**, № 12. -P. 1987–1997.
3. Kamei K., Maeda N., Nomura K. et al. Synthesis, SAR studies, and evaluation of 1,4-benzoxazepine derivatives as selective 5-HT1A receptor agonists with neuroprotective effect: discovery of piclozotan // *Bioorg. Med. Chem.* -2006. -**14**. -P. 1978–1992.
4. Bariwal J.B., Upadhyay K.D., Manvar A.T. et al. 1,5-Benzothiazepine, a versatile pharmacophore: a review // *Eur. J. Med. Chem.* -2008. -**43**. -P. 2279–2290.
5. Robertson J., Stevens K. Pyrrolizidine alkaloids // *Nat. Prod. Rep.* -2014. -**31**. -P. 1721–1788.
6. Michael J.P. Indolizidine and quinolizidine alkaloids // *Ibid.* -2007. -**24**. -P. 191–222.

7. Sharma V., Kumar V. Indolizine: a biologically active moiety // *Med. Chem. Res.* -2014. -**23**. -P. 3593–3606.
8. Singh G.S., Mmatli E.E. Recent progress in synthesis and bioactivity studies of indolizines // *Eur. J. Med. Chem.* -2011. -**46**. -P. 5237–5257.
9. Pandey G., Das P., Reddy P.Y. Photoinduced electron transfer (PET) promoted oxidative activation of 1-(*N*-benzyl-*N*-methylglycyl)-(*S*)-prolinol: development of novel strategies towards enantioselective syntheses of α -amino acids, their *N*-methyl derivatives and α -hydroxy acids employing (*S*)-prolinol as a recyclable chiral auxiliary // *Eur. J. Org. Chem.* -2000. -**2000**, № 4. -P. 657–664.

REFERENCES

1. Tarasiuk T.M., Shyshkina O.O. Synthesis of 4,5-dihydro-1,4-benzothiazepin-3(2H)-one (microreview). *Chem. Heterocycl. Compd.* 2016. **52** (12): 999.
2. Tarasiuk T.M., Volovnenko T.A., Volovenko Yu.M., Medvediev V.V., Shishkin O.V. Dimethylaminomethylene derivatives of *S,S*-dioxides of 1,4-benzothiazepin-3(2H)-one and 4,1-benzothiazepin-2(3H)-one: comparison of interaction with nucleophiles. *Monatsh. Chem.* 2014. **145** (12): 1987.
3. Kamei K., Maeda N., Nomura K., Shibata M., Katsuragi-Ogino R., Koyama M., Nakajima M., Inoue T., Ohno T., Tatsuoka T. Synthesis, SAR studies, and evaluation of 1,4-benzoxazepine derivatives as selective 5-HT1A receptor agonists with neuroprotective effect: discovery of piclozotan. *Bioorg. Med. Chem.* 2006. **14**: 1978.
4. Bariwal J.B., Upadhyay K.D., Manvar A.T., Trivedi J.C., Singh J.S., Jain K.S., Shah A.K. 1,5-Benzothiazepine, a versatile pharmacophore: a review. *Eur. J. Med. Chem.* 2008. **43**: 2279.
5. Robertson J., Stevens K. Pyrrolizidine alkaloids. *Nat. Prod. Rep.* 2014. **31**: 1721.
6. Michael J.P. Indolizidine and quinolizidine alkaloids. *Nat. Prod. Rep.* 2007. **24**: 191.
7. Sharma V., Kumar V. Indolizine: a biologically active moiety. *Med. Chem. Res.* 2014. **23**: 3593.
8. Singh G.S., Mmatli E.E. Recent progress in synthesis and bioactivity studies of indolizines. *Eur. J. Med. Chem.* 2011. **46**: 5237.
9. Pandey G., Das P., Reddy P.Y. Photoinduced electron transfer (PET) promoted oxidative activation of 1-(*N*-benzyl-*N*-methylglycyl)-(*S*)-prolinol: development of novel strategies towards enantioselective syntheses of α -amino acids, their *N*-methyl derivatives and α -hydroxy acids employing (*S*)-prolinol as a recyclable chiral auxiliary. *Eur. J. Org. Chem.* 2000. 2000 (4): 657.

Поступила 24.01.2017

УДК 541.64

О.Г.Харченко*, В.О.Смокал, О.М.Крупка, О.Ю.Колендо

ПОЛІМЕРИЗАЦІЙНА АКТИВНІСТЬ НОВИХ СТИРИЛХІНОЛІНВІСНИХ МОНОМЕРІВ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна* e-mail: oksana.kharchenko@ukr.net

Проведено аналіз реакційної здатності стирилхінолінвісних мономерів у радикальній термоініційованій кополімеризації з метилметакрилатом. Полімеризацію здійснено в розчині ДМФА, як ініціатор використовували АІБН, атмосфера — аргон. Для нових метакрилових мономерів на основі стирилхіноліну методом Файнмена–Росса було визначено константи кополімеризації r_1 , r_2 , розраховано ступінь спряження Q та полярний фактор e схеми Алфрея–Прайса.

Ключові слова: метакрилові мономери, стирилхінолінвісні мономери, метод Файнмена–Росса, реакційна здатність мономерів, схема Алфрея–Прайса.

ВСТУП. Розвиток сучасних інформаційних технологій потребує розробки наукових основ створення нових поліфункціональних матеріалів. Найважливіші серед них — полімерні фотохромні матеріали, які можна отримати не тільки простим змішуванням полімеру із фотохромним додатком, але і хімічним введенням фотохромних груп у склад макроланцюгів [1–3]. У зв'язку з цим виникає потреба синтезу нових мономерів та кополімерів, а також встановлення залежностей між складом кополімеру та вихідною сумішшю мономерів.

Важливими характеристиками, які дозволяють прогнозувати умови синтезу кополімерів заданого складу та будови, є константи кополімеризації r_1 і r_2 , які є відношенням констант швидкостей приєднання до активного центру “свого” та “чужого” мономерів, тобто характеризують вибірковість реакцій росту. Константи r_1 і r_2 залежать від хімічної природи мономерів та механізму реакцій. Керуючись такими параметрами, можна використати схему Алфрея–Прайса, згідно з якою електростатичний параметр e характеризує вплив полярних факторів на енергію активації, Q — питому активність [4–7].

Автори роботи [8] використали схему Q — e для визначення реакційної здатності нових

хіральних метакрилатів з уретановою або бінафталеновою частинами в кополімеризаціях із стиролом та метилметакрилатом (ММА), з метою створення нових оптично активних полімерів для застосування в рідинній хроматографії високої роздільної здатності. В попередніх дослідженнях наукової групи Оіші [9] були визначені константи кополімеризації r_1 і r_2 та застосована схема Q — e для нових холестеролвісних малеїмідних мономерів у радикальній кополімеризації зі стиролом та ММА. В цих роботах було зазначено, що ці сполуки є прозорими оптично активними полімерами і застосовуються для одержання різноманітних недорогих оптичних елементів, у тому числі пластикових оптичних волокон. Полімеризаційну здатність біфункціональних арилметакрилатів було описано в роботах [10–12] за методом Алфрея–Прайса.

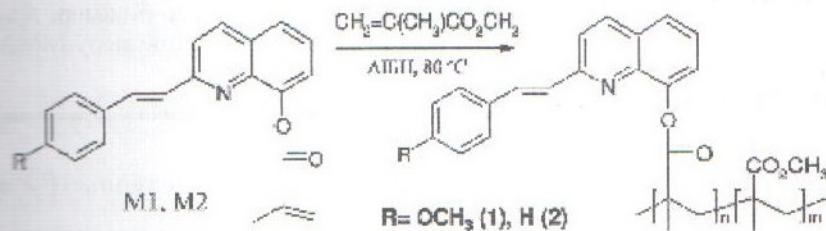
Отже, кополімеризація має науковий інтерес як надійний метод оцінки реакційної здатності мономерів, а також виключно практичне значення завдяки широким можливостям для синтезу полімерів із заданими властивостями та розширення асортименту полімерних матеріалів на базі обмеженого числа основних промислових (великотоннажних) мономерів. Змінюючи склад мономерів різної природи, під-

бираючи співвідношення і розподіл мономерних ланок у макромолекулах кополімерів, можна керувати впливом на такі характеристики полімерних матеріалів як міцність, тепло- і термостійкість, еластичність, прозорість, стійкість до дії розчинників та ін.

У даній роботі представлені результати дослідження реакційної здатності нових метакрилових мономерів на основі стирилхіноліну. Методом Файнмена–Росса було визначено відносні константи кополімеризації r_1, r_2 , а також розраховано параметри активності мономерів Q та полярний фактор e за схемою Алфрея–Прайса.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Методики синтезу вихідних сполук та нових метакрилових стирилхінолінвісних мономерів — 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (M1), 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (M2) — були опубліковані раніше [13, 14].

Кополімеризацію модельних мономерів M1, M2 з метилметакрилатом (різні співвідношення) проводили в наступних умовах: комономер розчиняли в ДМФА; процес полімеризації проходив при 80 °С в атмосфері аргону; як ініціатор використовували 1 % АІБН. Кополімеризацію здійснювали протягом 7–15 хв для досягнення конверсії 5–10 % (визначали ваговим методом). Кополімери висаджували в етанол. Полімер очищали переосадженням з ДМФА в етанол. Висушували у вакуумі при 40 °С. Схему синтезу кополімерів на основі стирилхіноліну наведено нижче:



Полімеризаційну активність нових стирилхінолінвісних метакрилових мономерів вивчено на прикладі мономерів M1, M2. Склад стирилхінолінвісних кополімерів було охарактеризовано методом ПМР-спектроскопії (Mercury (Varian) 400, $\text{DMCO}-d_6$ відносно тетраме-

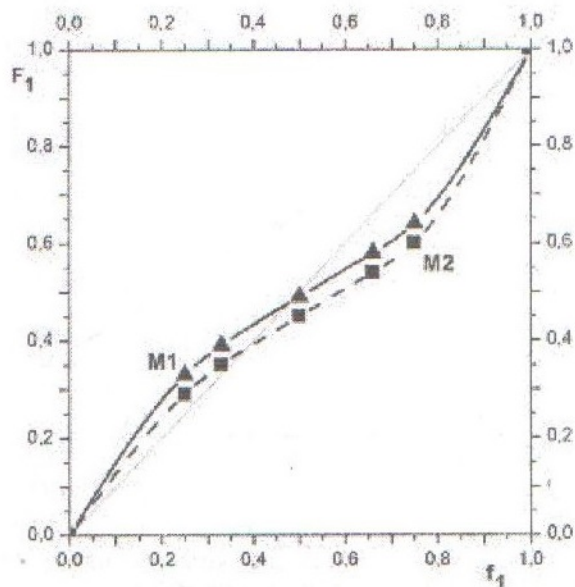


Рис. 1. Залежність „миттєвого” складу кополімерів від складу мономерної суміші, де F_1 — мольна частка модельних мономерів M1, M2 в кополімерах, f_1 — у вихідних сумішах мономерів.

тилсилану). Сигнали ароматичних та гетероциклічних протонів фрагменту мономерів знаходяться у вигляді мультиплетів в інтервалі 6.9–8.35 м.ч. Сигнали естерних метильних протонів у фрагменті MMA проявляються в ПМР-спектрі полімерів в області 3.8 м.ч. Інші сигнали — метил та метиленові протони у фрагментах стирилхінолінвісних мономерів та MMA — знаходяться в межах 1.1–2.2 м.ч. При аналізі ПМР-спектрів кополімерів мольні частки M1, M2 і MMA в кополімері були визначені за методикою [15].

Залежність „миттєвого” складу кополімерів від складу вихідної мономерної суміші зображено на рис. 1, де F_1 — мольна частка модельних мономерів M1, M2 в кополімерах, f_1 — мольна частка модельних мономерів M1, M2 в мономерних сумішах. Як показано на рисунку, крива складу кополімеру має S-подібний характер і перетинає діагональ у точці, яка відповідає однаковому складу компонентів як у вихідній суміші, так і в кополімері.

Для визначення відносних констант ко-

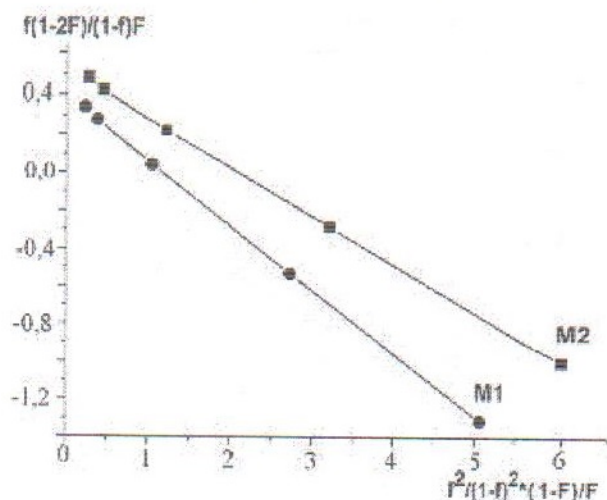


Рис. 2. Графік для визначення відносних констант кополімеризації r_1 та r_2 для кополімеризації M1, M2 з MMA (за методом Файнмена–Росса).

полімеризації r_1 та r_2 було використано метод похилої прямої Файнмена–Росса (рис. 2) [16], за яким графічно розв’язували рівняння $y = r_2 - r_1 x$. Для розв’язання було побудовано пряму в координатах $x-y$, де $x = (f^2/(1-f)^2)(1-F)/F$ та $y = f(1-2F)/(1-f)F$ відповідно. Значення r_2 знаходять за відрізком, що відсікається, а тангенс кута нахилу прямої до осі x дорівнює значенню r_1 . Результати наведено в табл. 1.

Для обрахунку констант полімеризації r_1 і r_2 виведено рівняння складу кополімеру:

$$\begin{aligned} [M_1]/[M_2]([m_2]/[m_1] - 1) = \\ = -r_1 ([M_1]/[M_2])^2 \cdot [m_2]/[m_1] + r_2, \end{aligned}$$

де $y = [M_1]/[M_2]([m_2]/[m_1] - 1)$ і $x = ([M_1]/[M_2])^2 \cdot [m_2]/[m_1]$.

Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 , визначені розрахунковим методом, прак-

Таблиця 2

Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 , а також параметри активності Q та полярності e в системі M1–MMA, M2–MMA

Моно- мер	Метод Файнмена–Росса		Розрахунковий метод		$r_1 \cdot r_2$	$1/r_2$	Q	e
	r_1	r_2	r_1	r_2				
M1	0.34	0.41	0.34 ± 0.004	0.41 ± 0.011	0.14	2.44	3.16	1.80
M2	0.26	0.55	0.25 ± 0.004	0.55 ± 0.014	0.14	1.82	2.37	1.80

тично збігаються з отриманими даними за методом Файнмена–Росса (табл. 2). За рівняннями Алфрея–Прайса $r_1 = Q_1/Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$, $r_2 = Q_2/Q_1 \exp[e_2(e_2 - e_1)]$, використовуючи розраховані значення відносних констант кополімеризації, були розраховані параметри Q та e для нових стирилхінолінвмісних мономерів (табл. 2). Під час обрахунку застосовували відомі значення параметрів для MMA ($Q = 0.74$ та $e = 0.4$) [17].

Як видно з табл. 2, значення зворотної константи $1/r_2$, показує, що всі мономерні активно приєднуються до радикала MMA. Величина добутку $r_1 r_2$ свідчить про значну схильність M1,

Таблиця 1

Параметри полімеризації мономерів M1 та M2 з MMA, розраховані за методом Файнмена–Росса

Зразок	$f = M_1/M_2$	$F = m_1/m_2$	$f^2/(1-f)^2 \cdot (1-F)/F$	$f(1-2F)/(1-f)F$
Мономер M1				
1	0.25	0.33	0.2256	0.3434
2	0.33	0.39	0.3794	0.2778
3	0.50	0.49	1.0408	0.0408
4	0.67	0.58	2.7287	-0.5355
5	0.75	0.64	5.0625	-1.3125
Мономер M2				
1	0.25	0.29	0.2361	0.3750
2	0.33	0.35	0.3958	0.3111
3	0.50	0.45	1.0833	0.0833
4	0.67	0.54	2.7852	-0.5064
5	0.75	0.60	6	-1

П р и м і т к и. M_1 і m_1 — мольні частки мономерів M1 або M2 в реакційній суміші і в кополімері відповідно; M_2 і m_2 — мольні частки мономеру MMA в реакційній суміші і в кополімері.

М2 до чергування з ланками ММА. Значення параметру Q корелює зі значенням $1/r_2$.

ВИСНОВКИ. Визначено відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 для нових стирілхінолінвмісних мономерів з ММА, а також обчислено параметри активності Q , e . Таким чином, нові синтезовані мономері можуть бути використані для кополімеризації з іншими вініловими мономерами, що в подальшому дозволить отримати нові кополімери із заданою будовою та властивостями.

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ СТИРИЛХИНОЛИНСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

О.Г. Харченко*, В.О. Смокал, О.М. Крупка, А.Ю. Колендо

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: oksana_kharchenko@ukr.net

Проведен анализ реакционной способности стирілхінолінсодержащих мономеров в радикальной термоинициированной сополимеризации с метилметакрилатом. Полимеризация проведена в растворе ДМФА, инициатор — АИБН, атмосфера — аргон. Методом Файнмена–Росса для новых метакриловых мономеров определены константы сополимеризации r_1 , r_2 , рассчитаны степень сопряжения Q и полярный фактор e по схеме Алфрей–Прайса.

Ключевые слова: метакриловые мономеры, стирілхінолінсодержащие мономеры, метод Файнмена–Росса, реакционная способность мономеров, схема Алфрей–Прайса.

MONOMER REACTIVITY RATIO OF STYRYL-QUINOLINE CONTAINING MONOMERS

O.G.Kharchenko*, V.O.Smokal, O.M.Krupka, A.Yu.Kolendo

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: oksana_kharchenko@ukr.net

The monomer reactivity ratios for the homogeneous free-radical copolymerization of styrylquinoline containing monomers and MMA were determined by using Alfrey–Price scheme, estimated with the Fineman–Ross (FR) and calculation methods. The polymerization was carried out in DMF with AIBN

as initiator in argon atmosphere. The products of polymerization were characterized by ^1H NMR.

Key words: methacrylic monomers, styrylquinoline containing monomers, Fineman–Ross method, monomer reactivity ratio, Alfrey–Price scheme.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мітіна Н.Є., Заїченко О.С., Равська К.А. Особливості процесу кополімеризації, ініційованої олігопероксидними металокомплексами // Вісн. НУ "Львівська політехніка". -2003. -№ 488. -С. 310–314.
2. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров: монография / В.Н.Серова; Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. - Казань: КГТУ, 2010.
3. Волошинець В., Маршалок О., Ковальський Ю. Reactivity methyl- α -alkyl-substituted acrylates in radical copolymerization of methyl methacrylate // Полімер. журн. -2010. -32, № 4. -С. 367–371.
4. Дерябина Г.И. Сополімеризация: учебное пособие / Г.И.Дерябина. Самара :Изд-во "Самарский университет", 2013.
5. Alfrey C., Price C.J. // Polym. Sci. -1947. -2, № 1. -С. 101.
6. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. -New York: Wiley, 1972.
7. Fineman M., Ross S. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization // J. Polym. Sci. -1950. -5, № 2. -С. 259–265.
8. Lee Y.-K., Onimura K., Tsutsumi H., Oishi T. Synthesis of novel chiral polymethacrylate bearing urethane and 1,1'-binaphthalene moieties and its chiral recognition ability // Polymer J. -2001. -33, № 5. -P. 411–418.
9. Oishi T., Morikawa H., Matsusaki K., Fujimoto M. Synthesis and polymerization of maleimides containing a cholesteryl group // Ibid. -1994. -26, № 12. -P. 1332–1344.
10. Колендо А.Ю. Синтез и полимеризация новых (мет)акриловых мономеров с гетероциклическими остатками: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.06 / Киевск. гос. ун-т. -Киев, 1990.
11. Юн Э. Сополімеризация фенилметакрилата с метакрилатом // Высокомолекуляр. соединения. -1970. -12, № 11. -С. 2488–2493.
12. Пальм В.А. Строение и реакционная способность органических соединений // Успехи химии. -1961. -30, № 9. -С. 1061–1123.
13. Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо О. Полімери з хіноліновим фрагментами // Вісн. Київ. націон. ун-ту імені Тараса Шевченка. -2016. -52. -С. 80–83.

14. Харченко О.Г., Смокал В.О., Крупка О.М., Колендо О.Ю. Синтез и полимеризация новых стирилхинолинсодержащих метакриловых мономеров // Полимерные материалы и технологии. -2016. -2, № 4. -С. 46–50.
15. Ayaz N., Bezgin F., Demirelli K. Polymers based on methacrylate bearing coumarin side group: synthesis via free radical polymerization, monomer reactivity ratios, dielectric behavior, and thermal stabilities // Polymer Science. -2012. -13. -P. 13.
16. Зильберман Е., Наволокина Р. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. -М.: Высш. шк., 1984.
17. Гордон А. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография (справочник). -М.: Мир, 1976.

REFERENCES

1. Mitina N., Zaichenko O.S., Raevska K.A. Features copolymerization process initiated oligoperoxide metal complexes. *Visnyk NU "Lvivska politekhnika"*. 2003. **488**: 310. [in Ukrainian].
2. Serova V. Optical and others materials based on transparent polymers: monograph (Federal Agency for Education, Kazan State Technological University, Kazan, 2010). [in Russian].
3. Voloshynets V., Kovalsky Yu. Reactivity methyl- α -alkyl-substituted acrylates in radical copolymerization of methyl methacrylate. *Polym. J.* 2010. **32** (4): 367. [in Ukrainian].
4. Deryabyna H. Copolymeriazation. (Samara: University of Samara, 2013). [in Russian].
5. Alfrey C., Price C. *J. Polym. Sci.* 1947. **2** (1): 101.
6. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References* (New York: Wiley, 1972).
7. Fineman M., Ross S. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization. *J. Polym. Sci.* 1950. **5** (2): 259.
8. Lee Y.-K., Onimura K., Tsutsumi H., Oishi T. Synthesis of novel chiral polymethacrylate bearing urethane and 1,1'-binaphthalene moieties and its chiral recognition ability. *Polym. J.* 2001. **33** (5): 411.
9. Oishi T., Morikawa H., Matsusaki K., Fujimoto M. Synthesis and polymerization of maleimides containing a cholesteryl group. *Polym. J.* 1994. **26** (12): 1332.
10. Kolendo O. PhD (Chem.) Thesis. (Kyiv, 1990). [in Ukrainian].
11. Yun E. Copolymerization of phenyl methacrylate with methacrylate. *Macromol. Comp.* 1970. **12** (11): 2488. [in Russian].
12. Palm V. Structure and reactivity of organic compounds. *Successes in chemistry*. 1961. **30** (9): 1061 [in Russian].
13. Kharchenko O., Smokal V., Krupka O., Kolendo O. Polymers with quinoline fragments. *Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv*. 2016. **52**: 80. [in Ukrainian].
14. Kharchenko O., Smokal V., Krupka O., Kolendo O. Synthesis and polymerization of new styrylquinoline containing methacrylic monomers. *Polym. Materials and Technology*. 2016. **2** (4): 46. [in Ukrainian].
15. Ayaz N., Bezgin F., Demirelli K. Polymers based on methacrylate bearing coumarin side group: synthesis via free radical polymerization, monomer reactivity ratios, dielectric behavior, and thermal stabilities. *Polym. Sci.* 2012. **13**: 13.
16. Zilberman E., Navolokina R. *Examples and problems in the chemistry of macromolecular compounds*. (Moscow: High School, 1984). [in Russian].
17. Gordon A. *The satellite of the chemist: physical and chemical properties, techniques, bibliography (reference book)*. (Moscow: Peace, 1976). [in Russian].

Надійшла 18.04.2017

С.І.Шульга*, О.С.Шульга

СПЕКТРИ ПМР ТІАЗОЛОПІРИМІДИНІЄВИХ СОЛЕЙ

Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68,

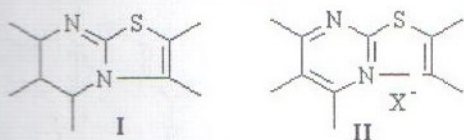
Київ, 01601, Україна

* e-mail: shulgasi2015@gmail.com

Проаналізовано ряд спектрів ПМР тiazолопіримідинієвих солей, отриманих конденсацією 2-амінотіазолів з β -дикарбонільними сполуками. В спектрах виявлено декілька факторів, які були використані при встановленні будови продуктів конденсації, а саме: різницю хімічних зсувів метильних груп і протонів, які знаходяться в α - і γ -положеннях піримідинового кільця до мостикового атома азоту; екранування метильної групи, а також феніл-феніл для тiazоло(3,2-*a*)піримідинієвих солей. Для піримідо(2,1-*b*) бензтіазолієвих солей 4-феніл екранує 6-протон. Характер сигналу фенілу піримідинового кільця — розщеплений на дві групи піків у співвідношенні інтенсивностей 2:3 — в γ -положенні і не розщеплений сигнал — в α -положенні.

Ключові слова: 2-амінотіазоли, піримідо(2,1-*b*) бензтіазолієві солі, тiazолопіримідинієві солі, конденсація, хімічний зсув.

ВСТУП. Похідні тiazоло-(3,2-*a*)-піримідину можуть існувати в двох формах — в гідрованій (I) і в онієвій (II):



Перші були синтезовані в 1942 році [1] і достатньо вивчені. Їх добувають з амінотіазолів [2–4], а також із 2-меркаптопіримідинів [5–7]. Сполуки другого типу синтезовані відносно недавно за реакцією 2-меркаптопіримідинів з диалогеналканами [8] або α -галогенкетонами [9]. Було отримано всього сім тiazолопіримідинієвих солей. Синтез їх із 2-амінотіазолів вперше здійснений нами [10]. Використовуючи похідні 2-амінотіазолу та їх бензо- та нафто-аналоги, а також різні β -дикетони та β -біфункціональні карбонільні сполуки, синтезовано понад 150 тiazолопіримідинієвих солей [11]. Залежно від будови β -дикетонів та β -біфункціональних карбоксильних сполук були отримані ізомерні сполуки.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для синтезованих тiazолопіримідинієвих солей необхідно було встановити їх будову. Для цього, а також для визначення кількісного співвідношення ізомерних продуктів (і тим самим встановлення напрямлення реакції 2-амінотіазолів з несиметричними β -біфункціональними карбонільними компонентами) були ефективно і плідно використані спектри ПМР. Необхідно було скористатися різними факторами ПМР-спектрів для переконливого доказу структури отриманих тiazолопіримідинієвих солей.

Як було показано в роботі [12], спектри ПМР тiazолопіримідинієвих солей мають декілька різних факторів, що були використані при встановленні будови продуктів конденсації, а саме:

— різні хімічні зсуви метильних груп і протонів, які знаходяться в α - і γ -положеннях піримідинового кільця до мостикового атома азоту (сигнали метильних груп або протонів α -положення лежать в більш слабких полях, ніж γ -положення);

— екранування метильної і метиленової груп або протонів фенілом, а також екранування фе-

ніл-феніл для тiazоло(3,2-*a*)-піримідинієвих солей: 3-феніл екранує метильну і метиленову групи або протон 5-положення і навпаки, 5-феніл екранує 3-метил. Феніл в положенні 3 і 5-феніл екрануються взаємно. Для піримідо(2,1-*b*)бензтіазолієвих солей 4-феніл екранує 6-протон;

– характер сигналу фенілу піримідинового кільця (в γ -положенні розщеплений на дві групи піків із співвідношенням інтенсивностей 2:3 і нерозщеплений сигнал — в α -положенні).

Усі перераховані особливості спектрів ПМР, за допомогою яких були встановлені структури тiazолопіримідинієвих солей, часто діють сумісно, що дає повну гарантію вірно вибраної структури синтезованих сполук.

На рис. 1 наведені типові спектри ПМР продуктів III–VI, в яких видно сигнал піримідинового протону і різницю в хімічних зсувах метильних груп, зв'язаних з піримідиновим циклом.

Віднесення хімічних зсувів метильних груп підтверджується їх зміною при переході в наступному ряді:

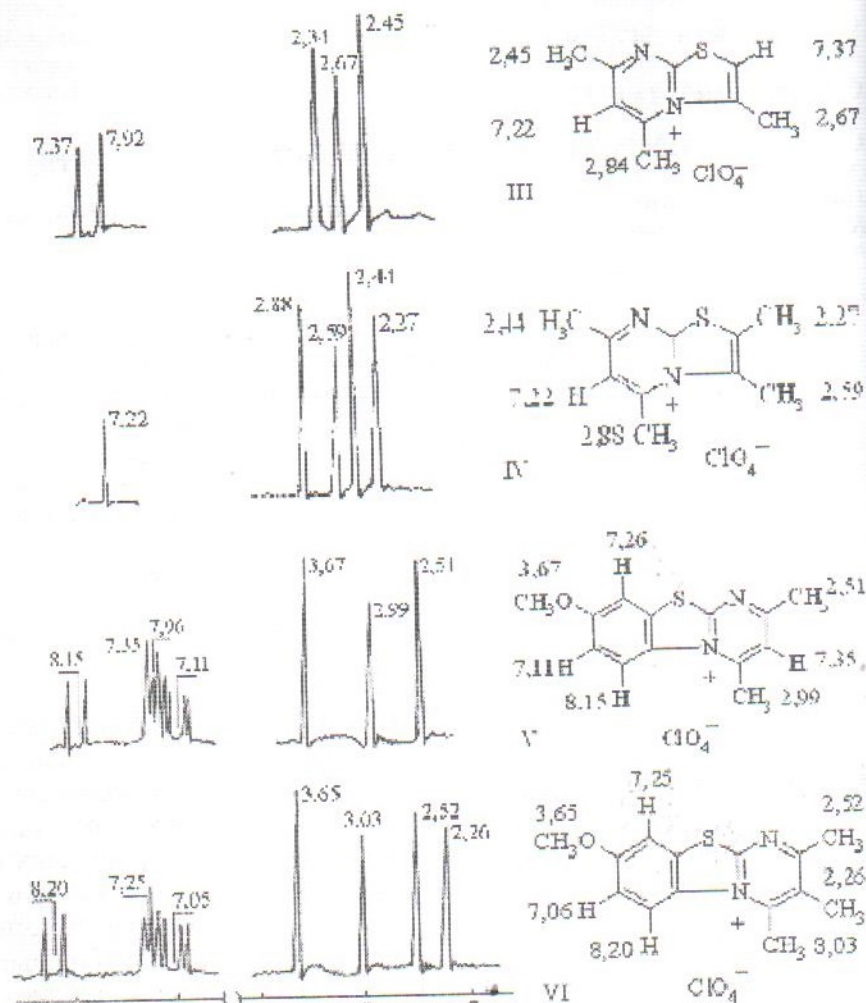
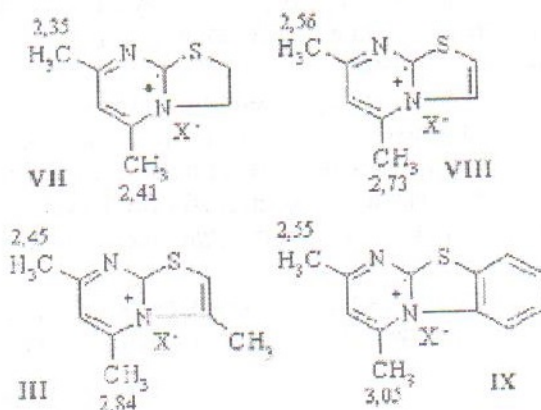


Рис. 1. Спектри ПМР продуктів III, IV, V, VI.

Тут α -метильна група повинна зазнати все збільшуючий анізотропний вплив замісників в 3-положенні і її хімічний зсув повинен збільшуватися, в той час як у γ -метильної групи повинен мало змінюватися. Дійсно, у 2,3-дигідротіазоло(3,2-*a*)піримідинію VII анізотропний вплив метиленової групи на α -метильну групу піримідинового кільця невеликий, і тому різниця в хімічних зсувах α - і γ -метильних груп мала (всього лише 0.06 м.ч.). Для тiazолопіримідинію VIII вона складає вже 0.17 м.ч., оскільки протон у 3-положенні проявляє більшу анізотропну дію на α -метильну групу. Анізотропний вплив 3-метильної групи в III приводить до достатньо великої різниці хіміч-

них зсувів α - і γ -метильних груп — порядку 0.39 м.ч. У ряду піримідобензтіазолієвих солей IX ця різниця досягає 0.5 м.ч. Хімічні зсуви γ -метильних груп в ряду тiazолопіримідинієвих солей, що розглядаються, змінюються значно слабкіше (0.1–0.2 м.ч.).

Така різниця в хімічних зсувах α - і γ -метильних груп спостерігається на великій кількості прикладів для тiazоло(3,2-*a*)піримідинієвих, піримідо(2,1-*b*)бензтіазолієвих і піримідо(2,1-*b*)нафто(2,1-*d*)тіазолієвих солей [12].

Особливо сильно впливає на хімічний зсув α -метильної групи, що також підтверджує правильне віднесення сигналів метильних груп, арильний замісник у 3-му положенні тiazолопіримідинію. Із спектрів ПМР великої кількості продуктів конденсації 2-амінотіазолів з симетричними β -дикетонами [12] добре видно, що сигнал α -метильної групи знаходиться при 2.7–2.8, сигнал γ -метильної групи — при 2.5–2.6 м.ч., але для 3-арилзаміщених тiazоло(3,2-*a*)піримідинієвих солей у ПМР-спектрах відсутні сигнали метильних груп в області 2.7–2.8 м.ч., а з'являються в більш сильних полях при 2.0–2.1 м.ч. Таке значне діамангітне зміщення, порядку 1 м.ч., сигналів метильних груп, які знаходяться в піримідиновому кільці в α -положенні, пояснюється екрануючою дією на них 3-арильної групи. Сигнали метильних груп, які знаходяться в γ -положенні 3-арилзаміщених тiazоло(3,2-*a*)піримідинієвих солей, мають такі ж характерні значення хімічних зсувів, що і для всіх інших тiazоло(3,2-*a*)піримідинієвих солей, а саме 2.5–

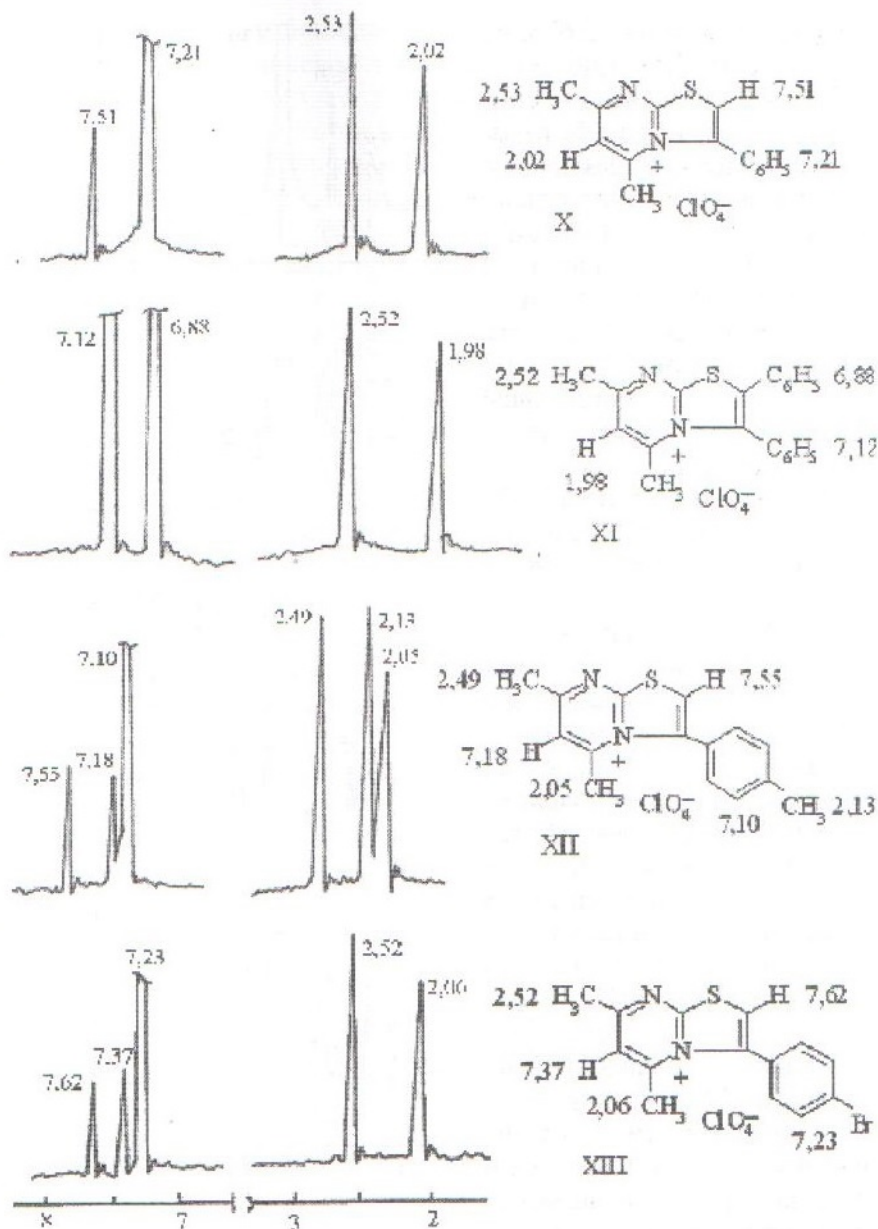


Рис. 2. Спектри ПМР продуктів X, XI, XII, XIII.

2.6 м.ч. Зокрема, для продуктів X–XIII хімічні зсуви метильної групи, яка знаходиться в α -положенні, рівні 2.02, 1.98, 2.05 і 2.05 м.ч. і в γ -положенні — 2.53, 2.52, 2.49, 2.52 м.ч. відповідно (рис. 2).

Якщо поміняти місцями феніл і 5-метил у продукті X, спостерігається аналогічне екранування. Так, хімічний зсув метильної групи, яка знаходиться в 3-положенні продукту

III (рис. 1), дорівнює 2.67 м.ч., а в продукті XIV (рис. 3) — 1.72 м.ч., таким чином спостерігається, як вже було зазначено, значне діаманітне зміщення сигналу метильної групи в результаті екрануючої дії на неї фенільної групи в 5-му положенні.

Аналогічно літературним даним [13] в ряду піримідо-(2,1-*b*)бензтіазолієвих солей також спостерігається екрануюча дія фенілу, який знаходиться в 4-положенні XV, на 6-протон. Так, хімічний зсув 6-Н продукту V (рис. 1) становить 8.15 м.ч., а для продукту XV (рис. 3) сигнал цього протону зміщений у бік сильного поля і лежить при 6.40 м.ч. (сигнали 6-Н і 7-Н наклалися). Таке велике діаманітне зміщення пояснюється екрануючою дією 4- C_6H_5 . Для інших бензольних протонів також спостерігається діаманітне зміщення, але значно менше (для 7-Н 6.6 проти 7.06 м.ч.; для 9-Н 7.17 проти 7.25 м.ч.), що відповідає їх більшому віддаленню від площини 4- C_6H_5 . Ці дані дозволяють зробити висновок, що 4- C_6H_5 розміщена перпендикулярно (або близько до цього) площині піримідобензтіазолієвої системи. Використовуючи діаграми екранування фенілу [14], можна, в принципі, вираховувати кут між цими площинами.

У ряду феніламінованих тіазолопіримідинієвих солей на основі приведених вище даних спектрів ПМР також можна судити про акомпланарність 3- і 5-фенілів і, можливо, розрахувати кут між положеннями цих циклів.

Сpektри ПМР дають також можливість безпосередньо визначити місцезнаходження фенільного замісника в піримідиновому кільці.

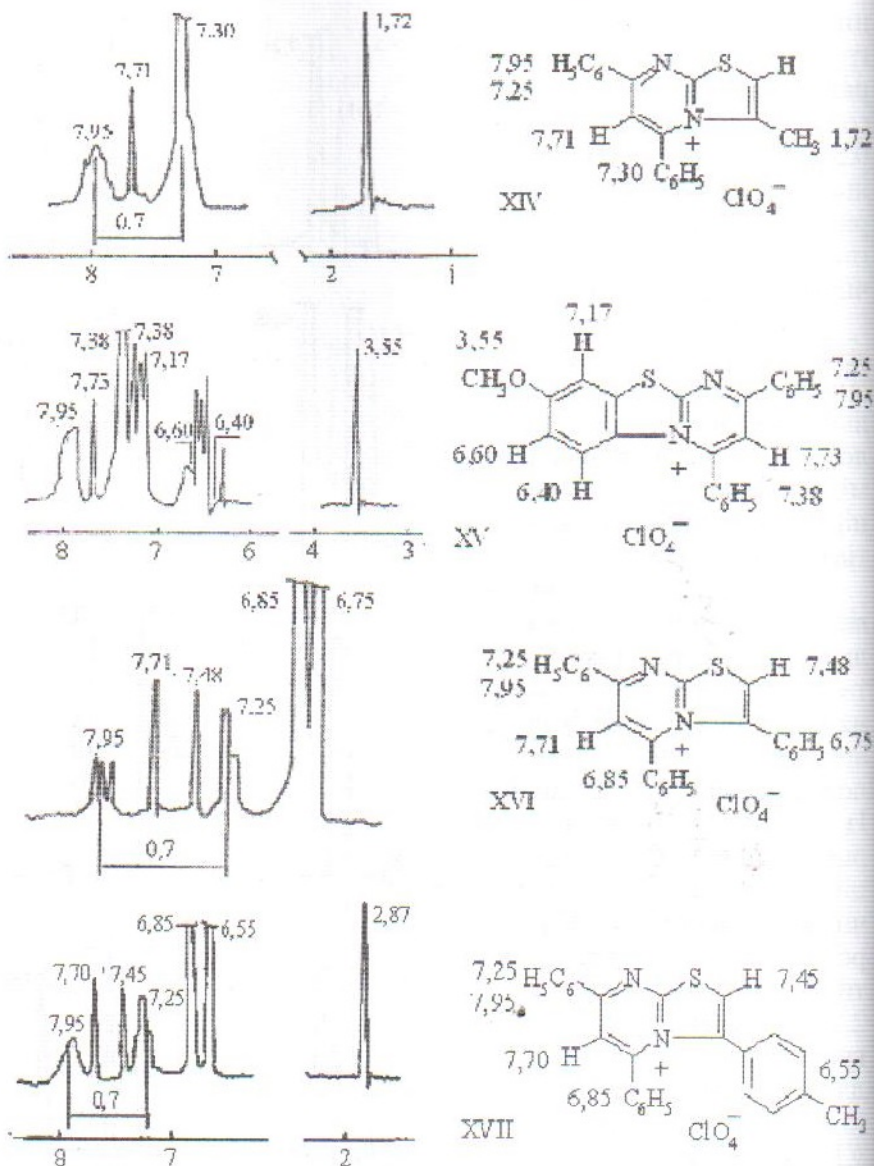


Рис. 2. Спектри ПМР продуктів XIV, XV, XVI, XVII.

Відомо [15], що феніл в α -положенні до циклічного третинного двозаміщеного атома азоту в спектрі ПМР проявляється в вигляді двох груп піків у співвідношенні інтенсивностей 2 (в слабкому полі) до 3 (в сильному полі). В нашому випадку феніл в α -положенні до мостикового атома азоту повинен давати (і дає) в спектрі ПМР один нерозщеплений пік, а в γ -положенні — дві групи піків у співвідношенні інтенсивностей 2:3.

Продукти конденсації хлорнокислих 2-амі-

нотіазолів з дибензоїлметаном мають феніли в піримідиновому кільці як в α -, так і в γ -положеннях. У спектрах ПМР^{*} продуктів XVI і XVII (рис. 3) наявні сигнали фенілів, зв'язаних з тiazольним і піримідиновим циклами: по два інтенсивних нерозщеплених сигнали фенілу тiazольного кільця і фенілу, який знаходиться в α -положенні піримідинового кільця. Крім того, в кожному спектрі є в наявності по дві групи піків у співвідношенні інтенсивностей 2:3 (3 у сильному полі, 2 — у слабкому), що характерно для фенілу, який знаходиться в α -положенні до мостикового атома азоту (γ -положення по відношенню до мостикового атома азоту), до того ж відстань між центрами цих груп у всіх випадках приблизно постійна і дорівнює 0.7 м.ч. Аналогічне розщеплення сигналу фенілу є і в спектрах ПМР продуктів XIV і XV (рис. 3), але в даному випадку внаслідок накладання сигналів не так чітко видно наявність двох груп піків розщепленого сигналу фенілу.

Із порівняння хімічних зсувів 3-феніла продуктів X—XIII (рис. 2) і продуктів XVI—XVII (рис. 3) можна зробити висновок про екрануючу дію 5-феніла на 3-феніл. Дійсно, $\delta_{3-C_6H_5}$ для X, XI, XII, XIII дорівнюють 7.21, 7.12, 7.10 і 7.23 м.ч. відповідно, а $\delta_{3-C_6H_5}$ для продуктів XVI і XVII — 6.75 і 6.55 м.ч., таким чином спостерігається діагностичне зміщення сигналу 3-фенілу продуктів XVI і XVII в результаті екрануючої дії 5-фенілу на 3-феніл. Із порівняння хімічних зсувів 5-фенілу продукту XIV ($\delta_{5-C_6H_5} = 7.30$ м.ч.) і продуктів XVI і XVII ($\delta_{5-C_6H_5} = 6.85$ м.ч.) видно, що існує і зворотне екранування, тобто 3-феніл екранує 5-феніл. Таким чином, у спектрах ПМР продуктів XVI і XVII спостерігається взаємне екранування сполук 5-феніл і 3-феніл.

На основі структурних формул отриманих сполук при конденсації солей 2-амінотіазолу, 2-амінобензтіазолу, 2-амінонафто(2,1-*a*)тіазолу і 2-амінотіазоліну-2 з (сигнал 2-Н продукту XIV наклався на сигнал фенілу) β -дикарбонільними сполуками та їх похідними і, згідно з літературними даними, для подібних сполук [16] можна констатувати, що в тiazоло(3,2-*a*)піри-

мідинієвих сполуках зв'язок між α - і β -вуглецевими атомами піридинового кільця в більшій мірі подвійний, ніж зв'язок між β - і γ -вуглецевими атомами. В спектрах ПМР це повинно проявитися в більшій взаємодії β -H з α -CH₃, ніж з γ -CH₃. В дійсності, сигнал 5-CH₃ розщеплений піримідиновим протоном, він завжди нижчий і ширший сигналу γ -CH₃, який лежить у більш сильних полях.

ВИСНОВКИ. Розглянуті характеристики спектрів ПМР сполук, отриманих при конденсації солей 2-амінотіазолів та їх бензоаналогів з β -дикетонами та іншими 1,3-біфункціональними карбонільними сполуками, а саме: різниця хімічних зсувів метильних груп і протонів, які знаходяться в α - і γ -положеннях до мостикового атома азоту; екранування 3-фенілом 5-метилу і навпаки; екранування феніл-феніл та характер сигналу фенілу піримідинового кільця (розщеплений сигнал в γ -положенні і не розщеплений сигнал в α -положенні) показали наскільки чітко і переконливо підтверджені структури отриманих сполук, а також можливість та зручність використання спектроскопії ПМР при встановленні структур подібних гетероциклічних систем.

ПМР-СПЕКТРЫ ТИАЗОЛОПИРИМИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

С.И.Шульга*, О.С.Шульга

Национальный университет пищевых технологий,
ул. Владимирская, 68, Киев, 01601, Украина
* e-mail: shulgasi2015@gmail.com

Проанализирован ряд спектров ПМР тiazолопіримідинієвих солей, полученных продуктов конденсации 2-аминотiazолов и их бензоаналогов с β -дикарбонильными соединениями, их ацетатами, β -хлорвинилальдегидами и β -хлорвинилкетонами. В спектрах установлено несколько факторов, которые использованы для установления строения продуктов конденсации, а именно: разницу химических сдвигов метильных групп и протонов, которые находятся в α - и γ -положениях пиридинового кольца к мостиковому атому азота; экранирование метильной группы, а также экранирование фенил-фенил для тiazоло(3,2-*a*)піримідинієвих солей. Фенил в положении 3 экранирует метильную и метиленовую группы или протон 5-положения и наоборот. Фенил в по-

ложении 5 экранирует 3-метил; 3-фенил и 5-фенил экранируются взаимно. Для пиримидо(2,1-*b*) бенз-тиазолиевых солей 4-фенил экранирует 6-протон. Характер сигнала фенила пиримидинового кольца — расщепленный на две группы пиков в соотношении интенсивностей 2:3 — в γ -положении и не расщепленный сигнал — в α -положении.

Ключевые слова: 2-аминотиазолы, пиримидо(2,1-*b*) бензтиазолиевые соли, тиазопиримидиновые соли, конденсация, химический сдвиг.

NMR SPECTRA THIAZOLOPYRIMIDINE SALTS

S.I.Shulga*, O.S.Shulga

National University of Food Technologies,
68 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
* e-mail: shulgasi2015@gmail.com

A number of NMR spectra of thiazolopyrimidine salts, obtained condensation products of 2-aminothiazoles and their benzo analogues with β -dicarbonyl compounds, their acetals, β -chlorvinylaldehydes and β -chlorvinylketones were analysed. In the spectra, several factors were observed which were used to determine the structure of the condensation products, namely the difference of chemical shifts of methyl groups and protons which are in α - and γ -positions of a pyrimidine ring to a bridge nitrogen atom; screening of methyl group and screening of phenyl-phenyl for thiazolo(3,2-*a*)pyrimidine salts. Phenyl in Position 3 screens methyl and methylene groups or proton 5-position and vice versa. Phenyl in Position 5 screens 3-methyl and 3-phenyl and 5-phenyl are interscreened. 4-phenyl screens 6-proton in pyrimid (2,1-*b*)-benzothiazole salts. The nature of the phenyl signal of pyrimidine ring is split into two groups of peaks, namely 2:3 intensity in γ -position and unsplit in α -position.

Key words: 2-aminothiazoles, pyrimid(2,1-*b*)-benzothiazole salts, thiazolopyrimidine salts, condensation, chemical shift.

ЛІТЕРАТУРА

1. Edward J. Masters, Marston Taylor Bogert. Researches on Thiazoles. XXV. Some New Thiazolidinopyrimidines of Barbituric Acid Type // J. Amer. Chem. Soc. -1942. -11, № 64. -P. 2709–2712.
2. Masaki Ohta, Kazuo Tanaka. Pyrimido [2,1-*b*] thiazole Derivatives // J. Pharm. Soc. (Japan). -1954. -74, № 9. -P. 966–968.
3. Левитин Я.А., Швинк Н.А., Кухтин В.А. О продуктах конденсации этоксиметиленмалонового эфира с 2-аминотиазолами и 2-аминотиадиазолами. Конденсированные гетероциклы. Сообще-

- ние 9 // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1964. -С. 1481–1483.
4. Brown C.B., Dyson W.R. Synthesis and reactions of thiazolidino[3,2-*a*]pyrimidines // J. Chem. Soc. -1971. -№ 8. -P. 1527–1529.
5. Andrew H.F., Bradsher C.K. A new synthesis of thiazolo[3,2-*a*] pyrimidinones // J. Heterocycl. Chem. -1967. -4, № 4. -P. 577–581.
6. Akira Takamizawa, Kentaro Hirai, Teruyuki Ishiba, Yoshihiro Matsumoto. Studies on Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. XLIV. Syntheses of Thiazolo [3,2-*a*] pyrimidine Derivatives // Chem. Pharm. Bull. -1967 -15, № 6. -P. 731–739.
7. Gill N., Balhan N.K., Sachadev H.E., Narang K.S. Studies in Thiazolopyrimidines I // J. Org. Chem. -1961. -№ 26. -P. 968–970.
8. Паикуров Н.Г., Резник В.С. О взаимодействии 2-меркаптопиримидинов с некоторыми α , ω -дигалоидальканами // Докл. АН СССР. -1966. -С. 874–877.
9. Bradsher C.K., D.F. Lohr Jr. New aromatic systems having a fused thiazolium ring // J. Heterocycl. Chem. -1967. -№ 4. -P. 75–79.
10. Шульга С.И., Чуйгук В.А. Тиазоло(3,2-*a*)пиримидиниевые соли. Синтез из солей β -аминотиазолов и симметричных дикетонов // Укр. хим. журн. -1970. -36, вып. 5. -С. 483–485.
11. Шульга С.И., Чуйгук В.А. Реакция 2-аминотиазолов с β -хлорвинилкетонами // Там же. -1971. -37, № 3. -С. 257–258.
12. Шульга С.И. Тиазопиримидиниевые соли с мостиковым атомом азота: автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.03 / Киевский национ. ун-т. им. Тараса Шевченко. -Киев, 1973.
13. Dunwell D.W., Evans D. The reactions of 2-aminothiazoles and 2-aminobenzothiazoles with propiolic acid and its esters // J. Chem. Soc. C. -1971. -P. 2094–2097.
14. Ионин Б.И., Ершов Б.А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. -Ленинград: Химия, 1967.
15. Le Berre A., Renault C. Pyrrolo [1,2-*a*] pyrimidines. I.-Condensation de l' amino-2 D-1 pyrroline avec les esters maloniques // Bull. soc. Chim.France. -1969. -9. -С. 3133–3138.
16. Pollak A., Stanovnik B., Tisler M. Pyridazines. XXXVII. Pyrimido[1,2-*b*]pyridazines // J. Org. Chem. -1971. -17, № 36. -P. 2457–2462.

REFERENCES

1. Edward J. Masters, Marston Taylor Bogert. Researches on Thiazoles. XXV. Some New Thiazolidinopyrimidines of Barbituric Acid Type. J. Amer. Chem. Soc. 1942. 64 (11): 2709.
2. Masaki Ohta, Kazuo Tanaka. Pyrimido [2,1-*b*]

- thiazole Derivatives. *J. Pharm. Soc. (Japan)*. 1954. 74: 966.
3. Levitin J.A., Shvink N.A., Kuhtin V.A. On condensation products ethoxy metililen malonic ester with 2-amino thiadiazole fused heterocycles. Post 9. *News of the Academy of Sciences of the Union of Soviet Socialist Republics, a series of Chemistry*. 1964. 181: 1481. [in Russian].
 4. Brown C.B., Dyson W.R. Synthesis and reactions of thiazolidino[3,2-*a*]pyrimidines. *J. Chem. Soc.* 1971. 8: 1527.
 5. Andrew H.F., Bradsher C.K. A new synthesis of thiazolo[3,2-*a*] pyrimidinones. *J. Heterocycl. Chem.* 1967. 4 (4): 577.
 6. Akira Takamizawa, Kentaro Hirai, Teruyuki Ishiba, Yoshihiro Matsumoto. Studies on Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. XLIV. Syntheses of Thiazolo [3, 2-*a*] pyrimidine Derivatives. *Chem. Pharm. Bull.* 1967. 5 (6): 731.
 7. Gill N., Balhan N.K., Sachadev H.E., Narang K.S. Studies in Thiazolopyrimidines I. *J. Org. Chem.* 1961. 26: 968.
 8. Pashkurov N.G., Reznik V.S. About the interaction 2-mercaptopyrimidines with some α,ω -dihaloidalkanes. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. 1966: 874. [in Russian].
 9. Bradsher C.K., D.F. Lohr Jr. New aromatic systems having a fused thiazolium ring. *J. Heterocycl. Chem.* 1967. 4 (1): 75.
 10. Shulga S.I., Chuyguk V.A. Thiazolo(3,2-*a*)pyrimidine salts. Synthesis of salts of β -aminothiazole and symmetrical diketones. *Ukrainian Chemical Journal*. 1970. 36 (5): 483. [in Russian].
 11. Shulga S.I., Chuyguk V.A. The reaction of 2-aminothiazoles with β -chlorovinyl ketones. *Ukrainian Chemical Journal*. 1971, 37(3): 257. [in Russian].
 12. Shulga S.I. Ph. D(Chem.) Thesis. (Kyiv, 1973). [in Russian].
 13. Dunwell D.W., Evans D. The reactions of 2-aminothiazoles and 2-aminobenzothiazoles with propionic acid and its esters. *Chem. Soc.* 1971. 20: 2094.
 14. Ionin B.I. *NMR-spectroscopy in organic chemistry*. (Leningrad: Chemistry, 1967). [in Russian].
 15. Le Berre A., Renault C. Pyrrolo [1, 2-*a*] pyrimidines. I.-Condensation de l'amino-2 D-1 pyrroline avec les esters maloniques. *Renault. Bull Soc. Chim. France*. 1969: 3133.
 16. Pollak A., Stanovnik B., Tisler M. Pyridazines. XXXVII. Pyrimido[1,2-*b*]pyridazines. *J. Org. Chem.* 1971. 36 (17): 2457.

Надійшла 15.12.2016

УДК 543.272.71

Л.П.Олексенко*, Г.В.Федоренко, Н.П.Максимович, В.П.Ручко

РОЗРОБКА УМОВ СТВОРЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕНСОРІВ МЕТАНУ НА ОСНОВІ SnO_2

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: olexludmil@ukr.net

Для оптимізації умов температурного формування сенсорів методом ДТА–ДТГ вивчено термічний розклад компонентів паладійовмісного сенсорного матеріалу на основі діоксиду олова, отриманого золь-гель методом. Запропонований температурний режим спікання сенсорного нанорозмірного матеріалу Pd/SnO_2 дозволив створити високочутливі сенсори для визначення метану у повітрі.

Ключові слова: нанорозмірний Pd/SnO_2 , детектування метану, напівпровідникові сенсори, ДТА–ДТГ-дослідження.

ВСТУП. Природний газ є важливим енергетичним і хімічним ресурсом, проте його використання пов'язано з рядом небезпек, зокрема зі здатністю метану утворювати вибухонебезпечні суміші з повітрям. Тому контроль витоків природного газу та моніторинг наявності у повітрі метану, як одного з його основних компонентів, є необхідним. Одним з можливих шляхів здійснення такого контролю може бути використання адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, вдале поєднання газочутливих властивостей яких з малими масою, габаритами та низьким енергоспоживанням робить їх достатньо перспективними для аналізу метану у повітрі на практиці. Однак чутливість відомих на даний час напівпровідникових сенсорів до метану, зокрема на основі діоксиду олова, не є достатньо високою [1–8]. Оскільки в основі функціонування напівпровідникового сенсора лежить гетерогенно-каталітичне окиснення на поверхні його газочутливого шару молекул досліджуваного газу [9], а паладій є одним з найбільш активних каталізаторів повного окиснення метану [10, 11], перспективним є дослідження в якості сенсорного матеріалу діоксиду олова, допованого паладієм. При цьому використання нанорозмір-

ного SnO_2 дозволить збільшити роль поверхні у гетерогенно-каталітичному окисненні метану при формуванні чутливості сенсорів [12].

На чутливість сенсорів значною мірою впливають також умови формування газочутливого шару: саме температура та час термічної обробки безпосередньо впливають як на характер розподілення частинок паладію і розмір частинок напівпровідника у газочутливому шарі, так і на утворення міжчастинкових контактів та їх кількість [13, 14].

Мета роботи — вивчення умов формування газочутливих нанорозмірних матеріалів на основі Pd/SnO_2 для створення напівпровідникових сенсорів метану.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нанорозмірний діоксид олова отримували золь-гель методом, використовуючи пентагідрат тетрахлориду олова та етиленгліколь. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.5 г) розчиняли в 15 мл етиленгліколю з наступним випаровуванням надлишку розчинника при 120 °C до утворення гелю. Для отримання ксерогелю гель додатково сушили при температурі 150 °C упродовж 24 год на повітрі. Формування кристалічного нанорозмірного діоксиду олова проводили спіканням ксерогелю в атмосфері повітря до 600 °C [15].

© Л.П.Олексенко, Г.В.Федоренко, Н.П.Максимович, В.П.Ручко, 2017

Схематичне зображення конструкції сенсора та його зовнішній вигляд наведено на рис. 1. Сенсор складається з керамічної плати, на якій, з одного боку, знаходиться нагрівач, а з другого — вимірювальні контакти, між якими розміщується газочутливий шар сенсора на основі оксидного напівпровідникового ма-

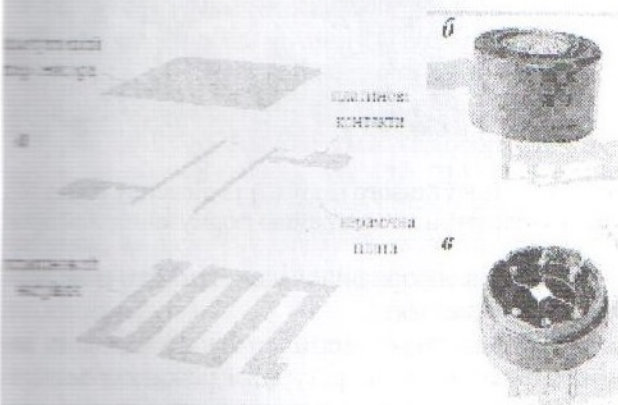


Рис. 1. Схематичне зображення конструкції адсорбційно-напівпровідникового сенсора (а) та його зовнішній вигляд (б, в).

теріалу. Газочутливий шар сенсорів формується з пасти, отриманої при змішуванні порошку нанорозмірного SnO_2 з 3 %-м розчином карбоксиметилцелюлози (КМЦ) у воді. Для видалення води з газочутливого шару сенсора керамічні плати з нанесеною пастою сушили на повітрі при температурі 90°C протягом 1 год. Паталогічні матеріали на основі нанорозмірного діоксиду олова одержували методом просочування нанесеної пасти розчинами PdCl_2 , концентрація яких варіювалася від $0.2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ М. Для створення сенсорів керамічні плати з нанесеною повітряно-сухою пастою нагрівали в атмосфері повітря до 620°C .

Морфологію матеріалу газочутливого шару вивчали методом ТЕМ на приладі Selmi ПЕМ-125K з прискорюючою напругою 100 кВ. Розподіл частинок за розмірами аналізували в використанні програми ImageJ. ДТА–ДТГ-дослідження зразків проводили на дериватографі Q-1500D (Paulik F., Paulik J., Erdey L., Hungary) в атмосфері повітря з лінійною швидкістю нагріву зразка $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Фазовий склад зразків вивчали за допомогою дифрактометру Bruker D8 Advance (випромінювання CuK_α).

Для стабілізації характеристик сенсори попередньо тренували впродовж 3 днів з періодичною подачею метано-повітряної суміші (937 ppm CH_4) при температурі 400°C . Мірою чутливості сенсора до метану приймали відношення величини його електричного опору в атмосфері чистого повітря (R_0) до величини його електричного опору в метано-повітряній суміші з концентрацією метану 937 ppm (R_g).

Дослідження чутливості сенсорів проводили в електричному стенді [16], підключаючи сенсор послідовно до навантажувального резистора, величина електричного опору якого відома. Відповідно до закону Ома для послідовного з'єднання провідників електричний опір сенсора розраховували за наступною формулою:

$$R_g = R_{\text{н.р.}} (U_{\text{д.с.}} - U_{\text{н.р.}}) / U_{\text{н.р.}}$$

де $U_{\text{д.с.}}$ — напруга джерела струму, В; $U_{\text{н.р.}}$ — напруга на навантажувальному резисторі, В; $R_{\text{н.р.}}$ — електричний опір навантажувального резистора, Ом; R_g — електричний опір сенсора у метано-повітряній суміші, Ом.

ДТА–ДТГ-аналіз розкладу КМЦ (табл. 1) показав, що в інтервалі температур 20 – 160°C відбувається втрата сорбованої води (загальна втрата маси складає $\sim 11.5\%$ мас.), що здійснюється в два етапи, яким відповідають два ендоефекти при 38 та 87°C . Розклад полімеру починається при 165°C з втрати функціональних груп ($\sim 28\%$ мас. втрати маси), яка супроводжується екзотермічним ефектом при 270°C . При 310 – 600°C полімерний каркас озольється та поступово вигорає ($\sim 13\%$ мас. втрати маси). За температур 605 – 620°C швид-

Таблиця 1

ДТА–ДТГ-дані термічного розкладу КМЦ

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$ мас.	$T_m^{\text{ДТА}}, ^\circ\text{C}$	$T_m^{\text{ДТГ}}, ^\circ\text{C}$
20–160	11.5	38 (ендоефект)	29
		87 (ендоефект)	72
160–310	28.0	270 (екзоефект)	265 (екзоефект)
310–600	13.0	—	—
600–620	5.5	610 (екзоефект)	605
620–800	8.5	—	—

кість вигорання полімеру істотно підвищується і спостерігається значний екзотермічний ефект на кривій ДТА та різка втрата маси (~5.5 % мас.).

Для запобігання утворення механічних дефектів у газочутливому шарі сенсорів на основі нанорозмірного Pd/SnO_2 та забезпечення розкладу компонентів пасти необхідною є термообробка керамічних плат сенсора

з нанесеною пастою при певних сталих температурах, яку здійснювали в ізотермічному режимі протягом 80 хв. Зокрема, термообробка при 220 та 280 °C має сприяти повільній деполімеризації лінійних молекул КМЦ з їх наступною реполімеризацією в більш розгалужену структуру [17, 18]. За даних температур може також відбуватися розклад карбоксиметильних функціональних груп, що узгоджується з експериментально визначеними величинами втрати маси зразка (табл. 1). Ізотермічна обробка матеріалу газочутливого шару при 410 °C має забезпечувати часткове згорання полімеру, а при 620 °C — приводити до його значного вигорання та впливати на формування міжчастинкових контактів, що, в свою чергу, може обумовлювати підвищення механічної міцності газочутливого шару та зменшення величини його електричного опору на повітрі [13]. Подальше підвищення температури (вище 620 °C) є небажаним, оскільки це значно збільшує розмір частинок напівпровідника [13]. Виходячи з цього, був запропонований ступінчатий температурний режим формування газочутливого шару сенсорів, що включав послідовне підвищення температури у декілька етапів — від кімнатної температури до 220, 280, 410 та 620 °C. Підвищення температури на кожному етапі здійснювали за 20 хв, а тривалість ізотермічної термообробки при зазначених температурах складала 80 хв. Повільне охолодження до 320 °C, передбачене в запропонованому режимі, мало запобігти утворенню мікротріщин у газочутли-

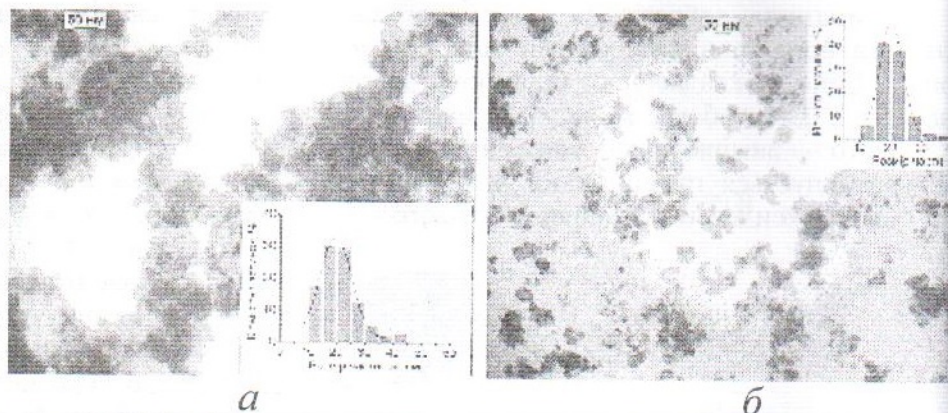


Рис. 2. ТЕМ-зображення матеріалу газочутливого шару (а) та діоксиду олова (б), отриманих за запропонованою температурною програмою формування сенсорів.

вому шарі сенсора внаслідок занадто швидкого охолодження.

ТЕМ-дослідження одержаних згідно із запропонованим температурним режимом матеріалів на основі діоксиду олова показало, що сенсорний матеріал, отриманий з пасти на основі SnO_2 та КМЦ, містить частинки із середнім розміром 19–20 нм, які знаходяться переважно в агрегованому стані (рис. 2, а). Збільшення розміру цих наночастинок у порівнянні з вихідним діоксидом олова (середній розмір 10–11 нм) може обумовлюватися достатньо високими температурами спікання та значною тривалістю термічної обробки при найвищій температурі ізотермічної обробки (620 °C). Експериментально встановлена агрегація частинок може бути наслідком процесу розкладу КМЦ при високих температурах термічної обробки, тому що у відсутності полімерної зв'язуючої речовини агрегація частинок не спостерігається (рис. 2).

Слід зазначити, що за даними ДТА–ДТГ процес розкладу PdCl_2 , нанесеного на SnO_2 , в інтервалі температур формування газочутливого шару сенсорів (220–620 °C) проходить в кілька стадій, які включають утворення $\text{Pd}(\text{OH})\text{Cl}$, розклад $\text{Pd}(\text{OH})\text{Cl}$ з відщепленням HCl та утворенням PdO , як і у випадку з PdCl_2 [19].

Паладійвмісні сенсори, створені на основі пасти з нанорозмірним SnO_2 , КМЦ та різним вмістом PdCl_2 , які були сформовані згідно із запропонованим температурним режимом, досліджували на їх чутливість до метану. З да-

них, наведених в табл. 2, 3, видно, що величини чутливості сенсорів до метану та їх електричний опір у повітрі залежать як від вмісту паладію, так і від температури сенсора.

Для пояснення отриманих результатів необхідно врахувати, що введення паладію призводить до утворення на поверхні газочутливого шару сукупності активних центрів (дефектів), які формують спільну межу між частинками нанесеного компоненту (паладію) та SnO_2 . На даних дефектах при робочих температурах сенсора відбувається хемосорбція кисню з оточуючого повітря [20, 21]. Величина електричного опору сенсора на повітрі визначається, переважно, кількістю кисню повітря, хемосорбованого на межі між частинками нанесеного паладію та SnO_2 , а чутливість сенсора до метану формується в процесі витрати цього кисню на гетерогенно-каталітичну реакцію окиснення метану на газочутливій поверхні сенсора.

Як видно з табл. 2, величина електричного опору сенсора у повітрі, незалежно від кількості введенного паладію, при підвищенні температури сенсора проходить через своє максимальне значення. Це явище пов'язане з процесами, що перебігають на спільній межі між частинками нанесеного компоненту та діоксиду олова. Зокрема, в атмосфері повітря для кожної з досліджених концентрацій паладію збіль-

Таблиця 2

Величини електричного опору сенсорів на основі нанорозмірного Pd/SnO_2 за різних робочих температур сенсорів

$T, ^\circ\text{C}$	Масова частка Pd, %							
	0.16	0.23	0.31	0.62	1.41	2.28	2.42	3.31
	$R_0, \text{кОм}$							
225	36	48	99	397	660	609	377	240
260	60	81	200	790	1276	928	592	434
295	86	126	290	977	1428	1355	828	523
325	105	162	354	1001	1243	1311	809	542
350	115	175	372	852	963	1005	720	507
380	113	183	357	625	681	739	569	399
405	110	169	296	392	416	469	395	271

Таблиця 3

Чутливість до 937 ppm метану сенсорів на основі нанорозмірного Pd/SnO_2 за різних робочих температур сенсорів

$T, ^\circ\text{C}$	Масова частка Pd, %							
	0.16	0.23	0.31	0.62	1.41	2.28	2.42	3.31
	Чутливість (γ)							
225	1	1	1.2	1.3	1.6	1.6	1.3	1.4
260	1	1.1	1.7	2.7	3.6	2.5	2.4	2.5
295	1.1	1.4	3.0	5.3	7.0	5.7	5.4	4.2
325	1.4	2.0	4.6	8.4	10.1	8.7	8.4	6.4
350	1.8	2.7	6.4	11.1	12.4	11.1	10.5	7.8
380	2.3	3.4	8.1	11.5	12.4	11.3	10.7	7.8
405	3.2	4.5	9.2	10.1	9.7	9.0	8.9	6.1

шення температури сенсора викликає спочатку хемосорбцію кисню і електричний опір зростає, а подальше збільшення температури викликає його десорбцію — електричний опір сенсора зменшується.

При малому вмісті паладію (до 0.23 % Pd) максимальне значення електричного опору спостерігається при достатньо високій температурі сенсорів (350–380 $^\circ\text{C}$), що свідчить про наявність міцно зв'язаного кисню на спільній межі між частинками паладію та SnO_2 на поверхні сенсора, що є природним у випадку малої кількості паладію на поверхні. Чутливість до метану цих сенсорів є невеликою і вона зростає з температурою в межах однакової концентрації введенного паладію (табл. 3). Це опосередковано вказує на те, що температура в даному випадку впливає на швидкість реакції окиснення метану більшою мірою, ніж кількість активного хемосорбованого кисню, яка є незначною на спільній межі невеликої довжини.

При подальшому збільшенні вмісту паладію (0.31–1.41 %) довжина спільної межі має збільшуватись і буде зростати кількість хемосорбованого на ній кисню. Внаслідок цього для однакових температур сенсорів величина електричного опору сенсора продовжує збільшуватись із зростанням кількості введенного паладію. При цьому з ростом концентрації паладію максимальне значення величини R_0 сенсора фіксується при менших температурах (тобто де-

сорбція кисню починає відбуватись при нижчій температурі). Це вказує на збільшення в цих умовах вмісту слабо зв'язаного кисню, що може бути пояснено утворенням кластерів паладію при його високій концентрації на поверхні сенсора (відомо [22], що зі збільшенням розмірів кластерів зменшується теплота десорбції кисню). Утворення спільної межі більшої довжини приводить до значного зростання абсолютної величини електричного опору сенсора, яка є максимальною для сенсора з 1.41 % Pd. І для цього сенсора спостерігається найбільша чутливість до метану (табл. 3). Слід відзначити, що для найбільш чутливих сенсорів, що містять 0.62 та 1.41 % Pd, максимальні величини R_0 спостерігаються, відповідно, при температурах 325 і 295 °C, а максимальні значення їх чутливості до метану — при 380 і 350 °C (табл. 2, 3). Більш низькі температури, що відповідають максимальним величинам R_0 , порівняно з температурами максимальної чутливості, свідчать про те, що для забезпечення високої чутливості сенсорів до метану обов'язковою умовою є не лише наявність достатньої кількості хемосорбованого кисню, а й необхідність термічної активації досить інертної молекули метану, оскільки його окиснення, зокрема на Pd-вмісних каталізаторах Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂, Pd/SnO₂ та інших, проходить лише при достатньо високих температурах (до 700–800 °C) [10, 23, 24]. Слід відзначити, що при максимальній робочій температурі (405 °C) для сенсорів з кількістю введенного паладію більшою, ніж 0.62 %, чутливість до метану зменшується. Це можна пояснити високою каталітичною активністю самого паладію. В умовах достатньо великої його концентрації та високої температури сенсора паладій, окислюючи метан на своїй поверхні, виключає потрапляння молекул CH₄ до спільної межі між частинками паладію та діоксиду олова, зменшуючи чутливість сенсора до нього.

Подальше підвищення вмісту паладію приводить, імовірно, до агрегації кластерів паладію та, відповідно, до зменшення довжини спільної межі паладій—діоксид олова. В результаті це обумовлює як зменшення величини електричного опору таких сенсорів на повітрі, так

і зменшення їх чутливості (табл. 2, 3).

ВИСНОВКИ. Таким чином, методом ДТА–ДТГ досліджено термічний розклад компонентів паладійвмісного сенсорного наноматеріалу на основі SnO₂, одержаного золь–гель методом. З урахуванням експериментальних даних запропоновано температурний режим спікання сенсорного нанорозмірного матеріалу Pd/SnO₂, який дозволив отримати високочутливі сенсори для визначення метану у повітрі. Найбільшу чутливість до метану (937 ppm) виявив сенсор з 1.41 % Pd при 350 °C. Співставлення зміни величин електричного опору сенсорів та їх чутливості до CH₄ дозволило визначити вплив вмісту паладію в сенсорному матеріалі та температури сенсорів на процес формування їх чутливості до метану.

РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ СОЗДАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ МЕТАНА НА ОСНОВЕ SnO₂

Л.П.Олексенко*, Г.В.Федоренко, Н.П.Максимович, В.П.Ручко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: olexludmil@ukr.net

Для оптимизации условий температурного формирования сенсоров методом ДТА–ДТГ изучено термическое разложение компонентов паладийсодержащего сенсорного материала на основе диоксида олова, полученного золь–гель методом. Предложенный температурный режим спекания сенсорного наноразмерного материала Pd/SnO₂ позволил создать высокочувствительные сенсоры для определения метана в воздухе.

К л ю ч е в ы е с л о в а: наноразмерный Pd/SnO₂, детектирование метана, полупроводниковые сенсоры, ДТА–ДТГ-исследование.

DEVELOPMENT OF CONDITIONS OF CREATION OF SEMICONDUCTOR SENSORS FOR METHANE BASED ON SnO₂

L.P.Oleksenko*, G.V.Fedorenko, N.P.Maksymovych, V.P.Ruchko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: olexludmil@ukr.net

Thermal decomposition of components of palladium containing sensor material based on tin dioxide obtained by a sol-gel method to optimize conditions of temperature formation of sensors was studied by DTA-DTG method. Proposed temperature heating mode of sintering the sensor nanosized material Pd/SnO₂ allowed to create high sensitive sensors to determine methane in air.

Key words: nanosized Pd/SnO₂, methane detection, semiconductor sensors, DTA-DTG study.

ЛІТЕРАТУРА

1. Chakraborty S., Sen A., Maiti H.S. Selective detection of methane and butane by temperature modulation in iron doped tin oxide sensors // *Sens. Actuators B. Chem.* -2006. -**115**. -P. 610-613.
2. Cirera A., Cabot A., Cornet A., Morante J.R. CO-CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd - catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter // *Ibid.* -2001. -**78**. -P. 151-160.
3. Quaranta F., Rella R., Siciliano P. et al. A novel gas sensor based on SnO₂/Os thin film for the detection of methane at low temperature // *Ibid.* -1999. -**58**. -P. 350-355. *
4. Bose S., Chakraborty S., Ghosh B.K. et al. Methane sensitivity of Fe - doped SnO₂ thick films // *Ibid.* -2005. -**105**. -P. 346-350.
5. Papadopoulos C.A., Vlachos D.S., Avaritsiotis J.N. Comparative study of various metal - oxide - based gas - sensor architectures // *Ibid.* -1996. -**32**. -P. 61-69.
6. Sun L., Qiu F., Quan B. Investigation of a new catalytic combustion - type CH₄ gas sensor with low power consumption // *Sens. Actuators B. Chem.* -2000. -**66**. -P. 289-292.
7. Abbaszadeha D., Ghasempoura R., Rahimi F., Irajizad A. Effective factors on methane sensing of tin-oxide activated by palladium in sol-gel process // *Sens. Transducers J.* -2006. -**73**. -P. 819-825.
8. Wagner T., Bauer M., Sauerwald T. et al. X-ray absorption near-edge spectroscopy investigation of the oxidation state of Pd species in nanoporous SnO₂ gas sensors for methane detection // *Thin Solid Films.* -2011. -**520**. -P. 909-912.
9. Geckeler K. E., Rosenberg E. Functional Nanomaterials. -American Scientific Publ., 2006.
10. Burch R., Hayes M.J. C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts // *J. Molecular Catal. A: Chemical.* -1995. -**100**. -P. 13-33.
11. Burch R., Crittle D.J., Hayes M.J. C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts // *Catal. Today.* -1999. -**47**. -P. 229-234.
12. Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different // *Chem. Soc. Rev.* -2006. -**35**. -P. 583-592.
13. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Stabilization of SnO₂ ultrafine particles by additives // *J. Materials Science.* -1992. -**27**. -P. 963-971.
14. Yamazoe N., Shimano K. New perspectives of gas sensor technology // *Sensors and Actuators B.* -2009. -**138**. -P. 100-107.
15. Sokovykh E.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. Influence of temperature conditions of forming nanosized SnO₂-based materials on hydrogen sensor properties // *J. Therm Anal. Calorim.* -2015. -**121**. -P. 1159-1165.
16. Fedorenko G.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. Semiconductor adsorption sensors based on nanosized Pt/SnO₂ materials and their sensitivity to methane // *Russ. J. Phys. Chem.* -2015. -**12**. -P. 2259-2262.
17. Adel A. M., Abou-Youssef H., El-Gendy A.A., Nada A.M. Carboxymethylated cellulose hydrogel; sorption behavior and characterization // *Nature and Science.* -2010. -**8**. -P. 244-256.
18. National Fire Protection Association, Society of Fire Protection Engineers. SFPE handbook of fire protection engineering. -Quincy, Mass.: National Fire Protection Association; Boston, Mass.: Soc.Fire Protection Eng., 1995.
19. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Sokovykh E.V. et al. Study of influence of palladium additives in nanosized tin dioxide on sensitivity of adsorption semiconductor sensors to hydrogen // *Sens. Actuators B. Chem.* -2014. -**196**. -P. 298-305.
20. Cabot A., Arbiol J., Morante J.R. et al. Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors // *Ibid.* -2000. -**70**. -P. 87-100.
21. Kang W.P., Kim C.K. Performance analysis of a new metal-insulator-semiconductor capacitor incorporated with Pt-SnO_x catalytic layers for the detection of O₂ and CO gases // *J. Appl. Phys.* -1994. -**75**. -P. 4237-4242.
22. Chou P., Vannice M.A. Calorimetric heat of adsorption measurements on palladium // *J. Catalysis.* -1987. -**105**. -P. 342-351.
23. Takeguchi T., Takeoh O., Aoyama S. et al. Strong chemical interaction between PdO and SnO₂ and the influence on catalytic combustion of methane // *Appl. Catal. A: General.* -2003. -**252**. -P. 205-214.
24. Persson K., Ersson A., Jansson K. et al. Influence of cometal on bimetallic palladium catalysts for methane combustion // *J. Catal.* -2005. -**231**. P. 139-150.

REFERENCES

1. Chakraborty S., Sen A., Maiti H.S. Selective detection of methane and butane by temperature modulation in iron doped tin oxide sensors. *Sens. Actuators B. Chem.* 2006. **115**: 610.
2. Cirera A., Cabot A., Cornet A., Morante J.R. CO-CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd - cata-

- lysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter. *Sens. Actuators B Chem.* 2001. **78**: 151.
3. Quaranta F., Rella R., Siciliano P., Capone S., Epifani M., Vasanelli L., Licciulli A., Zocco A. A novel gas sensor based on SnO₂/Os thin film for the detection of methane at low temperature. *Sens. Actuators B. Chem.* 1999. **58**: 350.
 4. Bose S., Chakraborty S., Ghosh B.K., Dasc D., Sena A., Maiti H.S. Methane sensitivity of Fe – doped SnO₂ thick films. *Sens. Actuators B. Chem.* 2005. **105**: 346.
 5. Papadopoulos C.A., Vlachos D.S., Avaritsiotis J.N. Comparative study of various metal-oxide – based gas – sensor architectures. *Sens. Actuators B. Chem.* 1996. **32**: 61.
 6. Sun L., Qiu F., Quan B. Investigation of a new catalytic combustion – type CH₄ gas sensor with low power consumption. *Sens. Actuators B. Chem.* 2000. **66**: 289.
 7. Abbaszadeha D., Ghasempoura R., Rahimi F., Irajizad A. Effective factors on methane sensing of tin-oxide activated by palladium in sol-gel process. *Sens. Transducers J.* 2006. **73**: 819.
 8. Wagner T., Bauer M., Sauerwald T., Kohl C.-D., Tiemann M. X-ray absorption near-edge spectroscopy investigation of the oxidation state of Pd species in nanoporous SnO₂ gas sensors for methane detection. *Thin Solid Films.* 2011. **520**: 909.
 9. Geckeler K.E., Rosenberg E. *Functional Nanomaterials*. (American Scientific Publ., 2006).
 10. Burch R., Hayes M.J. C–H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 1995. **100**: 13.
 11. Burch R., Crittle D.J., Hayes M.J. C–H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts. *Catalysis Today.* 1999. **47**: 229.
 12. Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* 2006. **35**: 583.
 13. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Stabilization of SnO₂ ultrafine particles by additives. *Journal of Materials Science.* 1992. **27**: 963.
 14. Yamazoe N., Shimano K. New perspectives of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B Chem.* 2009. **138**: 100.
 15. Sokovykh E.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. Influence of temperature conditions of forming nanosized SnO₂-based materials on hydrogen sensor properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. **121**: 1159.
 16. Fedorenko G.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. Semiconductor adsorption sensors based on nanosized Pt/SnO₂ materials and their sensitivity to methane. *Russ. J. Phys Chem.* 2015. **12**: 2259.
 17. Adel A.M., Abou-Youssef H., El-Gendy A.A., Nada A.M. Carboxymethylated cellulose hydrogel; sorption behavior and characterization. *Nature and Science.* 2010. **8**: 244.
 18. National Fire Protection Association, Society of Fire Protection Engineers. *SFPE handbook of fire protection engineering*. (Quincy, Mass.: National Fire Protection Association, Boston, Mass.: Society of Fire Protection Engineers, 1995).
 19. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Sokovykh E.V., Matushko I.P., Buvailo A.I., Dollahon N. Study of influence of palladium additives in nanosized tin dioxide on sensitivity of adsorption semiconductor sensors to hydrogen. *Sens. Actuators B Chem.* 2014. **196**: 298.
 20. Cabot A., Arbiol J., Morante J.R., Weimar U., Barsan N., Gopel W. Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 2000. **70**: 87.
 21. Kang W.P., Kim C.K. Performance analysis of a new metal-insulator-semiconductor capacitor incorporated with Pt-SnO_x catalytic layers for the detection of O₂ and CO gases. *J. Appl. Phys.* 1994. **75**: 4237.
 22. Chou P., Vannice M. A. Calorimetric heat of adsorption measurements on palladium. *Journal of Catalysis.* 1987. **105**: 342.
 23. Takeguchi T., Takeoh O., Aoyama S., Ueda J., Kikuchi R., Eguchi K. Strong chemical interaction between PdO and SnO₂ and the influence on catalytic combustion of methane. *Applied Catalysis A: General.* 2003. **252**: 205.
 24. Persson K., Ersson A., Jansson K., Iverlund N., Järes S. Influence of cometal on bimetallic palladium catalysts for methane combustion. *Journal of Catalysis.* 2005. **231**: 139.

Надійшла 30.12.2016

УДК 676.03+621.794+544.47

Л.М.Гріщенко^{1*}, А.В.Вакалюк¹, Т.М.Безугла¹, О.А.Беда¹, О.В.Місчанчук², В.Є.Діюк¹**ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА
НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛУ S-ВМІСНИМИ ГРУПАМИ**¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України,

вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

* e-mail: liudmyla-grishchenko@yandex.ru

Проведено модифікування поверхні вуглецевого волокна, виготовленого з поліакрилонітрилу (ПАН), парами сірки в температурному інтервалі 500–800 °С з подальшим окисненням отриманих матеріалів пероксидом водню, в результаті чого одержано зразки вуглецевого волокна, що містять на поверхні S-вмісні кислотні групи. Зразки тестовано в модельній реакції – газофазній дегідратації ізопропілового спирту з утворенням пропілену. Показано, що синтезовані матеріали характеризуються досить високою каталітичною активністю — 100 % перетворення ізопропанолу в пропілен спостерігається при 145–225 °С.

Ключові слова: вуглецеві волокна, модифікування поверхні, сульфогрупи, дегідратація ізопропанолу.

ВСТУП. Багато промислово важливих процесів відбуваються за участю кислот — ізомеризація, гідратація та дегідратація, синтез простих та складних ефірів, полімеризація та ін. Традиційні каталітичні системи, які застосовуються у реакціях кислотно-основного типу, мають ряд недоліків. Використання розчинів мінеральних кислот викликає необхідність нейтралізації реакційної суміші, відмивки продуктів реакції та утилізації стічних вод [1, 2]. Газофазні реакції на твердих оксидних каталізаторах перебігають, як правило, за високих температур, мають невисоку селективність, часто супроводжуються дифузійними ускладненнями та дезактивацією активних центрів каталізатора, внаслідок проходження паралельних процесів і закупорювання пор продуктами карбонізації [3–7]. Основними недоліками сульфатованих оксидів металів є часткове відновлення сульфат-іонів у процесі реакції і, як результат, зниження активності каталізаторів та збільшення внеску паралельних процесів [8]. До недоліків полімерних сульфокатіонітів слід віднести їх невисоку термічну стійкість, дрібно-

порувану структуру та набухання у розчинниках, що негативно позначається на доступності активних центрів та кінетичних характеристиках процесів за їхньою участю [9–11]. Стійкі тверді кислоти, такі як Nafion, мають високу вартість, а їх активність менша, ніж у рідких кислот, що обмежує їх практичне використання. Це обумовлює суттєвий інтерес та актуальність досліджень у напрямку створення ефективних і селективних низькотемпературних гетерогенно-каталітичних систем, зокрема вуглецевих матеріалів, з нанесеними термічно та гідролітично стійкими центрами високої кислотності [12, 13].

Дана робота присвячена функціоналізації вуглецевого волокна (ВВ), одержаного при карбонізації та активації поліакрилонітрилу (ПАН), S-вмісними групами і вивченню фізико-хімічних властивостей отриманих матеріалів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Як вихідний матеріал було використано промислове вуглецеве волокно (ВВ), що отримується з ПАН, з питомою поверхнею 900 м²/г та об'ємом пор 0.19 см³/г. Вихідне ВВ є неокисненим матері-

алом, втрата маси в температурному інтервалі 200–800 °С складає лише 3.8 %.

Функціоналізацію вуглецевого волокна S-вмісними групами проводили, пропускаючи протягом 1 год потік аргону, насиченого парами сірки, через ВВ, нагріте до 400, 500, 600, 700 або 800 °С. Зразки витримували в чистому аргоні ще 1 год для видалення фізично сорбованої сірки, а потім, не від'єднуючи від лінії подачі аргону, охолоджували до кімнатної температури. Отримані зразки окиснювали 30 %-м розчином пероксиду водню за кімнатної температури, відмивали та сушили при 120 °С на повітрі. Вказані температури синтезу використані для позначення синтезованих зразків.

Зразки волокна досліджували з використанням методів термогравіметрії (ТГ) та термопрограмованої десорбції із мас-спектрометричною реєстрацією продуктів (ТПДМС). Температурний інтервал дослідження складав 30–800 °С, швидкість нагріву — 10 °С/хв. Для визначення концентрації кислотних центрів на поверхні зразків попередньо висушену наважку волокна заливали точно визначеним об'ємом 0.1 н. розчину NaOH, витримували 24 год і методом потенціометричного титрування (ПТ) визначали концентрацію NaOH у розчині до і після контакту зі зразком. За різницею концентрацій розраховували кількість всіх кислотних центрів на поверхні.

Реакцію дегідратації ізопропанолу (ДІ) на S-вмісних зразках ВВ вивчали в газофазних умовах у проточній установці в інтервалі температур 30–250 °С в умовах рівномірного нагріву зі швидкістю 5–7 °С/хв. Наважка волокна становила 0.2 г, швидкість потоку аргону, насиченого парами ізопропанолу (концентрація спирту $1.07 \cdot 10^{-3}$ моль/л), складала 45 мл/хв. Окремими дослідженнями було встановлено, що на даних зразках в обраному температурному інтервалі основним продуктом ДІ є пропілен. Концентрацію пропілену визначали ІЧ-спектрометрично на частоті поглинання 3105 см^{-1} . Побічні продукти — діізопропіловий етер, ацетон тощо утворюються в слідових кількостях, що не перевищують 1–2 %. За міру каталітичної активності було обрано температуру 100 %-го перетворення ізопропанолу в пропілен

($t_{100} \%$). Дезактивацію каталізаторів вивчали, аналізуючи зміну $t_{100} \%$ для різних циклів (I, II і III) нагріву зразка в реакційній суміші.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Згідно з отриманими ТГ-даними, для вихідного ВВ і всіх модифікованих зразків можна виділити три інтервали втрати маси (рис. 1). При 30–200 °С

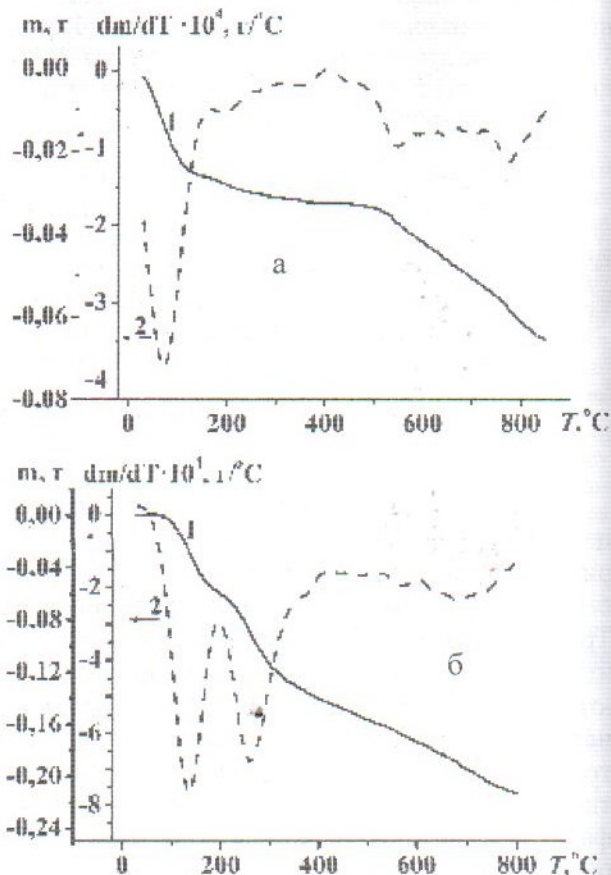


Рис. 1. Температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній формі (2) для ВВ (а) і ВВ/S 500 (б).

спостерігається виділення фізсорбованої води, при 200–400 °С відбувається деструкція поверхневих груп помірної стійкості, а за температур, більших 400 °С, розкладаються найбільш стійкі поверхневі групи [14–16]. Для модифікованих зразків, у порівнянні з вихідним ВВ, істотно (у 2–4.5 рази) збільшується втрата маси (Δm) в усьому дослідженому температурному інтервалі (таблиця), що пояснюється як введенням сірковмісних груп у поверх-

Властивості поверхневого шару та каталітична активність модифікованих ВВ у реакції дегідратації ізопропанолу

Зразок	Δm , г/г	ΔT , °C	$T_{\max 1}$, °C	$T_{\max 2}$, °C	C_A , ммоль/г	$t_{100\%}$, °C		
						I	II	III
	ТГ	ТПДМС			ПТ	ДІ		
ВВ/S400	0.281	95–550	175	280	1.40	175	175	180
ВВ/S500	0.214	80–570	205	300	1.78	145	147	150
ВВ/S600	0.168	75–560	215	295	1.37	175	180	180
ВВ/S700	0.128	125–590	205	300	0.66	200	200	205
ВВ/S800	0.115	95–700	230	330	0.62	220	225	225

невий шар ВВ, так і формуванням кисневмісних груп на стадії окиснення пероксидом. Разом з тим величина Δt суттєво зменшується при збільшенні температури модифікування, що можна пояснити зниженням вмісту прищепленої сірки і зростанням стійкості поверхні в результаті впливу термічної обробки за високих температур.

Методом ТПДМС показано, що основним продуктом розкладання сірковмісних груп для всіх одержаних зразків є SO_2 (m/z 64). Виділення SO_2 (рис. 2) спостерігається в широкому температурному інтервалі $\Delta T = 80–550$ °C, що характерно для деструкції сульфогруп [17]. Розкладання кривої виділення SO_2 за допомогою функцій Гауса дає можливість виділити дві складові з температурами максимумів $T_{\max 1}$ і $T_{\max 2}$ при 200 ± 20 і 300 ± 20 °C відповідно (таблиця). Ці складові відповідають двом формам SO_3H -груп, які відрізняються поверхневим оточенням. Окрім діоксиду сірки, при 150

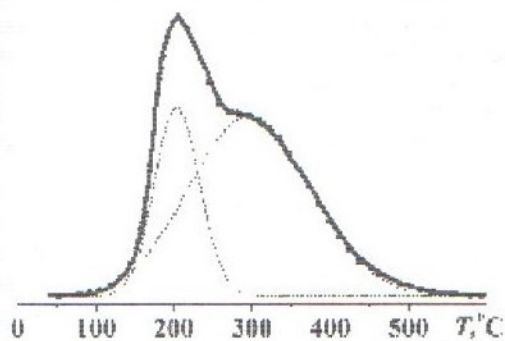


Рис. 2. Типові ТПДМС-профілі m/z 64 для модифікованого волокна (зразок ВВ/S500).

–500 °C відбувається також інтенсивна десорбція діоксиду вуглецю (рис. 3), який утворюється при розкладанні різних кисневмісних груп — карбоксильних, лактонних та ангідридних [14–16]. Отже, значний ефект втрати маси, зафіксований методом ТГ при 200–400 °C, відноситься до розкладання сульфогруп та кисневмісних груп.

У ТПДМС-спектрах модифікованих зразків, порівняно з вихідним ВВ, спостерігається зростання інтенсивності виділення оксидів вуглецю і води (рис. 3), що вказує на збільшення концентра-

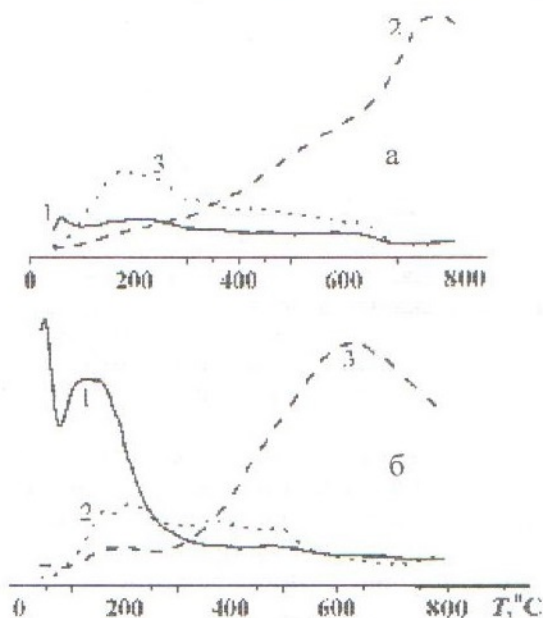


Рис. 3. ТПДМС-профілі m/z 18 (1), 28 (2) і 44 (3) для ВВ (а) і ВВ/S500 (б).

ції кисневмісних груп на поверхні S-вмісних ВВ. У поверхневому шарі всіх досліджених зразків переважають групи, деструкція яких проходить при досить високих (>500 °C) температурах з утворенням CO. Ці групи ідентифіковані як фенольні групи, сформовані в результаті стадії окиснення сірковмісних волокон пероксидом водню [14–16]. Значна десорбція води з поверхні S-вмісних

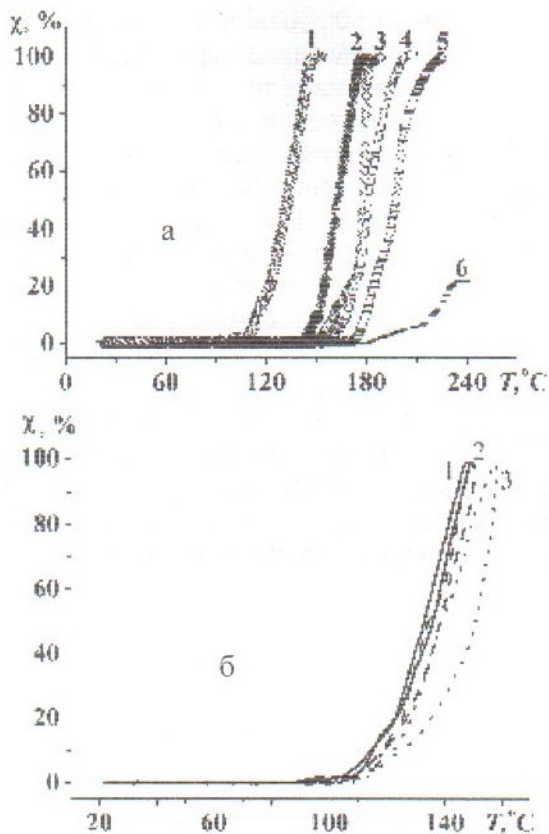


Рис. 4. Температурні залежності ступеня перетворення ізопропанолу в пропілен у присутності модифікованих ВВ: 1 — ВВ/S500, 2 — ВВ/S600, 3 — ВВ/S400, 4 — ВВ/S700, 5 — ВВ/S500, 6 — ВВ (а) та для I, II і III циклів нагріву у присутності ВВ/S500 (б).

зразків у температурному інтервалі до 300 °С свідчить про істотне зростання гідрофільності поверхні волокна після модифікування. Отже, модифікування ВВ приводить до формування термічно стійких сильних кислотних груп (SO_3H), які розкладаються в температурному інтервалі 80–550 °С та різних слабко-кислотних кисневмісних груп, розкладання яких відбувається, переважно, за температур більших за 400 °С. Ці дані узгоджуються з результатами, отриманими при титруванні модифікованих зразків — загальна концентрація кислотних груп (C_A) є значною і становить 0.62–1.78 ммоль/г (таблиця).

Дослідження каталітичної активності S-вмісних ВВ у реакції ДІ показали, що одержані каталізatori мають 100 %-ву селективність за пропіленом. Для всіх модифікованих

ВВ досягається 100 %-ве перетворення ізопропанолу в пропілен (рис. 4, а); $t_{100\%}$ становить 145–225 °С (таблиця). Оскільки вихідне та окиснене ВВ проявляють незначну каталітичну активність у реакції ДІ (вихід пропілену близько 20 % при 230 °С), висока активність одержаних каталізаторів визначається сформованими сульфогрупами. Зростання $t_{100\%}$ для різних (I, II та III) циклів нагріву не перевищує 5 °С, що вказує на значну термічну стійкість і збереження каталітичної активності S-вмісних ВВ при їхньому багаторазовому використанні (таблиця, рис. 4, б). Отримані каталізatori мають вищу активність і стійкість у реакційному середовищі, порівняно з раніше одержаними зразками на основі бромованого волокна [18], що відкриває можливість їхнього використання в низькотемпературних кисло-отно-основних каталітичних процесах дегідратації.

ВИСНОВКИ. При модифікуванні парою сірки, з подальшим окисненням матеріалів пероксидом водню, отримані зразки вуглецевого волокна, що містять на поверхні сульфогрупи. Досліджено термодесорбційні властивості цих зразків. Показано, що дані матеріали характеризуються високою термічною стійкістю і можуть бути використані як ефективні низькотемпературні каталізatori кисло-отно-основних процесів.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦІЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛА S-СОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

Л.М.Грищенко^{1*}, А.В.Вакалюк¹, Т.Н.Безуглая, А.А.Беда, А.В.Мисчанчук², В.Е.Диюк¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ул. Владимирская, 64/13, Київ, 01601, Україна,

² Інститут хімії поверхності імені А.А.Чуйко НАН України, ул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

* e-mail: liudmyla-grishchenko@yandex.ru

Проведено модифікування поверхності углеродного волокна, полученного на основе полиакрилонитрила (ПАН), парами серы в температурном интервале 400–800 °С с последующим окислением полученных материалов пероксидом водорода, в результате чего синтезированы образцы углеродного волокна с поверхностными S-

содержащими кислотными группами. Образцы тестированы в модельной реакции — газофазной дегидратации изопропанола с образованием пропилена. Показано, что модифицированное волокно имеет достаточно высокую каталитическую активность — при использовании всех S-содержащих образцов происходит полное превращение изопропанола в продукты реакции. Температуры полного превращения изопропанола в пропилен составляют 145–225 °C.

К л ю ч е в ы е с л о в а: углеродные волокна, модифицирование поверхности, сульфогруппы, дегидратация изопропанола.

FUNCTIONALIZATION OF CARBON FIBERS BASED ON POLYACRYLONITRILE WITH S-CONTAINING GROUPS

L.M.Grishchenko^{1*}, T.M.Bezugla¹, A.V.Vakaliuk¹, O.A.Byeda¹, A.V.Mischanchuk², V.E.Diyuk¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kiev, 03164, Ukraine

* e-mail: liudmila-grishchenko@yandex.ru

Modification of the carbon fibres obtained from polyacrylonitrile (PAN) with sulfur vapors in the temperature range of 400–800 °C with following oxidation with hydrogen peroxide was carried out. The samples containing sulfogroups on the surface were obtained. The catalytic activity of the obtained fibres in the gas-phase dehydration reaction of isopropanol was investigated. The reaction was processed under regular heating using a fixed continuous flow reactor. The isopropanol undergoes intramolecular dehydration forming propylene. All the obtained catalysts were selective to the olefin. The temperature of complete conversion of the reactant in the reaction products is 145–225 °C. The synthesized catalytic systems are more efficient catalysts for the isopropanol dehydration compared to the previously described catalysts prepared on the basis of brominated fibres.

K e y w o r d s: carbon fibre, surface modification, sulfogroups, dehydration of isopropanol.

ЛІТЕРАТУРА

1. Luan H., Wu Y., Wu W. et al. Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Alkyl Benzene Sulfonic Acid Carbon-Based Acid Catalyst // J. Surface Eng. Materials. -2015. -5. -P. 93–101.

2. Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L., Krylova A.J. Carbon membrane-based catalysts for hydrogenation of CO // Cat. Lett. -1994. -27, № 1. -P. 97–101.
3. Nicholas J.B. Density functional theory studies of zeolite structure acidity and reactivity// Topics Catal. -1997. -4. -P. 157–171.
4. Bulanek R., Wichterlova B., Sobalik Z., Tichy J. Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites: Effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition // Appl. Catal. B. -2001. -31, № 1. -P. 13–25.
5. Dedecek J., Wichterlova B., Kubat P. Siting of the Cu⁺ ions in dehydrated ion exchanged synthetic and natural chabasites: a Cu⁺ photoluminescence study // Microporous and Mesoporous Materials. -1999. -31, № 1–2. -P. 75–87.
6. Dedecek J., Capek L., Kaucky D. et al. Siting and Distribution of the Co Ions in Beta Zeolite: A UV-Vis-NIR and FTIR Study // J. Catal. -2002. -211, № 1. -P. 198–207.
7. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
8. Ivanova A.V., Vasina T.V., Masloboishchikova O.V. et al. Isomerization of n-alkanes on Pt/WO₃-SO₄/ZrO₂ systems // Catal. Today. -2002. -73. -P. 95–103.
9. Полянский Н.Г. Катализ ионитами. -М.: Химия, 1974.
10. Никольский Б.П., Романков П.Г. Иониты в химической технологии. -Л.: Химия, 1982.
11. Васильев А.А. Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот. -Л.: Наука, 1971.
12. Rao B.V.S.K., Chandra Mouli K., Rambabu N. et al. Carbon-based solid acid catalyst from de-oiled canola meal for biodiesel production // Catal.-Commun. -2011. -14, № 1. -P. 20–26.
13. Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordeiro T.J. A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts // Catal. -2010. -271. -P. 33–42.
14. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. Active carbon. -New York: Basel: Marcel Dekker, 1988.
15. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons // Carbon. -1999. -37. -P. 1379–1389.
16. Puri B.R. Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon. -New York: Marcel Dekker, 1970.
17. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M. et al. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration // Catal.-Commun. -2012. -27. -P. 33–37.

18. Grischenko L., Bezugly T., Vakalyuk A. et al. Bulletin of Kyiv National Taras Shevchenko University. Chemistry. -2016. -1, № 52. -P. 58–63.

REFERENCES

1. Luan H., Wu Y., Wu W., Chen Q., Zhang H., Liu K., Qu G., Ding W. Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Alkyl Benzene Sulfonic Acid Carbon-Based Acid Catalyst. *J. Surface Eng. Materials*. 2015. 5: 93.
2. Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L., Krylova A.J. Carbon membrane-based catalysts for hydrogenation of CO. *Cat. Lett.* 1994. 27 (1): 97.
3. Nicholas J.B. Dencity functional theory studies of zeolite structure acidity and reactivity. *Topics Catal.* 1997. 4: 157.
4. Bulanek R., Wichterlova B., Sobalik Z., Tichy J. Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites: Effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition. *Appl. Catal. B.* 2001. 31 (1):13.
5. Dedecek J., Wichterlova B., Kubat P. Siting of the Cu⁺ ions in dehydrated ion exchanged synthetic and natural chabasites: a Cu⁺ photoluminescence study. *Microporous Mesoporous Mater.* 1999. 31 (1-2): 75.
6. Dedecek J., Capek L., Kaucky D., Sobalik Z., Wichterlova B. Siting and Distribution of the Co Ions in Beta Zeolite: A UV-Vis-NIR and FTIR Study. *J. Catal.* 2002. 211 (1): 198.
7. Brek D. *Zeolite molecular sieves*. (Moscow: Mir, 1976). [in Russian].
8. Ivanova A.V., Vasina T.V., Masloboishchikova O.V., Khelkovskaya-Sergeeva E.G., Kustov L.M., Houzvicka J.I. Isomerization of *n*-alkanes on Pt/WO₃-SO₄/ZrO₂ systems. *Catal. Today*. 2002. 73: 95
9. Polyanskii N.G. *Catalysis of ion exchangers*. (Moscow: Chemistry, 1974). [in Russian].
10. Nikolsky B.P., Romankiv P.G. *Ion exchangers in chemical technology*. (Leningrad: Chemistry, 1982). [in Russian].
11. Vasiliev A.A. *Synthesis of polymer insoluble sulfonic*. (Leningrad: Science, 1971). [in Russian].
12. Rao B.V.S.K., Chandra Mouli K., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. Carbon-based solid acid catalyst from de-oiled canola meal for biodiesel production. *Catal.-Commun.* 2011. 14 (1). 20.
13. Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T.J. A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts. *Catal.* 2010. 271: 33.
14. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. *Active carbon*. (New York, Basel: Marcel Dekker, 1988).
15. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999. 37: 1379.
16. Puri B.R. *Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon*. (New York: Marcel Dekker, 1970).
17. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration. *Catal.-Commun.* 2012. 27: 33.
18. Grischenko L., Bezugly T., Vakalyuk A., Diyuk V., Ischenko O., Mischanchuk O. *Bulletin of Kyiv National Taras Shevchenko University. Chemistry*. 2016. 1 (52): 58.

Надійшла 26.12.2016

УДК 541.123.24; 539.266; 53.088; 538.214

О.С.Муратов^{2*}, В.О.Півницька¹, В.П.Казіміров¹, О.С.Роїк¹, Н.В.Головата¹,
В.Е.Сокольський¹, О.М.Мірошников²

МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ КРИВИХ ІНТЕНСИВНОСТІ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ, РОЗСІЯНИХ ПОТРІЙНИМИ РОЗПЛАВАМИ

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13,
Київ, 01601, Україна

² Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68,
Київ, 01601, Україна

* e-mail: ALZR@nuft.edu.ua

Представлено методику розрахунку кривих інтенсивності (КІ) рентгенівських променів, розсіяних потрійними розплавами Al-TM-Si (TM — Fe, Co, Ni) в області складів, багатих алюмінієм, з використанням бази дифракційних даних для відповідних граничних бінарних розплавів. Показано задовільний опис експериментальних даних в області значень вектору розсіювання $Q \geq 2 \text{ \AA}^{-1}$ та суттєве відхилення в області передпіку ($1.0\text{--}2.0 \text{ \AA}^{-1}$), що свідчить про формування середнього порядку на основі потрійних гетероатомних взаємодій та конкуренції між атомами алюмінію та силіцію у формуванні локальної структури атомів перехідного металу.

Ключові слова: рентгенівська дифракція, криві інтенсивності, передпик, структура металічних розплавів, моделювання, методи Коліне, Мугтіану, Колера.

ВСТУП. Дослідження структури розплавів на основі алюмінію привертає все більшу увагу дослідників та матеріалознавців, зважаючи на її значну роль у формуванні властивостей твердих сплавів. Алюмінієві сплави широко використовуються в машинобудівній, авіаційній, суднобудівній промисловості та в побуті завдяки їх малій густині, легкості, корозійній стійкості, простоті обробки та виробництва різних деталей. Оскільки більшість сплавів на основі алюмінію отримують з рідкого стану шляхом лиття, актуальною є проблема дослідження структури розплавів і впливу умов їх охолодження на структуру та властивості одержаних матеріалів.

Переважає більшість дифракційних досліджень стосується бінарних розплавів, що має, безперечно, важливе значення. Разом з тим відомо, що більшість практично важливих матеріалів є багатокомпонентними сплавами, що позитивно впливає на умови їх отримання та

властивості. В зв'язку з цим важливим та актуальним є дослідження впливу природи третього компонента при додаванні до бінарного сплаву на формування структури та властивостей трьохкомпонентного розплаву. Окрім цього, важливим є питання оцінки рівня кореляції між структурою граничних бінарних та потрійних розплавів. Експериментальне дослідження рідкого стану є досить трудомістким, особливо це виявляється у багатокомпонентних системах, де вплив кожного компоненту залежить від його природи та концентрації, в зв'язку з чим для коректного опису структури розплавів треба виконати велику кількість досліджень. Щоб подолати цю проблему, ми запропонували методику розрахунку КІ потрійних розплавів з використанням КІ відповідних граничних бінарних розплавів аналогічно тому, як це робиться при розрахунку термодинамічних властивостей. Існує кілька геометричних моделей для прогнозування термо-

© О.С.Муратов, В.О.Півницька, В.П.Казіміров, О.С.Роїк, Н.В.Головата, В.Е.Сокольський, О.М.Мірошников, 2017

динамічних властивостей потрійних розплавів, серед яких ми використали моделі Колера, Коліне і Муттіану.

Метою даної роботи є розробка та апробація методики розрахунку кривих інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних трьохкомпонентними розплавами Al–TM–Si (TM — Fe, Co, Ni) на основі відповідних експериментальних даних для граничних бінарних розплавів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Зразки сплавів готували з Al марки А999 (чист. 99.999 %), Ni (99.96 %), Co марки КО (99.98 %), Fe карбонільне рафіноване (99.95 %) та Si монокристалічний (99.9999 %) шляхом сплавлення наважок компонентів у дуговій печі КПТМ-2 з безвитратним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Втрата маси зразків після виплавки не перевищувала 0.2 % мас.

Високотемпературний рентгенівський θ - θ дифрактометр, що використовувався в дослідженнях, дозволяє отримувати криві інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних від поверхні рідкого зразка, при температурах до 1500 °С як у вакуумі, так і в захисній атмосфері інертного газу в інтервалі кутів розсіювання 4–92° з використанням монохроматизованого MoK_α -випромінювання. Рентгенодифракційний експеримент проводиться в автоматизованому режимі із застосуванням спеціальних функціональних блоків, що з'єднані з ПЕОМ комплектом програм XRaySoft. Подальша обробка експериментальних даних детально описана у роботі [1].

Програма для розрахунку кривих інтенсивності розроблена на мові програмування Free Pascal [2] з використанням оболонки Lazarus [3].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Порівняння експериментальних даних для бінарних та потрійних розплавів виявило суттєву подібність між кривими інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних розплавами Al–(TM)–Si та Al–TM (TM — Co, Ni) в області складів, багатих Al [1, 4]. Разом з тим збільшення вмісту силіцію приводить до повільного, але помітного зсуву положення та зменшення висоти першого максимуму структурного фактора (СФ)

потрійних розплавів, що обумовлено зростаючим впливом міжатомних взаємодій у граничних розплавах TM–Si. У зв'язку з цим можна припустити, що структура потрійних розплавів у дослідженій області складів значною мірою визначається характером міжатомних взаємодій у граничних бінарних розплавах. Тобто в потрійному розплаві містяться структурні мотиви (мікроугруповання) бінарних розплавів, які суттєво впливають на формування його структури. Якщо це дійсно має місце, то будь-яку властивість потрійної системи можна представити суперпозицією властивостей відповідних граничних бінарних розплавів. У термодинаміці для розрахунку ентальпії та вільної енергії Гіббса змішування потрійних систем існує широкий спектр методик та прийомів, що використовують експериментальні дані для граничних бінарних розплавів. Серед них можна згадати моделі ідеального та асоційованого розчину, симетричні та асиметричні геометричні методи тощо [5]. До переваг геометричних методів слід віднести універсальність та простоту використання, що, тим не менше, дозволяє отримувати результати, які узгоджуються з експериментальними в межах похибки. Геометричні методи поділяються на симетричні та несиметричні, причому в першому випадку, на відміну від другого, розрахований результат залишається незмінним при взаємній перестановці компонентів та відповідних бінарних розплавів. У даній роботі для апробації методики були використані лише симетричні геометричні моделі Колера, Коліне та Муттіану [5]. Якщо записати склад потрійної системи у вигляді $A_xB_yC_z$, де x, y, z — частки компонентів A, B, C відповідно, причому $x+y+z=1$, то значення ентальпії змішування (ΔH^0) за методом Колера розраховуються за рівнянням:

$$\Delta H^0 = (x+y)^2 \Delta H^0_{AB} + (x+z)^2 \Delta H^0_{AC} + (y+z)^2 \Delta H^0_{BC}, \quad (1)$$

де ΔH^0_{AB} , ΔH^0_{AC} та ΔH^0_{BC} — ентальпії змішування для граничних бінарних систем AB, AC та BC відповідно.

Результати розрахунків за рівнянням (1) для розплавів Al–Ni–Si наведені на рис. 1.

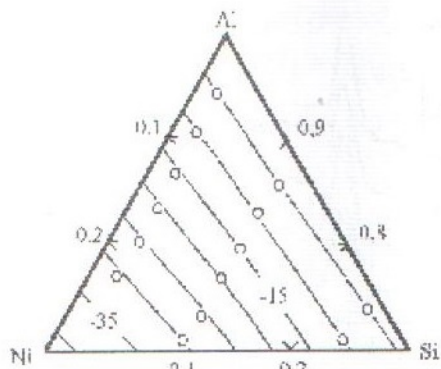


Рис. 1. Експериментальні (°°°) та розраховані (—) значення ентальпії змішування для розплавів Al-Ni-Si в області складів, багатих алюмінієм.

Проте безпосередня заміна величини ентальпії змішування на функцію інтенсивності розсіювання рентгенівських променів дає занижені значення, які, однак, корелюють з експериментальними даними для потрійних розплавів. На нашу думку, такий ефект виникає через ненормованість вагових множників $((x+y)^2 + (x+z)^2 + (y+z)^2 \neq 1)$ у рівнянні (1), що приводить до помітного відхилення модельних кривих від експериментальних. У зв'язку з цим запишемо рівняння для розрахунку кривої інтенсивності потрійного розплаву у вигляді:

$$I(Q) = aI_{AB}(Q) + bI_{AC}(Q) + cI_{BC}(Q), \quad (2)$$

де a, b, c — певні коефіцієнти, для яких виконується умова нормування $a + b + c = 1$, а сума мольна частка кожного елементу відповідає його мольній частці у вихідній потрійній системі, тобто

$$\begin{cases} \alpha\phi_{AB}(A) + \beta\phi_{AC}(A) = x \\ \alpha\phi_{AB}(B) + c\phi_{BC}(B) = y \\ \beta\phi_{AC}(C) + c\phi_{BC}(C) = z, \end{cases} \quad (3)$$

де $\phi_{ij}(i)$ або $\phi_{ij}(j)$ — мольна частка i -го або j -го компоненту у складі ij -ї бінарної системи. Величини цих часток відрізняються в залежності від використаного методу.

Метод Колера для розрахунку термодинамічних властивостей використовує відповідні значення для трьох граничних бінарних розплавів. Склади цих розплавів знаходяться на перетині сторони концентраційного трику-

тника та променя, що виходить з протилежної вершини та проходить через фігуративну точку, яка відповідає складу вихідної потрійної системи (рис. 2). Склади бінарних розплавів і ϕ_{ij} також наведені на рис. 2.

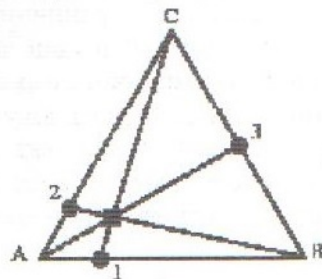


Рис. 2. Вибір граничних бінарних складів за методом Колера: 1 — $A_{x/(x+y)}B_{y/(x+y)}$; 2 — $A_{x/(x+z)}C_{z/(x+z)}$; 3 — $B_{y/(y+z)}C_{z/(y+z)}$.

Підставивши ϕ_{ij} в рівняння (3), отримаємо:

$$\begin{cases} a \frac{x}{x+y} + b \frac{x}{x+z} = x \\ a \frac{y}{x+y} + c \frac{y}{y+z} = y \\ b \frac{z}{x+z} + c \frac{z}{y+z} = z \end{cases} \quad (4)$$

Розв'язок отриманої системи рівнянь дає аналітичні значення для коефіцієнтів: $a = 0.5(x+y)$, $b = 0.5(x+z)$, $c = 0.5(y+z)$, підстановка яких в рівняння (2) визначає формулу для розрахунку КІ потрійних розплавів з використанням відповідних кривих для граничних бінарних розплавів за методом Колера.

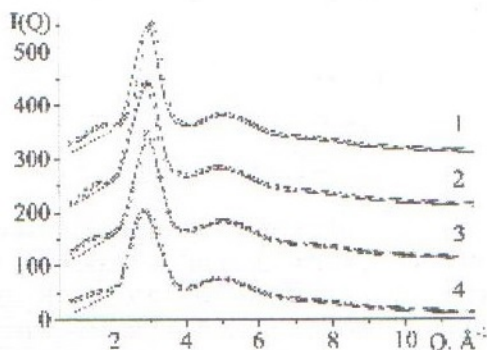


Рис. 3. Експериментальні (°°°) та модельні (—) криві інтенсивності для розплавів Al-Ni-Si, розраховані за методом Колера: 1 — $Al_{83}Ni_{14}Si_4$; 2 — $Al_{75}Ni_{14}Si_{11}$; 3 — $Al_{72}Ni_{14}Si_{14}$; 4 — $Al_{70}Ni_{10}Si_{20}$.

Розраховані криві для досліджених розплавів системи Al–Ni–Si у порівнянні з експериментальними представлені на рис. 3.

Метод Мугтіану при розрахунку термодинамічних властивостей також використовує відповідні значення для 3 граничних бінарних розплавів. Склади цих розплавів знаходяться в точці перетину відповідної сторони концентраційного трикутника з перпендикуляром, опущеним з фігуративної точки, яка відповідає складу вихідної потрійної системи; склади граничних бінарних розплавів і ϕ_{ij} наведені на рис. 4.

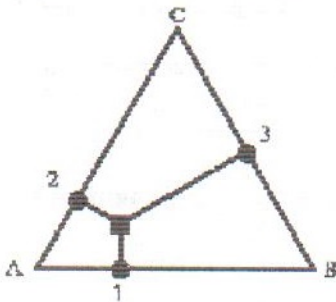


Рис. 4. Вибір складів граничних бінарних розплавів за методом Мугтіану: 1 – $A_{(1+x-y)/2}B_{(1+y-x)/2}$; 2 – $A_{(1+x-z)/2(1+z)/2}$; 3 – $B_{(1+y-z)/2}C_{(1+z-y)/2}$.

Підставляючи вирази для ϕ_{ij} у рівняння (3), отримуємо:

$$\begin{cases} a \frac{1+x-y}{2} + b \frac{1+x+z}{2} = x \\ a \frac{1+y-x}{2} + c \frac{1+y-z}{2} = y \\ b \frac{1+z-x}{2} + c \frac{1+z-y}{2} = z \end{cases} \quad (5)$$

або

$$\begin{cases} a(1+x-y) + b(1+x-z) = 2x \\ a(1+y-x) + c(1+y-z) = 2y \\ b(1+z-x) + c(1+z-y) = 2z \end{cases} \quad (6)$$

Аналітичний розв'язок отриманої системи рівнянь є досить складним, через що вона розв'язувалася чисельно за методом Крамера [6]. Підставляючи значення коефіцієнтів в рівняння (2), отримуємо формулу для розрахунку кривих інтенсивностей потрійних розплавів з використанням експериментальних даних для граничних бінарних розплавів за ме-

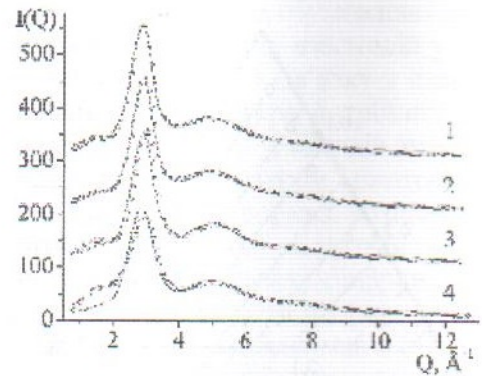


Рис. 5. Експериментальні (---) та модельні (—) криві інтенсивності для розплавів системи Al–Co–Si, розраховані за методом Мугтіану: 1 – $Al_{82}Co_{14}Si_4$; 2 – $Al_{76}Co_{14}Si_{10}$; 3 – $Al_{74}Co_{14}Si_{12}$; 4 – $Al_{70}Co_{10}Si_{20}$.

тодом Мугтіану (приклад розрахунку КІ для розплавів Al–Co–Si представлений на рис. 5).

На противагу двом попереднім, метод Коліне для розрахунку термодинамічних властивостей потрійних розплавів використовує відповідні значення для шести граничних бінарних розплавів. Склади бінарних розплавів знаходяться на перетині сторін концентраційного трикутника з лініями перерізу, які паралельні відповідним сторонам трикутника та проходять через фігуративну точку, що визначає склад потрійного розплаву; отримані таким чином склади граничних розплавів наведені на рис. 6.

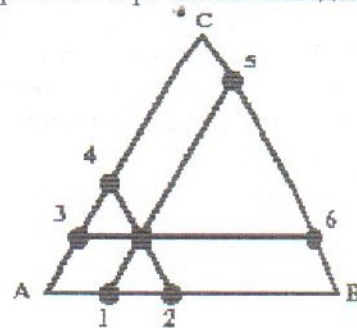


Рис. 6. Вибір складів граничних бінарних розплавів за методом Коліне: 1 – A_xB_{1-x} ; 2 – $A_{1-y}B_y$; 3 – A_xC_{1-x} ; 4 – $A_{1-z}C_z$; 5 – B_yC_{1-y} ; 6 – $B_{1-z}C_z$.

Оскільки в методі Коліне для опису властивостей потрійного розплаву використовуються шість складів бінарних розплавів, то рівняння (2) запишеться в наступному вигляді:

$$I(Q) = aI_{AB}(Q) + bI_{BA}(Q) + cI_{AC}(Q) + dI_{CA}(Q) + eI_{BC}(Q) + fI_{CB}(Q). \quad (7)$$

Аналогічно до рівняння (3) підставимо вирази для ϕ_{ij} і отримаємо:

$$\begin{cases} ax + b(1-y) + cx + d(1-z) = x \\ a(1-x) + by + ey + f(1-z) = y \\ c(1-x) + dz + e(1-y) + fz = z. \end{cases} \quad (8)$$

Отримана система трьох рівнянь містить шість невідомих, а, отже, не має однозначного розв'язку, що обумовило необхідність введення трьох додаткових умов: $a = b$, $c = d$, $e = f$; тоді її можна записати так:

$$\begin{cases} ax + a(1-y) + cx + c(1-z) = x \\ a(1-x) + ay + ey + e(1-z) = y \\ c(1-x) + cz + e(1-y) + ez = z. \end{cases} \quad (9)$$

Система містить три невідомих і може бути розв'язана стандартними методами. Рівняння для розрахунку КІ в цьому випадку має вигляд:

$$I(Q) = a(I_{AB}(Q) + I_{BA}(Q)) + c(I_{AC}(Q) + I_{CA}(Q)) + e(I_{BC}(Q) + I_{CB}(Q)). \quad (10)$$

Розраховані за методом Коліне (рівняння 10) криві інтенсивності розсіювання для розплавів Al-Fe-Si в порівнянні з експериментальними даними представлені на рис. 7.

Виходячи із отриманих результатів, можна констатувати, що апробовані методи розрахунку кривих інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних дослідженими потрійними розплавами, задовільно описують загальну форму та кутову залежність експериментальних кривих. Помітні відмінності виявляються в області передпіку, існування якого ідентифікує середній порядок у розплавах та зв'язано з інтенсивністю взаємодії різносортих атомів, пріоритетність в якій, в дослідженій області складів, належить парним взаємодіям Al-TM. Додавання силіцію певним чином впливає на інтенсивність зазначених взаємодій, що приводить до більш високого рівня структурної організації на середніх масштабах у потрійних розплавах Al-TM-Si. Окрім цього, не відтво-

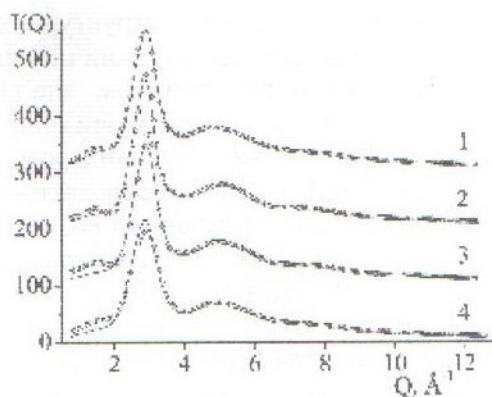


Рис. 7. Експериментальні (---) та модельні (—) криві інтенсивності розсіювання для розплавів системи Al-Fe-Si, розраховані за методом Коліне: 1 — $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{14}\text{Si}_6$; 2 — $\text{Al}_{76}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{10}$; 3 — $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{14}\text{Si}_{16}$; 4 — $\text{Al}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{20}$.

рюються і особливості форми висококутової гілки другого максимуму кривих для розплавів Al-Fe-Si, обумовленої рівнем структурної організації політетраедричних кластерів, що також може трансформуватися при додаванні Si до розплавів Al-Fe. Тобто, очевидним є вплив третього компонента на формування структури потрійних розплавів. У зв'язку з цим потрібно мати на увазі, що розглянуті методи використовують адитивне наближення парних взаємодій, які реалізуються в граничних бінарних розплавах і не враховують впливу третього компонента на трансформацію цих "ідеалізованих" взаємодій у потрійних розплавах. Разом з тим важливість таких нульових моделей полягає в тому, що відхилення розрахованих та експериментальних даних вказують на можливі фізичні причини цих відхилень та визначають напрямки їх усунення.

ВИСНОВКИ. Таким чином, в переважній більшості випадків має місце суттєве відхилення моделі від експерименту в області передпіку ($1.0\text{--}2.0 \text{ \AA}^{-1}$) (рис. 3, 5, 7), що можна пояснити конкуренцією між атомами алюмінію та кремнію при формуванні локальної структури атомів перехідних металів, що відсутня у граничних бінарних розплавах. Як видно, перевагу тут можна віддати методу Колера. У випадку деяких складів відхилення між експериментальними та модельними кривими, розрахованими методом Колера, досить значні, що

може свідчити про утворення структурних елементів, які не підпадають під граничні склади, що визначаються за цим методом, але враховують інші методи, використовуючи інші алгоритми вибору граничних бінарних розплавів. Для розплаву $\text{Al}_{74}\text{Co}_{14}\text{Si}_{12}$ спостерігається суттєве відхилення всіх моделей від експерименту, що може бути пов'язано із завищеним впливом структурних мотивів CoSi на структуру потрійних розплавів, що не враховується жодною із моделей, але існування якої підтверджується утворенням інтерметаліду CoSi при швидкому загартуванні цього розплаву [4]. З іншого боку, метод Коліне також непогано описує більшість експериментальних КІ для потрійних розплавів, оскільки при цьому використовується більше даних щодо граничних бінарних розплавів, окрім області з малим вмістом силіцію. Причина цього полягає у врахуванні методом Коліне складів TM-Si , збагачених силіцієм, що, як правило, несуть структурні мотиви рідкого кремнію, утворення яких у розглянутих потрійних розплавах виглядає сумнівним.

У цілому ж можна вважати, що за межами передпіку досягається задовільний опис кривих СФ, однак область передпіку практично не описується. Можливою причиною тут може бути ефект потрійних взаємодій, оскільки в області передпіку знаходяться дифракційні піки потрійних сполук [7], а також конкуренція між атомами алюмінію та силіцію при формуванні локальної структури атомів перехідних металів. Дійсно, задовільний опис кривих розсіювання, включаючи область передпіку, отримано для розплавів $\text{Al}_{82}\text{Co}_{14}\text{Si}_4$ та $\text{Al}_{76}\text{Co}_{14}\text{Si}_{10}$ (рис. 5), оскільки в цій системі відсутні потрійні сполуки при великому вмісті алюмінію та відносно малий вміст силіцію. Із збільшенням вмісту силіцію опис помітно погіршується (рис. 5), як результат зростаючого впливу зазначеної конкуренції між атомами алюмінію та силіцію. Експериментальним підтвердженням цього ефекту є те, що в усіх досліджених розплавах висота передпіку помітно більша, ніж на розрахованих кривих.

Отже, запропонований підхід може використовуватися як нульова модель (так само як,

наприклад, модель ідеального газу) для емпіричного розрахунку кривих інтенсивності розсіювання рентгенівських променів потрійними розплавами, в яку потім, у залежності від отриманого результату, можна вводити додаткові складові, що ідентифікують внески від потрійних взаємодій, не враховані в вихідній моделі.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА КРИВЫХ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ, РАССЕЯННЫХ ТРОЙНЫМИ РАСПЛАВАМИ

А.С.Муратов^{2*}, В.О.Пивницкая¹, В.П.Казимиров¹, А.С.Роик¹, Н.В.Головатая¹, В.Э.Сокольский¹, О.Н.Мирошников²

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

² Национальный университет пищевых технологий, ул. Владимирская, 68, Киев, 01601, Украина

* e-mail: ALZR@nuft.edu.ua

Представлена методика расчета кривых интенсивности (КИ) рентгеновских лучей, рассеянных тройными расплавами Al-TM-Si ($\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) в области составов, богатых алюминием, с использованием базы дифракционных данных для соответствующих предельных бинарных расплавов. Показано удовлетворительное описание экспериментальных данных в области значений вектора рассеяния $Q \geq 2 \text{ \AA}^{-1}$ и существенное отклонение в области передпика ($1.0\text{--}2.0 \text{ \AA}^{-1}$), что свидетельствует о формировании среднего порядка на основе тройных гетероатомных взаимодействий и конкуренции между атомами алюминия и кремния в формировании локальной структуры атомов переходного металла.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, кривые интенсивности, предпик, структура металлических расплавов, моделирование, методы Коліне, Мугтиану, Колера.

THE METHODOLOGY OF CALCULATION OF X-RAY SCATTERING INTENSITY CURVE FOR TERNARY MELTS

A.S.Muratov², V.O.Pivnitska¹, V.P.Kazimirov¹, O.S.Roik¹, N.V.Golovataya¹, V.E.Sokolskii¹, O.N.Miroshnikov²

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv,

64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine,
² National University of Food Technologies,
 68 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
 * e-mail: ALZR@nuft.edu.ua

The method of calculation of the X-ray scattering intensity curve of Al-TM-Si (TM=Fe, Co, Ni) melts in Al-rich composition range using diffraction data of corresponding boundary binary melts was presented. It was shown that calculated and experimental diffraction data coincide satisfactory in the area of scattering vector values $Q \geq 2 \text{ \AA}^{-1}$ and are very different in the prepeak area ($1.0\text{--}2.0 \text{ \AA}^{-1}$). This indicates that the formation of medium range order in ternary melts is based on the triple heteroatomic interactions and competition between Al and Si in the formation of the local atomic structure of the TM atoms.

К е у в о р д с: x-ray diffraction, intensity curve, prepeak, structure of liquid alloys, simulation, Colinet, Muhhianu, Kohler methods.

ЛІТЕРАТУРА

1. Muratov O. S., Roik O.S., Kazimirov V.P. et al. X-ray diffraction studies of the Ni-Si and Al-Ni-Si melts // *J. Mol. Liq.* -2014. -**200**. -P. 213-222.
2. Free Pascal – Advanced open source Pascal compiler for Pascal and Object Pascal – Home Page. <http://freepascal.org/>
3. “Lazarus Homepage”. <http://www.lazarus-ide.org/>
4. Muratov O.S., Roik O.S., Kazimirov V.P. et al. X-ray diffraction studies of the liquid and melt-spun Al-

Co-Si alloys // *J. Non-Cryst. Solids.* -2014. -**401**. -P. 44-49.

5. Ansara I. Comparison of methods for thermodynamic calculation of phase diagrams // *Int. Mater. Rev.* -1979. -**24**. -P. 20-53.
6. Ильїн В.О., Позняк Є.Г. Лінійна алгебра. -М.: Наука, 1999.
7. Griger A., Stefaniay V. Equilibrium and non-equilibrium intermetallic phases in Al-Fe and Al-Fe-Si Alloys // *J. Materials Sci.* -1996. -**31**. -P. 6645-6652.

REFERENCES

1. Muratov O. S., Roik O.S., Kazimirov V.P., Golovayeva N.V., Nosenko V.K., Zelinskaya G.M., Mika T.M., Sokol'skii V.E. X-ray diffraction studies of the Ni-Si and Al-Ni-Si melts. *J. Mol. Liq.* 2014. **200**: 213.
2. Free Pascal – Advanced open source Pascal compiler for Pascal and Object Pascal – Home Page. <http://freepascal.org/>
3. “Lazarus Homepage”. <http://www.lazarus-ide.org/>
4. Muratov O.S., Roik O.S., Kazimirov V.P., Nosenko V.K., Zelinskaya G.M. X-ray diffraction studies of the liquid and melt-spun Al-Co-Si alloys. *J. Non-Cryst. Solids.* 2014. **401**: 44.
5. Ansara I. Comparison of methods for thermodynamic calculation of phase diagrams. *Int. Mater. Rev.* 1979. **24**: 20.
6. Ил'ин В.А., Позняк Е.Н. *Linear algebra*. (Moscow: Nauka, 1999). [in Russian].
7. Griger A., Stefaniay V. Equilibrium and non-equilibrium intermetallic phases in Al-Fe and Al-Fe-Si Alloys. *J. Materials Sci.* 1996. **31**: 6645.

Надійшла 28.12.2016

УДК 544.47:544.344+546.72+546.74+546.264-31

О.В.Іщенко¹, Р.С.Мешкініфар¹, О.А.Бєда¹, А.Г.Дяченко^{1*}, Т.М.Захарова¹, М.М.Філоненко²Ni-Fe-КАТАЛІТИЧНІ СИСТЕМИ У РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO₂¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна² Національний педагогічний університет ім. М.П.Драгоманова,
вул. Пирогова, 9, Київ, 01601, Україна* e-mail: dyachenko-alla@yandex.ru

Проведено дослідження ефективності Ni-Fe-каталізаторів у реакції метанування CO₂. Показано, що найактивніші зразки знаходяться у діапазоні високих концентрацій Ni, при яких в умовах перебігу реакції зберігається структура твердого розчину γ -FeNi₃. У результаті аналізу стану поверхні методом ТПД МС активного та неактивного зразків встановлено, що на Ni-Fe-каталізаторах процес метанування відбувається за механізмом із прямим гідрогенуванням CO₂ у метан.

Ключові слова: гетерогенний каталіз, метанування CO₂, термодесорбція, залізо, нікель.

ВСТУП. Як відомо, вуглекислий газ, окрім шкоди, якої він завдає довкіллю своїм парниковим впливом на клімат, може слугувати сировиною для отримання метану, спиртів та інших органічних сполук [1–3]. Метан і водень можуть стати тими енергетичними замінниками багатьох видів пального, яке традиційно використовується в системах енергетики. Важливим джерелом для одержання зрідженого синтез-газу може бути процес метанування CO₂ (реакція Сабатьє). Її цінність полягає в тому, що запропоновані процеси проходять при низькотемпературному циклі і не вимагають додаткових витрат енергії.

На перший погляд може видатися, що реакція метанування є простою, але насправді детальний механізм її досі не встановлений. Існує декілька точок зору щодо природи проміжних сполук, задіяних у лімітуючій стадії та у процесі утворення метану [1, 3]. Ці підходи потрібно враховувати при підборі потенційно ефективних комбінацій активної фази, промотора та носія, значна кількість яких залишається невивченою. Для реакції Сабатьє була відмічена висока ефективність каталітичних систем, що містять комбінації металів VIII групи, а саме Ni та Fe [4–7].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі досліджувалися каталітичні властивості Ni-Fe-системи в інтервалі концентрацій 100–65 % мас. Ni та 0–35 % мас. Fe відповідно.

Синтез каталізаторів проводили шляхом сумісного осадження заданого співвідношення нітратів металів амоніаком. Для цього розраховану кількість металів у необхідному співвідношенні розчиняли у концентрованій нітратній кислоті при нагріванні та перемішуванні, після чого охолоджували до кімнатної температури і осаджували розчином NH₄OH. Для одержання твердого залишку зразки сушили спочатку при температурі 110 °C протягом 4 год, а потім 5 год при 300 °C. Наступними етапами синтезу було відновлення отриманих оксидів до металевого стану газовою сумішшю (50 % об. H₂ – 50 % об. He) за атмосферного тиску протягом 1 год при 300 °C з подальшим припрацюванням у реакційній суміші.

Каталітичну активність вимірювали у проточному реакторі шляхом хроматографічного аналізу реакційної суміші газів, що складається із 2 % об. CO₂, 55 % об. H₂ та 43 % об. He за допомогою хроматографа Shimadzu GC-2014. Швидкість загального потоку становила

0.1 л/хв, наважка зразка — 1 г.

Одразу після проведення каталітичного експерименту і охолодження у реакційній суміші до кімнатної температури зразки максимально швидко переносили до кварцевої ювети для збереження стану поверхні каталізатора, після чого реєстрували термодесорбційні профілі. Швидкість нагрівання зразка становила 14 °C/хв. Для реєстрації мас-спектрів частинок, що десорбуються з поверхні каталізаторів, використовували однополярний квадрупольний мас-спектрометр MX7304A.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили за допомогою дифрактометра MiniFlex 600 (Rigaku, Японія) з використанням CuK_α-випромінювання ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Рентгенівська трубка працювала в режимі: напруга — 40 кВ, струм — 15 мА. Швидкість сканування 1–4°/хв, а діапазон кутів сканування 2θ — від 10 до 100°. Фазовий склад інтерпретували з використанням аналітичного програмного забезпечення PDXL-2. Розміри кристалітів визначали за формулою Селякова–Шеррера по ширині рефлексу на половині його висоти [8].

Дослідження каталітичної активності даної серії зразків свідчать, що майже всі, за виключенням одного, Ni-Fe-зразки з вмістом Ni від 65 до 100 % мас. виявляють активність у реакції метанування, починаючи з діапазону температур 220–300 °C, та досягають максимальної конверсії CO₂ у CH₄ за температур 300–450 °C [9]. Для порівняння активності одержаних зразків було побудовано залежність конверсії CO₂ на метан при заданих температурах від складу активної фази зразка (рис. 1). Найбільш активними виявилися зразки, що знаходились в концентраційних інтервалах 60–70 % мас. Ni та 80–100 % мас. Ni, що узгоджується з літературними даними [9], оскільки в області 72–77 % мас. Ni спостерігається утворення інтерметаліда FeNi₃ при 493 °C.

Співставлення каталітичної активності досліджуваних зразків та фазової діаграми Fe–Ni [10] показує, що найактивніші зразки знаходяться у діапазоні найбільших концентрацій Ni, за яких, в умовах перебігу реакції метанування, зберігається структура твердого розчину γ -FeNi₃.

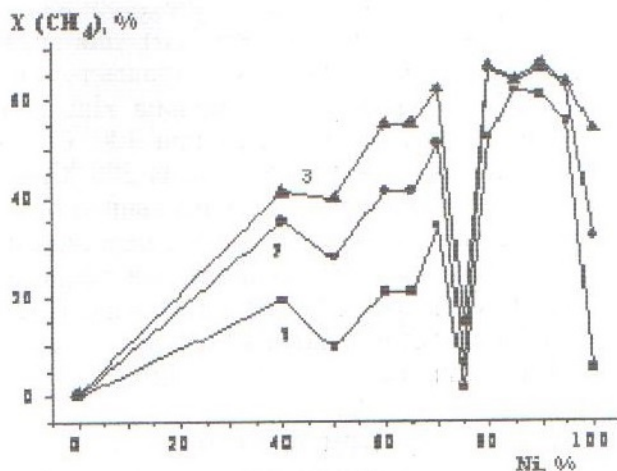


Рис. 1. Залежність виходу CH₄ від Ni, % мас. при різних температурах: 1 — 250; 2 — 300; 3 — 350 °C.

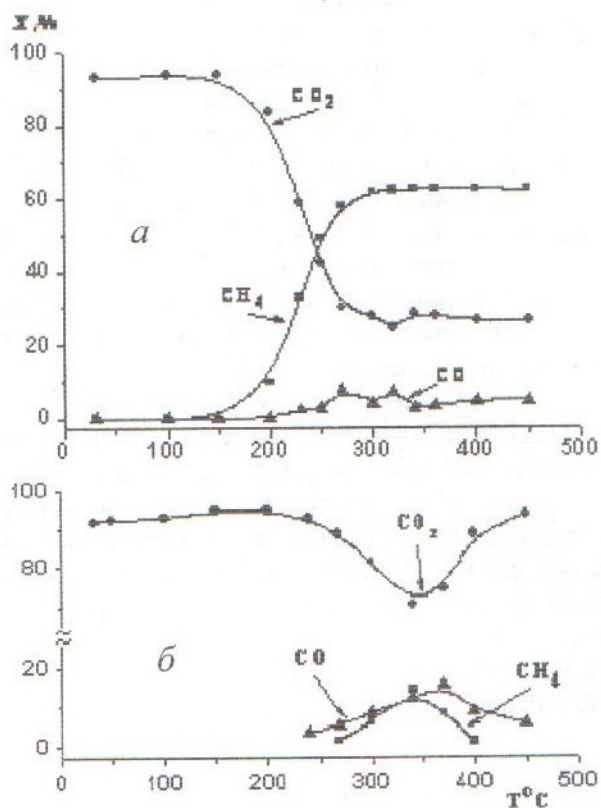


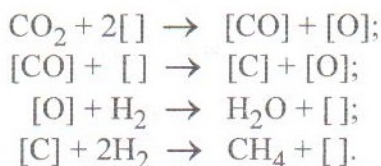
Рис. 2. Залежність кількості CO, CH₄ та CO₂ від температури експерименту для зразків: Ni₈₀Fe₂₀ (а), Ni₇₅Fe₂₅ (б).

На рис. 2 наведено залежності кількості CO, CH₄ та CO₂ від температури експеримен-

ту для зразків $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$. Як видно з представлених даних (рис. 2, а), для зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ перетворення CO_2 починається після 150°C , причому максимальна кількість CH_4 (60 %) утворюється вже при 300°C . Кількість CO , що утворюється після 200°C , залишається незначною та не перевищує 7 %. Для неактивного зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ перетворення починаються при більш високій температурі (250°C), а продукти реакції, основний (CH_4) та побічний (CO), утворюються приблизно в однакових кількостях (до 8 %) в інтервалі температур $350\text{--}370^\circ\text{C}$.

Для методу термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються, були обрані зразки з найвищою ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) та найнижчою ($\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$) каталітичною активністю. На рис. 3 показано ТД-профілі CO ($m/z = 28$), CO_2 ($m/z = 44$) та H_2O ($m/z = 18$) з поверхні цих зразків. Як видно з рисунку, для активного зразка (а) ТД-профілі CO і CO_2 мають наступні значення температур максимумів десорбції (T_m): $100, 150, 300^\circ\text{C}$. Для неактивного зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ (б) спостерігаємо на ТД-профілях CO і CO_2 тільки по одному максимуму із $T_m = 300^\circ\text{C}$. Максимуми на ТД-спектрах води для обох зразків мають місце при 100 та 200°C . Вода інтенсивно десорбується до 300°C .

З літературних даних [1, 4] відомо, що у процесі перебігу реакції метанування на поверхні каталізаторів адсорбується молекула CO_2 . Ця адсорбція може відбуватися на різних активних центрах з різною енергією активації, що може мати вплив на механізм перебігу реакції та склад реакційної суміші. Можна припустити, що після адсорбції на поверхні каталізатора молекула CO_2 реагує з H_2 за наступним механізмом [1, 4]:



ТД-аналіз поверхні досліджуваних зразків $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ вказує на можливість проходження реакції за наведеним вище меха-

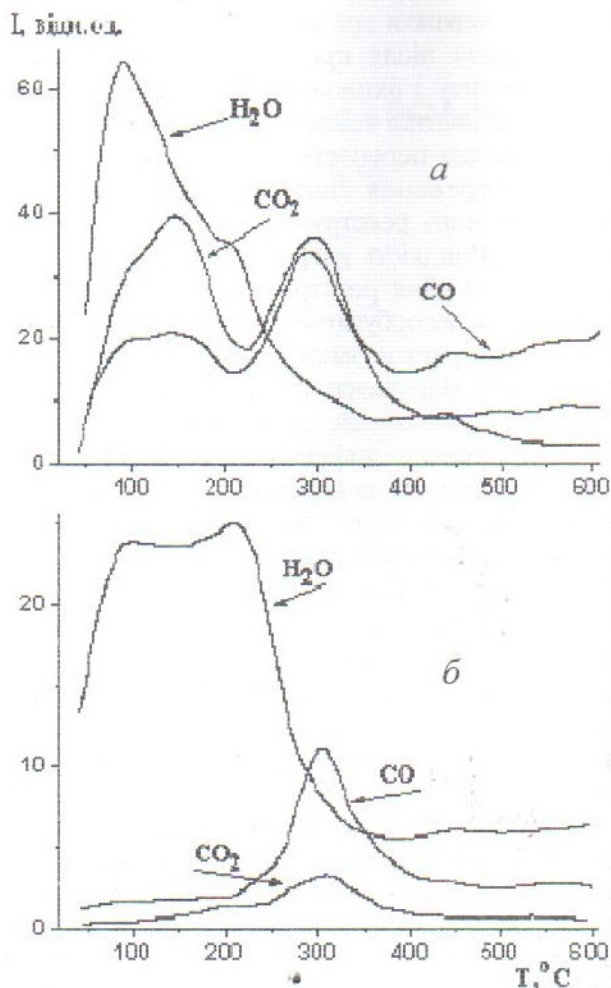


Рис. 3. ТД-спектри CO , CO_2 та H_2O ($m/z = 28, 44, 18$ відповідно) з поверхні зразків: $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (а) та $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ (б).

нізмом з утворенням адсорбованих на активних центрах атомів вуглецю та кисню. На рис. 3, а, б видно, що десорбційні піки CO та CO_2 мають симетричний вигляд, а це означає, що їх десорбція з поверхні каталізаторів відбувається за другим порядком [11]. Тобто на поверхні знаходяться в адсорбованому стані атоми C та O , які рекомбінують у CO та CO_2 при десорбції з поверхні. Відомо, що нікель адсорбує водень з малою енергією активації у великих кількостях [12, 13]. Тому взаємодія адсорбованих атомів вуглецю та водню повинна перебігати швидко. Оскільки на ТД-спектрах не зафіксована жодна з можливих проміжних сполук ($\text{CHO}^\bullet$, $\text{CH}_2\text{O}^\bullet$, $\text{CH}^\bullet$, $\text{CH}_2^\bullet$, $\text{CH}_3^\bullet$), мож-

Структурні характеристики активного (Ni₈₀Fe₂₀) та неактивного (Ni₇₅Fe₂₅) зразків

Параметри	Ni ₈₀ Fe ₂₀		Ni ₇₅ Fe ₂₅	
	Оксидна форма	Відновлена	Оксидна форма	Відновлена
Елементарна комірка, нм	0.418(9)	0.354(9)	0.418(2)	0.356(5)
Розмір кристалітів, нм	4–5	10–14	4–6	22–26

на припустити, що на Ni-Fe-каталізаторах процес метанування відбувається за механізмом із прямим гідрогенуванням CO₂ у метан. Тобто, CO₂ хемосорбується на активному центрі каталізатора, що знаходиться на межі поділу фаз, із повною дисоціацією до C_{адс} та O_{адс}. Після цього адсорбований вуглець реагує з адсорбованим воднем або з воднем із газової фази з подальшою десорбцією основного продукту реакції, метану. У цьому процесі лімітуючою є стадія дисоціації CO₂ на активному центрі до C_{адс} та O_{адс}.

З іншого боку, низька активність зразка Ni₇₅Fe₂₅ пояснюється тим, що його поверхня заблокована хемосорбованим CO, який гальмує процес гідрогенування CO₂. Про це свідчать дані ТД-аналізу поверхні каталізаторів. Як видно з рис. 3, б, кількість десорбованого CO більша за CO₂ на відміну від активного зразка (рис. 3, а), де CO₂ десорбується у значно більшій кількості за CO. З аналізу ТД-спектрів при T_m можна виділити наступні форми CO та CO₂: до 100 °C — фізично адсорбовані; 100–200 °C — слабо хемосорбовані; 200–400 °C — хемосорбовані. ТД-профілі активного і неактивного зразків відрізняються тим, що в активного наявні слабо хемосорбовані форми CO та CO₂. Можна припустити, що, оскільки наявність хемосорбційних центрів на поверхні каталізатора, з яких десорбуються CO та CO₂ за 100–200 °C, корелює із високою активністю зразка, саме на центрах із такою енергією зв'язку CO₂/CO із поверхнею наступні стадії реакції відбуваються із високою швидкістю.

Дослідження структури зразків методом рентгенофазового аналізу до і після проведення каталізу показало, що зразки до відновлення існують у вигляді фази NiO. Після використання зразків у реакції метанування на дифрактограми наявна кубічна ГЦК-фаза із пара-

метром ґратки дещо меншим, ніж у гамма-заліза (таблиця). Це відповідає інтерметалідам Fe-Ni змінного складу із такою ж кристалічною структурою, як у Ni.

Враховуючи велику ширину рефлексів, не можна виключити наявність декількох кубічних фаз із близькими параметрами ґратки, зокрема, чистого Fe. Для зразка із вищим вмістом заліза спостерігається більша величина параметра ґратки та більший розмір кристалітів.

ВИСНОВКИ. Дослідження каталітичної активності Ni-Fe-зразків показало їх ефективність у реакції метанування для систем, що містять 60–70 та 80–100 % мас. Ni. Різке падіння активності для каталізатора Ni₇₅Fe₂₅ може бути обумовлене існуванням його у вигляді індивідуальної сполуки FeNi₃. Згідно з термодесорбційним дослідженням, процес метанування на Ni-Fe-каталізаторах перебігає за механізмом прямого гідрогенування CO₂ до метану. При цьому відбувається повна дисоціація CO₂, хемосорбованого на активному центрі каталізатора, до O_{адс} та C_{адс}. Останній в подальшому швидко реагує з воднем з утворенням CH₄. Лімітуючою стадією цього процесу є дисоціація CO₂ на активному центрі на C_{адс} та O_{адс}.

Ni-Fe-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В РЕАКЦИИ МЕТАНИРОВАНИЯ CO₂

Е.В.Ищенко¹, Р.С.Мешкинфар¹, А.А.Беда¹,
А.Г.Дяченко^{1*}, Т.М.Захарова¹, М.М.Філоненко²

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

² Национальный педагогический университет им. М.П.Драгоманова, ул. Пирогова, 9, Киев, 01601, Украина

* e-mail: dyachenko-alla@yandex.ru

Проведены исследования эффективности Ni-Fe-катализаторов в реакции метанирования CO₂. Показано, что наиболее активные образцы находятся в диапазоне высоких концентраций Ni, при которых в условиях протекания реакции сохраняется структура твердого раствора γ-FeNi₃. В результате анализа состояния поверхности методом ТПД МС активного и неактивного образцов установлено, что на Ni-Fe-катализаторах процесс метанирования происходит по механизму прямого гидрогенирования CO₂ в метан.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гетерогенный катализ, активность, метанирование CO₂, термодесорбция, железо, никель.

Ni-Fe CATALYTIC SYSTEMS IN THE REACTION OF CO₂ METHANATION

O.V.Ishchenko¹, R.S.Meshkinifar¹, O.A.Byeda^{1,2}, A.G.Dyachenko^{1*}, T.M.Zakharova¹, M.M.Filonenko²

¹ Taras Shevchenko Kyiv National University, 64/13 Volodymyrs'ka Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² National Pedagogical Dragomanov University, 9 Pirogova Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: dyachenko-alla@yandex.ru

The investigation of Ni-Fe-catalysts productivity was provided in the reaction of CO₂ methanation. It was shown that most active samples belong to the range of higher Ni concentrations. These conditions preserve the structure of γ-FeNi₃ solid solution. TPD MS analysis of active and non-active samples showed that methanation in Ni-Fe catalysts has the mechanism of straight hydrogenation of CO₂ into methane.

Key words: heterogeneous catalysis, activity, CO₂ methanation, thermodesorbition, iron, nickel.

ЛІТЕРАТУРА

1. Wei Wang, Jinlong Gong. Methanation of carbon dioxide: an overview // *Front. Chem. Sci. Eng.* -2011. -5. -P. 2-10.
2. Тарасенко В.А. Електрокаталітичне знешкодження і перетворення вуглекислого газу CO₂ в штучний газ метан CH₄. -Львів: Літ. агенція "Піраміда", 2009.
3. Muller K., Fleige M., Rachow F., Schmeiber D. Sabatier based CO₂-methanation of flue as emitted by conventional power plants // *Energy Procedia.* -2013. -40. -P. 240-248.
4. Fujita S., Terumuma H., Kobayashi H. et al. Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel catalyst under the transient state // *React. Kinet. Catal. Lett.* -1987. -33. -P. 179-184.

5. Ibraeva Z.A., Nekrasov N.V., Gudkov B.S. et al. Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst // *Theoret. Experiment. Chem.* -1999. -26. -P. 584-588.
6. Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. Hydrogenation of CO₂ on group VIII metalis. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel // *J. Catal.* -1982. -77. -P. 460-472.
7. Marinotiu A., Cobzaru C., Raceanu M. et al. Carbon dioxide conversion to methane over supported nickel base catalysts // *Rev. Roum. Chem.* -2015. -60. -P. 249-256.
8. Monshi A., Foroughi M.R., Monshi R.M. Modified Sherrer equation to estimate more accurately nanocrystallite size using XRD // *World J. Nano Sci. Eng.* -2012. -2. -P. 154-160.
9. Мешкініфар Р., Іщенко О., Захарова Т., Дяченко А. Активність Ni-Fe-катализаторів у реакції гідрогенування CO₂ // *Вісн. КНУ імені Тараса Шевченка.* -2016. -1. -С. 63-65.
10. Грум-Гржимайло Н.В. Химические связи в металлических сплавах. -М.: АН СССР, 1960.
11. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл-газ. -М.: Мир, 1981.
12. Nordlander P., Holloway S., Norskov J.K. Hydrogen adsorption on metal surfaces // *Surface Science.* -1984. -136. -P. 59-81.
13. Lapujoulade J., Neil K.S. Hydrogen adsorption on Ni (100) // *Ibid.* -1973. -35. -P. 288-301.

REFERENCES

1. Wei Wang, Jinlong Gong. Methanation of carbon dioxide: an overview. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2011. 5: 2.
2. Tarasenko V.A. *Electrocatalytical neutralization and transformation of carbon dioxide to the synthetic gas methane.* (Lviv: Literature agency "Pyramide", 2009). [in Ukrainian].
3. Muller K., Fleige M., Rachow F., Schmeiber D. Sabatier based CO₂-methanation of flue as emitted by conventional power plants. *Energy Procedia.* 2013. 40: 240.
4. Fujita S., Terumuma H., Kobayashi H., Takezawa N. Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel catalyst under the transient state. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. 33: 179.
5. Ibraeva Z.A., Nekrasov N.V., Gudkov B.S., Yakerson V.I., Beisembaeva Z.T., Golosman E.Z., Kiperman S.L. Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry.* 1999. 26: 584.
6. Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. Hydrogenation of CO₂ on group VIII metalis. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel. *J. Catal.* 1982. 77: 460.

7. Marinoiu A., Cobzaru C., Raceanu M., Varlam M., Carcadea E., Cernatescu C., Stefanescu I. Carbon dioxide conversion to methane over supported nickel base catalysts. *Rev. Roum. Chem.* 2015. **60**: 249.
8. Monshi A., Foroughi M.R., Monshi R.M. Modified Sherrer equation to estimate more accurately nano-cristallite size using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*. 2012. **2**: 154.
9. Meshkinifar R., Ishchenko O., Zakharova T., Dyachenko A. Activity of Ni-Fe catalysts in the reaction of CO₂ hydrohenation. *Bulletin of Taras Shevchenko Kyiv National University*. 2016. **1**: 63.
10. Grum-Grjimaio N.V. *Chemistry bounds in the metals alloys*. (Moscow: NA of USSR, 1960. [in Russian].
11. Roberts M., Makki Ch. *Surface chemistry of the metal-gas interface*. (Moscow: Mir, 1981). [in Russian].
12. Nordlander P., Holloway S., Norskov J.K. Hydrogen adsorption on metal surfaces. *Surface science*. 1984. **136**: 59.
13. Lapujoulade J., Neil K.S. Hydrogen adsorption on Ni (100). *Surface Science*. 1973. **35**: 288.

Надійшла 25.01.2017

УДК 541.18.043:541.18.048

О.Т.Слипенюк, А.С.Лявинец*, Т.С.Слипенюк

**ФЛОКУЛЯЦИОННОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ
В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ КАОЛИНА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА***Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. М.Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина*** e-mail: o.liavinets@chnu.edu.ua*

Установлено влияние физико-химической природы химических добавок алюминия сульфата, катионного поверхностно-активного вещества этония, водорастворимых полимеров полиакриламида и полиэтиленоксида на специфику межчастичных взаимодействий в водных суспензиях каолина и поливинилхлорида, а также на процессы осветления дисперсионной среды от высокодисперсных частиц дисперсной фазы.

Ключевые слова: суспензия, агрегативная и седиментационная устойчивость, флокуляция, межчастичные взаимодействия, вязкость.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из этапов водоподготовки является очистка водной среды от высокодисперсных примесей с помощью флокулянтов [1, 2]. В основе флокуляционных процессов лежат структурные аспекты межчастичных взаимодействий, связанные с особенностями формирования флоккул, а также их кинетическими свойствами [3]. Цель данной работы — исследование влияния специфики межчастичных взаимодействий на флокуляционные процессы в полидисперсных суспензиях при действии различных по физико-химической природе химических добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объекты исследования: водные суспензии каолина — глинистой породы Глуховецкого месторождения (Украина), которая состоит преимущественно из минерала каолинита (90 %); водные суспензии поливинилхлорида (ПВХ) $[-CH_2CHCl-]_n$, стабилизированного анионным эмульгатором $C_{15}H_{31}SO_3Na$.

В качестве химических добавок использовали водорастворимые неионогенные полимеры: полиакриламид (ПАА) ($M = 6.0 \cdot 10^6$) и полиэтиленоксид (ПЭО) ($M = 2.5 \cdot 10^6$), катионное поверхностно-активное вещество (КПАВ) — этоний, электролит — алюминия сульфат ($Al_2(SO_4)_3$). Химические добавки вводили по

каплям с помощью пипетки в процессе перемешивания суспензии в магнитной мешалке.

Экспериментальная работа была посвящена изучению взаимосвязи межчастичных взаимодействий с агрегативными процессами в суспензиях и проводилась различными физико-химическими методами по взятым за основу общепринятым методикам [4, 5]. Так, агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсной фазы в суспензиях в присутствии химических добавок исследовали методом оптической турбидиметрии на фотоколориметре КФК-2МП с микропроцессорной приставкой. Дисперсное состояние суспензии изучали с помощью оптического микроскопа с увеличением в 160 раз. Реологические исследования осуществляли на ротационном вискозиметре Реотест-2. Интенсивность межчастичного взаимодействия оценивали по величине параметра межчастичных взаимодействий α , входящего в модифицированное уравнение Эйнштейна

$$\eta = \eta_0 \exp(\alpha \varphi),$$

где η , η_0 — вязкость суспензии и дисперсионной среды соответственно, φ — объемная доля дисперсной фазы. Седиментационный анализ суспензий выполняли методом непрерывного взвешивания с последующей аналитической

обработкой результатов эксперимента. Процессы осветления суспензий исследовали в цилиндрических емкостях и количественно характеризовали введенным нами коэффициентом осветления $f = W/D$, где W — скорость перемещения видимой границы раздела фаз, D — оптическая плотность осветленной дисперсионной среды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Флокуляционный процесс сопровождается агрегированием частиц дисперсной фазы и это сказывается на величинах оптической плотности суспензии, обусловленных изменениями в экстинкции света, прошедшего через исследуемую систему. В качестве количественной характеристики флокуляционного процесса мы использовали величины изменения оптической плотности на 7-й минуте седиментации, когда сфлуккулированная дисперсная фаза практически вся осела, то есть $\delta D_7 = D_0 - D$, где D_0 — оптическая плотность суспензии без химической добавки, D — в ее присутствии. Механизм структурообразования в дисперсных системах в условиях динамического воздействия определяется, в частности, концентрацией дисперсной фазы [6]. Исходили из того, что в процессах флокуляционного структурирования дисперсной фазы определяющую роль играет не только модификация поверхности частиц, но и микрофаза химической добавки, участвующая в межчастичных взаимодействиях. Поэтому были проведены исследования влияния концентрации дисперсной фазы на величины δD_7 , что позволяло установить некоторые особенности формирования структуры флокул в присутствии химических добавок.

Из зависимостей, представленных на рис. 1, видно, что если действие химической добавки сопровождается флокуляцией дисперсной фазы с последующей седиментацией флокул, то величина δD_7 положительная, так как при седиментации сфлуккулированной дисперсной фазы уменьшается величина оптической плотности D по сравнению с первоначальной D_0 за счет осветления дисперсионной среды от вы-

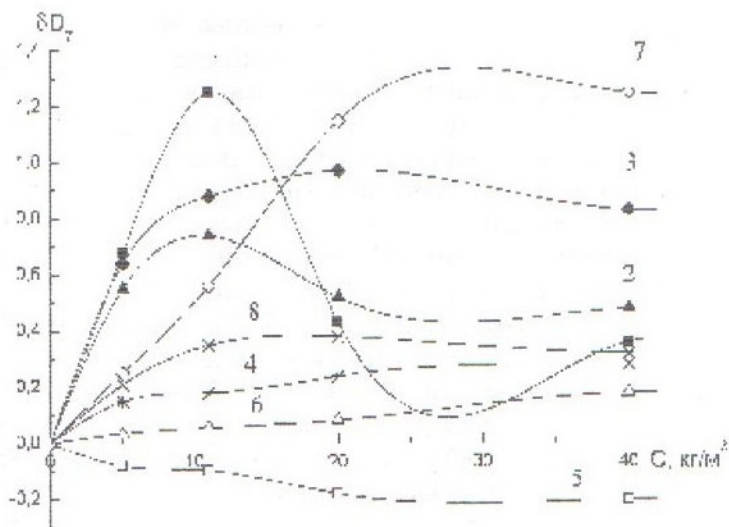


Рис. 1. Изменение оптической плотности водных суспензий каолина (1—4) и ПВХ (5—8) в зависимости от концентрации дисперсной фазы в присутствии химических добавок (концентрация 0.1 кг/м^3): 1, 5 — ПАА; 2, 6 — ПЭО; 3, 7 — алюминия сульфат; 4, 8 — этоний.

сокодисперсных взвесей.

Для водных суспензий каолина наибольшая эффективность флокуляционного процесса, который сопровождается седиментационной неустойчивостью флокул, наблюдается при введении растворов полимера ПАА (рис. 1, кривая 1), ПЭО (кривая 2), а также алюминия сульфата (кривая 3). Действие КПАВ этония как флокулянта менее эффективно (кривая 4). Наличие максимумов в полученных зависимостях (рис. 1, кривые 1, 2) свидетельствует о влиянии соотношения между концентрациями химической добавки и дисперсной фазы на эффективность флокуляции. Действие указанных добавок на суспензию ПВХ различное. Так, в присутствии ПАА увеличивается седиментационная устойчивость дисперсной фазы (рис. 1, кривая 5), а ПЭО, алюминия сульфат и этоний (кривые 6, 7, 8 соответственно) вызывают ее уменьшение. При этом величина δD_7 симбатна концентрации дисперсной фазы.

Для объяснения экспериментальных результатов провели количественную оценку влияния физико-химических характеристик поверхности частиц и дисперсионной среды на энергетические характеристики парных межчастичных взаимодействий, лежащих в осно-

ве флокуляционного структурирования. Исходили из того, что энергия этих взаимодействий определяется следующими составляющими расклинивающего давления: молекулярно-дисперсионной, электростатической, структурной и адсорбционной. Энергетические характеристики этих составляющих рассчитываются согласно модифицированной теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) по формулам, приведенным в работах [5, 7–9]. Расчет проводили для частиц тонкодисперсных фракций (диапазон размеров частиц — 0.5–2.5 мкм). Так, для двух частиц с радиусами r_1 и r_2 (полидисперсность $\Pi = r_2/r_1$) энергия молекулярно-дисперсионного притяжения равна:

$$U_m = \frac{A^* r_1 r_2}{6h(r_1 + r_2)} \left(\frac{1}{1 + 1.77p_0} \right) = -\frac{A^* r_1 \Pi}{6h(1 + \Pi)} \left(\frac{1}{1 + 1.77p_0} \right), \quad (1)$$

где h — кратчайшее расстояние между поверхностями взаимодействующих частиц; поправка на электромагнитное запаздывание обязательно должна учитываться для частиц размером больше 0.5 мкм и характеризуется параметром $p_0 = 2\pi h/\lambda_0$, где λ_0 — характеристическая длина волны электромагнитного излучения частиц, величина которой принимается равной 100 нм [5]; A^* — сложная константа Гамакера для взаимодействующих частиц, характеризующая молекулярно-дисперсионное притяжение частиц и зависящая от их молекулярной структуры и свойств среды, в которой они находятся [5, 7].

Рассматривая случай парного взаимодействия между частицами, одна из которых является микрофазой, образованной за счет ассоциативных взаимодействий макромолекул полимера, необходимо внести поправку в молекулярно-дисперсионное межчастичное притяжение. Сложную константу Гамакера представляем следующим образом:

$$A^* = (A_1^{0.5} - A_0^{0.5})(A_2^{0.5} - A_0^{0.5}),$$

где A_1 , A_2 и A_0 — постоянные Гамакера для частиц дисперсной фазы (A_1), микрофазы полимера (A_2) и дисперсионной среды (A_0) [5, 7, 8].

Энергию электростатического отталкивания рассчитывали согласно [5, 7]:

$$U_e = 2\pi\epsilon\epsilon_0 \frac{r_1 \Pi}{1 + \Pi} \varphi_0^2 \{\ln(1 + \exp(-\chi h))\}, \quad (2)$$

где φ_0 — штерновский потенциал поверхности частиц; χ — параметр Дебая двойного электрического слоя (ДЭС); ϵ — диэлектрическая проницаемость среды (81); ϵ_0 — электрическая постоянная ($8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

Энергия отталкивания частиц, вызванная структурной составляющей расклинивающего давления, определяется взаимодействием приповерхностных полимолекулярных гидратных слоев, а именно их упругими характеристиками (константа k) и размерами (константа l) структурированного адсорбционно-связанного приповерхностного слоя воды [7]:

$$U_s = \frac{2\pi r_1 \Pi}{\Pi + 1} k l^2 \exp(-b/l). \quad (3)$$

Взятые для расчетов величины A_1 , A_2 , A_0 , φ_0 , χ , k и l соответствовали таковым для природных минералов и синтетических порошков [5, 7, 8]. Так, в частности, физико-химические характеристики поверхности частиц и дисперсионной среды, входящих в формулы (1)–(4), следующие: радиус частиц $r_1 = 0.5$ мкм, полидисперсность $\Pi = 5$, константа Гамакера $A_0 = 3 \cdot 10^{-20}$ Дж, параметр Дебая $\chi = 20 \cdot 10^7$ м⁻¹, коэффициент гидратации $\theta = 1.5$, среднеквадратическое расстояние между концами макромолекулярной цепи $\Delta = 16$ нм; параметры приповерхностного слоя воды — $K = 4.5 \cdot 10^6$ нм², $l = 1$ нм.

Учет влияния макромолекул полимеров на парные межчастичные взаимодействия рассматривали также с точки зрения наличия их адсорбционного слоя на поверхности частиц [8, 9]. В таком случае взаимодействие двух сферических частиц радиусами r_1 и r_2 с адсорбированными на их поверхности макромолекулами дает следующие значения энергии (в единицах энергии теплового движения частиц kT , где k — постоянная Больцмана; T , К — абсолютная температура; исследования проводились при комнатной температуре) стерического отталкивания U_m :

$$U_m = (2\pi/27)^{5/2} \cdot v^2 \cdot \sqrt{(r_1 \Pi / (\Pi + 1))}.$$

$$\cdot [(\theta^2 - 1)/(\Pi + 1)] \cdot \Delta(\theta^2 - 1)S. \quad (4)$$

Исходя из того, что адсорбированные на поверхности макромолекулы простираются в глубь среды в виде “петель” и “хвостов”, были учтены величины параметра S . Так, для макромолекулярных “петель” $S = (\pi\beta h^2)^{1/2} \exp(-\beta h^2)$; для “хвостов” $S = (0.4\pi\beta h^2)^{1/2} \exp(-0.4\beta h^2)$, где $\beta = 3/\Delta$; величина ν — количество макромолекулярных “хвостов” и “петель” на единицу поверхности (мы принимаем, что их количество равно); θ — коэффициент, учитывающий степень гидратации полимера; Δ — среднеквадратическое расстояние между концами макромолекулярной цепи, величина которого для большинства макромолекул лежит в пределах ~ 16 – 20 нм [9].

Используя формулы (1)–(4), рассчитали суммарную энергию парного межчастичного взаимодействия, величина которой представлена в единицах теплового движения частиц kT . Расчеты показывают, что в водной суспензии даже при высоких значениях константы Гамакера частиц дисперсной фазы A_1 , низких значениях штерновского потенциала поверхности частиц ϕ_0 , а также уплотнении диффузной части ДЭС не должна происходить агрегация частиц, а следовательно, и флокуляция (рис. 2, кривая 1). Наличие адсорбированных макромолекул на поверхности частиц практически не влияет на их молекулярно-дисперсионное притяжение, но обязательно реализуется вклад энтропийного фактора стабилизации частиц (рис. 2, кривая 2) за счет пространственного взаимодействия макромолекулярных цепей, простирающихся от поверхности в глубь раствора [8, 9]. Гидратация адсорбированной микрофазы полимеров (коэффициент гидратации полимеров θ не превышает 2 [9]) несколько препятствует флокуляции. Силы отталкивания за счет структурного фактора преобладают на расстояниях, не превышающих 2 нм между поверхностями взаимодействующих частиц.

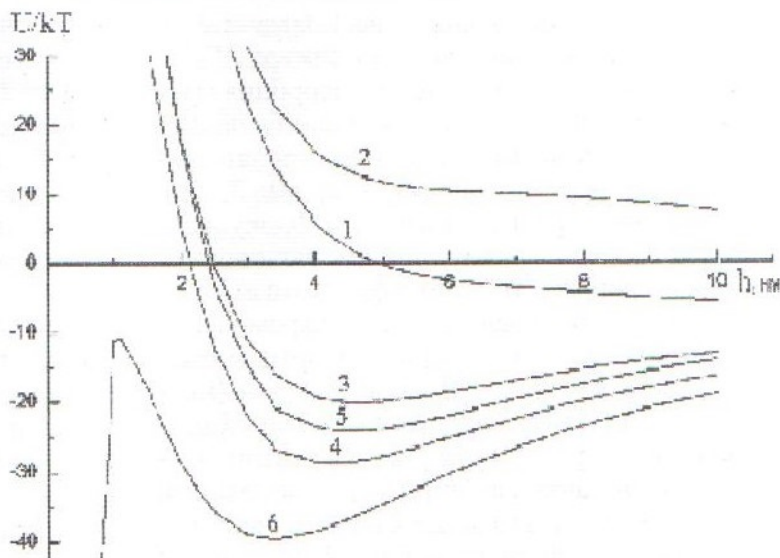


Рис. 2. Зависимость энергии (в ед. kT) парного межчастичного взаимодействия от расстояния между поверхностями h , штерновского потенциала поверхности частиц ϕ_0 , констант Гамакера $A_1 \cdot 10^{20}$, $A_2 \cdot 10^{20}$ Дж, структурной константы $K \cdot 10^{-6}$ н/м², концентрации макромолекулярных петель и хвостов $\nu \cdot 10^{-15}$ м⁻² ($h, 10, 0, 7.5, 7.5, 2.5, 0$) (1); ($h, 10, 7.5, 7.5, 2.5, 1.10$) (2); ($h, 6, 7.5, 7.5, 2, 0$) (3); ($h, 3, 7.5, 7.5, 2, 0$) (4); ($h, 0, 7.5, 6.5, 2, 0$) (5); ($h, 0, 9.5, 6.5, 1.5, 0$) (6).

Если уменьшается величина штерновского потенциала ϕ_0 поверхности частиц дисперсной фазы за счет нейтрализации электрического заряда, то уменьшается и электростатическая составляющая расклинивающего давления, что способствует флокуляции частиц и последующей седиментации образующихся флокул. При этом глубина энергетического минимума антибатна величине штерновского потенциала поверхности частиц (рис. 2, кривые 3, 4). Результаты расчета подтверждаются экспериментом (рис. 1, кривые 3, 7 и 4, 8). Так, в процессе гидролиза алюминия сульфата образуются положительно заряженные полиядерные аквагидрокомплексы — мицеллы, гранулы которых имеют высокий положительный электрический заряд и эффективно взаимодействуют с поверхностью частиц дисперсной фазы, частично нейтрализуя ее отрицательный электрический заряд, что способствует реализации флокуляционного процесса [10, 11]. Аналогично действуют и катионы КПАВ этония, но поскольку их электрический заряд значительно меньший по величине, эффективность фло-

куляционного процесса ниже (рис. 1, кривые 4, 8).

В случае неионогенных полимеров ПАА и ПЭО, как показали расчеты, адсорбция макромолекул полимеров на поверхности частиц дисперсной фазы может только препятствовать флокуляции частиц (рис. 2, кривая 2). Поэтому можно предположить, что флокуляционный процесс в суспензиях при наличии полимеров происходит благодаря плотным ассоциативным образованиям из макромолекул водорастворимых полимеров, которые можно представить как глобулярные структуры (микрофаза) [12, 13]. Так, если рассматривать химическую добавку как совокупность частиц микрофазы (константа Гамакера A_2), участвующей в межчастичных взаимодействиях с частицами дисперсной фазы (константа Гамакера A_1) по гетеромеханизму, то обязательно реализуется процесс флокуляции (рис. 2, кривая 6). Отсутствие электрического заряда на поверхности глобул полимера приводит к тому, что можно пренебречь электростатическим отталкиванием взаимодействующих частиц дисперсной фазы и микрофазы полимера. При этом с ростом величин констант Гамакера взаимодействующих частиц энергетический минимум сдвигается в сторону меньших расстояний между поверхностями частиц, а также возрастает его глубина, что свидетельствует о преобладающей роли молекулярно-дисперсионного притяжения частиц в флокуляционном структурировании суспензии при участии микрофазы полимера. Процесс флокуляционного структурирования дисперсной фазы при участии водорастворимых полимеров, в отличие от адсорбционного процесса, протекает в течение нескольких секунд, и связан с участием в нем микрофазы полимера [12].

Дисперсные системы природных минералов имеют высокое значение поверхностной энергии за счет активных центров, энергетической и структурной неоднородности поверхности [14, 15]. Частицы микрофазы полимеров, обладая физико-химическим сродством к поверхности частиц природных минералов, способствуют агрегативным процессам, вследствие чего образуются флокулы при непосредственном участии микрофазы полимера. Кати-

оны этония также способствуют флокуляции, что обусловлено не только частичной нейтрализацией электрического заряда поверхности частиц дисперсной фазы, но и проявлением гидрофобных взаимодействий в приповерхностных слоях [16]. В таких межчастичных взаимодействиях принимает участие большое число частиц дисперсной фазы, связующим элементом между которыми являются частицы микрофазы полимера. В результате этого образуются крупные, обладающие высокой плотностью, седиментационно неустойчивые флокулы, причем седиментационные свойства сфлукулированной дисперсной фазы суспензии определяются прочностью и плотностью флокул [17]. Подтверждением этого служат полученные нами экспериментальные результаты (рис. 1, кривые 1, 2). Высокое физико-химическое сродство поверхностей частиц полимера и каолина вызывает почти мгновенное связывание частиц полимера в флокулу, но, поскольку оставшаяся часть дисперсной фазы несфлукулирована, это вызывает концентрационное уменьшение величин δD_7 .

Микромозаичность поверхности частиц ПВХ приводит к селективности процесса взаимодействия добавок водорастворимых полимеров с поверхностью частиц исследуемой дисперсной системы. Так, микрофаза ПАА не обладает таким физико-химическим сродством к поверхности частиц ПВХ, как в случае каолина, поэтому имеет место стабилизация относительно крупных частиц дисперсной фазы суспензии мелкими частицами органической микрофазы. Это обусловлено тем, что частицы микрофазы локализуются вокруг частиц дисперсной фазы на расстоянии энергетического минимума и создают упругий структурно-механический барьер, препятствующий образованию флокул из частиц дисперсной фазы, то есть дисперсная фаза стабилизируется (рис. 2, кривая 5), что подтверждается и экспериментально (рис. 1, кривая 5). В то же время микрофаза ПЭО, обладая за счет гидрофобной полимерной цепи невысоким физико-химическим сродством к поверхности частиц ПВХ, способствует ее локализации вблизи поверхности частицы и поэтому реализуется фло-

куляционный процесс (рис. 1, кривая б).

Следовательно, некоторые отличия во флокуляции каолина и ПВХ полимерами связаны со структурой поверхности частиц дисперсной фазы и ее физико-химическим сродством к поверхности частиц микрофазы водорастворимых полимеров.

Парные межчастичные взаимодействия лежат в основе флокуляционного структурирования в концентрированных суспензиях [17, 18]. Поэтому нами было рассмотрено влияние химических добавок на кинетические характеристики флокуляционного процесса.

Как следует из результатов, представленных в таблице, наблюдается симбатная корреляция между величиной реологического параметра межчастичных взаимодействий α , размером флокул дисперсной фазы (r_n , d) и коэффициентом осветления суспензии f . Величины параметра α характеризуют суммарную интенсивность взаимодействий частиц дисперсной фазы как между собой, так и со средой, поэтому могут служить количественной оценкой взаимодействий между частицами дисперсной фазы и химической добавки, приводящих к образованию флокуляционных структур. Данная величина определялась при скорости сдвига 248 с^{-1} , поскольку в этом случае происходило разрушение флокуляционной структуры дисперсной системы и величина параметра α служила оценкой интенсивности контактных межчастичных взаимодействий в суспензии. Это является доказательством того, что в основе процессов образования агрегативных структур суспензии по флокуляционному механизму лежат межчастичные взаимодействия в движущемся потоке жидкости, и важную роль, наряду с физико-химической природой частиц дисперсной фазы и ассоциативной структурой дисперсионной среды, здесь игра-

Влияние химических добавок на физико-химические характеристики флокуляционных процессов в водных суспензиях каолина и ПВХ

Добавка	C, кг/м ³	α	r _н	d	f10 ⁴ , м/с
			МКМ		
Суспензия каолина (80 кг/м ³)					
ПАА	0.04	12.0	65	560	4.2
ПЭО	0.04	11.0	54	380	2.8
Al ₂ (SO ₄) ₃	0.04	12.0	16	480	3.5
Al ₂ (SO ₄) ₃ + ПАА	0.04 + 0.04	13.6	85	600	4.9
Al ₂ (SO ₄) ₃ + ПАА + ПЭО	0.04 + 0.04 + 0.04	14.3	92	640	5.1
Суспензия ПВХ (80 кг/м ³)					
ПАА	0.04	2.9	18	40	0.27
ПЭО	0.04	3.8	24	80	0.45
Al ₂ (SO ₄) ₃	0.04	4.5	36	160	1.59
Этоний	0.04	2.6	12	50	0.37
Al ₂ (SO ₄) ₃ + ПАА	0.04 + 0.04	5.6	32	240	1.38
Этоний + ПАА	0.04 + 0.04	2.5	26	30	0.34
Этоний + ПАА + ПЭО	0.04 + 0.04 + 0.04	4.8	42	120	0.83
Al ₂ (SO ₄) ₃ + ПАА + ПЭО	0.04 + 0.04 + 0.04	6.4	58	260	1.98

П р и м е ч а н и я. r_n — наиболее вероятный радиус агрегатов, полученный по данным седиментационного анализа; d — размер флокул по данным оптической микроскопии.

ют гидродинамический фактор и кинетическая энергия частиц [17].

Именно реализация эффекта гетерофлокуляции приводит к образованию компактных флокул высокой плотности. Реализуется также эффект взаимной флокуляции, то есть налипание мелких частиц на крупные, в качестве которых могут выступать и первоначально образованные флокуляционные агрегаты. Это не только ускоряет седиментацию флокул, но и способствует очистке водной среды от тонкодисперсных взвесей, а следовательно, и росту величины коэффициента осветления суспензии f , поскольку тонкодисперсные частицы не только агрегируют, но и захватываются образовавшимися агрегатами. Вследствие этого размеры флокул, обладающих высокой плотностью и седиментационной неустойчивостью, увеличиваются. Следует заметить, что в флокулах частицы дисперсной фазы находятся, если исходить из энергетического минимума,

на оптимальных расстояниях между их поверхностями (несколько нм), при этом в концентрированных суспензиях флокуляционная структура образуется в результате корреляционных взаимодействий элементарных флокул (структурных ядер размером 10 мкм и более). В результате, как показали микроскопические исследования, образуются большие по размеру (500 мкм и более) флокулы, являющиеся агрегатами, содержащими иммобилизованную воду. Такие флокулы внутренне неравновесны и под действием гидродинамических сил, возникающих при их седиментации, способны распадаться на отдельные агрегатные составляющие, то есть проявляют свойства перколяционных кластеров фрактальной структуры [19]. В итоге размеры флокул, определенные микроскопическим методом, заметно превышают их размеры, определенные седиментометрическим методом. Большие по величине значения коэффициента осветления f в случае каолина свидетельствуют о том, что химические добавки, особенно водорастворимые полимеры ПАА и ПЭО, обладают более высоким сродством к поверхности частиц природного минерала, чем к поверхности частиц ПВХ. В результате образованные в суспензии каолина флокулы характеризуются более высокой плотностью, чем в случае ПВХ, и поэтому седиментируют лучше.

Более высокая эффективность осветления дисперсионной среды от тонкодисперсных взвесей наблюдается при поэтапной обработке суспензий химическими добавками. Так, первоначальное введение алюминия сульфата с последующей добавкой полимеров вызывает существенный рост величин f . Это связано с усилением процессов гетерофлокуляции не только за счет взаимодействия разнородных частиц, но и вследствие реализации эффекта взаимной флокуляции, что способствует образованию компактных, обладающих высокой плотностью флокул, которые седиментационно неустойчивы [20].

ВЫВОДЫ. Сравнение результатов расчета и эксперимента свидетельствует о том, что необходимым условием флокуляционного структурирования дисперсной фазы является на-

личие глобулярной микрофазы полимеров, которая взаимодействует с частицами дисперсной фазы по гетеромеханизму, принимая участие в образовании флокул. При этом эффективность флокуляционного процесса зависит от физико-химического сродства поверхности частиц микрофазы химической добавки к поверхности частиц дисперсной фазы суспензии, то есть должны реализоваться специфические межчастичные взаимодействия. Высокая эффективность флокуляции наблюдается и в случае межчастичного взаимодействия, в котором превалирующую роль играет нейтрализация электрического заряда их поверхности за счет катионов химической добавки (аквагидроксокомплексы алюминия сульфата и мицеллы КПАВ этония).

ФЛОКУЛЯЦІЙНЕ СТРУКТУРУВАННЯ У ВОДНИХ СУСПЕНЗІЯХ КАОЛІНУ І ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

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

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул. М.Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

* e-mail: o.liavinets@chnu.edu.ua

Встановлено вплив фізико-хімічної природи хімічних добавок (алюмінію сульфата, катіонної поверхнево-активної речовини етонію, водорозчинних полімерів поліакриламідів і поліетиленоксиду) на специфіку міжчастинних взаємодій у водних суспензіях каоліну і полівінілхлориду, а також на процеси прояснення дисперсійного середовища від високодисперсних частинок.

К л ю ч о в і с л о в а: суспензія, агрегативна і седиментаційна стійкість, флокуляція, міжчастинні взаємодії, в'язкість.

THE FLOCCULATION STRUCTURING IN WATER SUSPENSIONS KAOLIN AND POLYVINYLCHLORIDE

O.T.Slipenyuk, A.S.Lyavynets*, T.S.Slipenyuk

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsyubyns'ky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

* e-mail: o.liavinets@chnu.edu.ua

It is set the influence of physico-chemical nature of chemical additions (aluminium sulfate, cation

superficially active substance of ethioniy, water soluble polymers of polyacrylamide and polyethylenoxide) on the specific of interparticles interaction in the suspensions of kaolin and synthetic powder of polyvinylchloride and on the process of lightening dispersed medium from highly-dispersed particles.

Key words: suspension, aggregation and sedimentation stability, flocculation, interparticle interactions, viscosity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гончарук В.В., Клименко Н.А., Савчина Л.А. и др. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды // *Химия и технол. воды*. -2006. -28, № 1. -С. 3–95.
2. Асанов А.А., Матниязова Г.К. Флокуляционная очистка мутных вод с помощью карбоксильно-амидных водорастворимых полимеров // Там же. -2012. -34, № 4. -С. 337–344.
3. Навроцкий А.В., Дрябина С.С., Малышева Ж.Н., Новаков И.А. Формирование флокул в присутствии катионных полиэлектролитов // *Коллоид. журн.* -2003. -65, № 3. -С. 368–373.
4. *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии* / Под ред. Ю.Г.Фролова, А.С.Гродского. -М.: Химия, 1986.
5. *Расчеты и задачи по коллоидной химии* / Под ред. В.И.Барановой. -М.: Высш. шк., 1989.
6. Загордонский В.П., Солтыс М.Н. Концентрационный фактор и реология водных дисперсий диоксида титана // *Коллоид. журн.* -2014. -76, № 4. -С. 451–460.
7. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. -М.: Наука, 1985.
8. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. -Киев: Наук. думка, 1986.
9. Толмачев И.А. Устойчивость водных дисперсий гидрофилизированных полимеров // *Коллоид. журн.* -1983. -45, № 3. -С. 597–601.
10. Запольский А.К. Очистка воды коагулированием: [Монография]. -Каменец-Подольский: ЧП "Медоборы-2006", 2011.
11. Таубаева Р., Месарош Р., Мусабеков К., Барань Ш. Электрокинетический потенциал и флокуляция суспензий бентонита в растворах ПАВ, полиэлектролитов и их смесей // *Коллоид. журн.* -2015. -77, № 1. -С. 100–107.
12. Яремко З.М., Федущинская Л.Б., Солтыс М.Н. Флокуляция дисперсий водорастворимыми полимерами. 3. Механизмы флокуляции // *Химия и технол. воды*. -1991. -13, № 5. -С. 421–424.
13. Masashi Kamibayashi, Hironao Ogura, Yasufumi Otsubo. Viscosity behavior of silica suspensions flocculated by associating polymers // *J. Colloid*

Interface Sci. -2005. -290, № 2. -P. 592–597.

14. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Бондаренко С.В. Энергетическая неоднородность поверхности полусинтетического микропористого сорбента на основе монтмориллонита и оксихлорида алюминия // *Укр. хим. журн.* -2010. -76, № 11–12. -С. 29–34.
15. Тарасевич Ю.И. Поверхностная энергия твердых тел // *Укр. хим. журн.* -2013. -79, № 11–12. -С. 42–49.
16. Яремко З.М., Ткаченко Н.Г., Федущинская Л.Б. Адсорбция полиметакриловой кислоты из водных растворов на дисперсном диоксиде титана // *Журн. физ. химии*. -2011. -85, № 10. -С. 1921–1927.
17. Рулев Н.Н., Донцова Т.А., Небеснова Т.В. Парная энергия связи частиц и размер флокул, образующихся в турбулентном потоке // *Химия и технол. воды*. -2005. -27, № 1. -С. 21–37.
18. Кучин И.В., Урьев Н.Б. Моделирование процессов структурообразования в дисперсных системах // *Журн. физ. химии*. -2007. -81, № 3. -С. 421–425.
19. Сулейманов Б.А. О влиянии взаимодействия частиц дисперсной фазы на реологию фрактально-неоднородных дисперсных систем // *Коллоид. журн.* -2004. -66, № 2. -С. 283–286.
20. Проскурина В.Е., Мягченков В.А. Седиментация суспензии диоксида титана в присутствии полиакриламидных флокулянтов // Там же. -2007. -69, № 4. -С. 534–541.

REFERENCES

1. Goncharuk V.V., Klymenko N.A., Savchina L.A., Vrubel T.L., Kozyatnik I.P. Analysis of modern problem of drinking water preparation technology. *J. Water Chem. Technol.* 2006. 28(1): 3. [in Russian].
2. Asanov A.A., Matniyazova G.K. Investigation of changes in the stability of artificial and natural turbid waters in the of presence carboxide-, amide containing water-soluble polymers. *J. Water Chem. Technol.* 2012. 34(4): 337. [in Russian].
3. Navrotskii A.V., Dryabina S.S., Malysheva Zh.N., Novakov I.A. Formation of flocs and sediments in the presence of cationic polyelectrolytes. *Colloid Journal.* 2003. 65(3): 335.
4. Frolov Yu.G., Grodsky A.S. (Ed.). *Laboratory work and tasks on colloidal chemistry*. (Moscow: Chemistry, 1986). [in Russian].
5. Baranova V.I. (Ed.). *The calculations and tasks of colloidal chemistry*. (Moscow: Vysshaya shkola, 1989). [in Russian].
6. Zakordonskiy V.P., Soltys M.N. Concentration factor and rheology of aqueous titanium dioxide dispersions. *Colloid Journal.* 2014. 76(4): 416.

7. Deriagin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. *Surface forces*. (Moscow: Nauka, 1985). [in Russian].
8. Baran A.A. *Polymer-dispersed systems*. (Kiev: Naukova dumka, 1986). [in Russian].
9. Tolmachev I.A. Stability of the aqueous hydrophilized polymer dispersions in water. *Colloid Journal*. 1983. **45**(3): 597. [in Russian].
10. Zapolskiy A.K. *Water treatment by coagulation: [Monograph]*. (Kamenetz-Podolsk: Private Enterprise "Medobory-2006", 2011). [in Russian].
11. Taubaeva R., Musabekov K., Meszaros R., Barany S. Electrokinetic potential and flocculation of bentonite suspensions in solutions of surfactants, polyelectrolytes and their mixtures. *Colloid Journal*. 2015. **77**(1): 91.
12. Yaremko Z.M., Fedushinskaya L.B., Soltys M.N. Flocculation of dispersions by water-soluble polymers. 3. Mechanisms of flocculation. *J. Water Chem. Technol.* 1991. **13**(5): 421. [in Russian].
13. Masashi Kamibayashi, Hironao Ogura, Yasufumi Otsubo. Viscosity behavior of silica suspensions flocculated by associating polymers. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. **290**(2): 592.
14. Tarasevich Yu.I., Aksenenko Ye.V., Bondarenko S.V. Energetic heterogeneity of the surface of semi-synthetic microporous sorbent based on montmorillonite and aluminium oxychloride. *Ukr. Chem. Journal*. 2010. **76**(11/12): 29. [in Russian].
15. Tarasevich Yu.I. Surface energy of solids. *Ukr. Chem. Journal*. 2013. **79**(11/12): 42. [in Russian].
16. Yaremko Z.M., Tkachenko N.G., Fedushinskaya L.B. Adsorption of polymethacrylic acid from aqueous solutions on disperse titanium dioxide. 2011. **85** (10): 1791.
17. Rulyov N.N., Dontsova T.A., Nebesnova T.V. The Pair Binding energy of particles and size flocs, which are formed in the turbulent flow. *J. Water Chem. Technol.* 2005. **27**(1): 21.
18. Kuchin I.V., Ur'Ev N.B. Simulation of structure formation in disperse systems. 2007. **81**(3): 349.
19. Suleimanov B.A. On the effect of interaction between dispersed phase particles on the rheology of fractally heterogeneous disperse systems. *Colloid Journal*. 2004. **66**(2): 416.
20. Proskurina V.E., Myagchenkov V.A. Sedimentation of titanium dioxide suspension in the presence of polyacrylamide flocculants. *Colloid Journal*. 2007. **69**(4): 498.

Поступила 17.06.2016