
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

Т е л е ф о н : (044) 424 03 22; ф а к с : (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. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 30.08.2016. Формат 84×108/16. Усл. печ. л. 13.44. Уч.-изд. л. 15.26. Тираж 93 экз. Заказ 4661.

Типография ИД “Академперіодика” НАН України. 01004, Київ-4, ул. Терещенковская, 4.

Свидетельство субъекта издательской деятельности серии ДК № 544 от 27.07.2001.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№5

Том 82
май
2016

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- ПОГОРЕНКО Ю.В., ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О., ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В. Провідність та іонна рухливість твердих розчинів $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$ 3
- СОЛОВЙОВА К.Д., ФЕДОРЧУК О.П., ПОПОВ М.О., ЗАВИСЛЯК І.В., БІЛОУС А.Г. Розробка композиційних магнітокерованих наногетероструктур на основі "товста плівка фериту нікелю зі структурою шпінелі — діелектричний резонатор $\alpha-Al_2O_3$ " 10
- МИЩЕНКО А.М. Неємпіричне дослідження будови та спектральних характеристик таутомерів метилацетоацетату 15
- РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л.М., ДЗЯЗЬКО Ю.С., ЗМІЄВСЬКИЙ Ю.Г., ВАСИЛЮК С.Л., БЕЛЯКОВ В.М. Органо-неорганічні мембранні матеріали для ультрафільтрації біологічних об'єктів 29
- ТЕРЕБІЛЕНКО К.В., БИЧКОВ К.Л., СЛОБОДЯНИК М.С. Роль молібдену (VI) у стабілізації моно-клинної модифікації бісмут ванадату 38

Органічна хімія

- ЧОРНОУС В.О., МЕЛЬНИК О.Я., МЕЛЬНИК Д.О., ВОВК М.В. 2-(5-Імідазолі)замінені 3-нітро-хромени: синтез, квантово-хімічне дослідження та піролідино- і триазолоанелювання 44
- СІВЕРГІН Ю.М., БОДУЛЄВ О.В., УХОВА Н.В., КІРЕЄВА С.М., УСМАНОВ С.М. До теорії кінетики отвердження і структуроутворення системи дієпоксид—діамін 53
- САЛІЄВА Л.М., СЛИВКА Н.Ю., ВАСЬКЕВИЧ Р.І., ВОВК М.В. Ситез похідних 2,3-дигідро-імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазолу електрофільною циклізацією 3-аліл-2-тіоксоімідазолідин-4-онів 64
- ЯЩЕНКО Л.М., АЛЕКСЕЄВА Т.Т., ЦЕБРИЄНКО Т.В. Термічні властивості органо-неорганічних ВПС на основі поліуретану, полігідроксietилметакрилату і політитаноксиду, отриманого золь-гель методом 71

Содержание

Неорганическая химия

- ПОГОРЕНКО Ю.В., ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.А., ТРАЧЕВСКИЙ В.В. Проводимость и ионная подвижность твердых растворов $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$ 3
- СОЛОВЬЕВА Е.Д., ФЕДОРЧУК А.П., ПОПОВ М.А., ЗАВИСЛЯК И.В., БЕЛОУС А.Г. Разработка композиционных магнитоуправляемых наногетероструктур на основе "толстая пленка феррита никеля со структурой шпинели — диэлектрический резонатор $\alpha-Al_2O_3$ " 10
- МИЩЕНКО А.М. Неэмпирическое исследование строения и спектральных характеристик тау-томеров метилацетоацетата 15

РОЖДЕСТВЕНСКАЯ Л.М., ДЗЯЗКО Ю.С., ЗМИЕВСКИЙ Ю.Г., ВАСИЛЮК С.Л., БЕЛЯКОВ В.Н. Органо-неорганические мембранные материалы для ультрафилтрации биологических объектов	29
ТЕРЕБИЛЕНКО К.В., БЫЧКОВ К.Л., СЛОБОДЯНИК Н.С. Роль молибдена (VI) в стабилизации моноклинной модификации висмут ванадата	38

Органическая химия

ЧОРНОУС В.А., МЕЛЬНИК О.Я., МЕЛЬНИК Д.А., ВОВК М.В. 2-(5-имидазолил)замещенные 3-нитрохромены: синтез, квантово-химическое исследование и пирролидино- и триазолоаннелирование	44
СИВЕРГИН Ю.М., БОДУЛЕВ А.В., УХОВА Н.В., КИРЕЕВА С.М., УСМАНОВ С.М. К теории кинетики отверждения и структурообразования системы диэпоксид—диамин	53
САЛИЕВА Л.М., СЛИВКА Н.Ю., ВАСЬКЕВИЧ Р.И., ВОВК М.В. Синтез производных 2,3-дигидроимидазо[2,1- <i>b</i>][1,3]тиазола электрофильной циклизацией 3-аллил-2-тиоксоимидазолидин-4-онов	64
ЯЩЕНКО Л.Н., АЛЕКСЕЕВА Т.Т., ЦЕБРИЕНКО Т.В. Термические свойства органо-неорганических ВПС на основе полиуретана, полигидроксипропилметакрилата и полититаноксида, полученного золь—гель методом	71

Contents

Inorganic Chemistry

POGORENKO Yu.V., PSHENICHNYI R.M., OMEL'CHUK A.O., TRACHEVSKII V.V. Conductivity and ion mobility of solid solutions $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$	3
SOLOVIOVA K.D., FEDORCHUK O.P., POPOV M.O., ZAVISLYAK I.V., BELOUS A.G. Development the composite magnetically heterostructures based on "thick film of spinel nickel ferrite — dielectric resonator $\alpha-Al_2O_3$ "	10
MISHCHENKO A.M. Ab initio study of the structure and spectral characteristics of the methyl acetate tautomers	15
ROZHDESTVENSKA L.M., DZYAZKO Yu.S., ZMIEVSKII Yu.G., VASILYUK S.V., BELYAKOV V.M. Organic-inorganic membrane materials for ultrafiltration of biological objects	29
TEREBILENKO K.V., BYCHKOV K.L., SLOBODYANIK M.S. The role of molybdenum (VI) in bismuth vanadate monoclinic phase stabilization	38

Organic Chemistry

CHORNOUS V.O., MEL'NYK O.Ya., MEL'NYK D.O., VOVK M.V. 2-(5-imidazolyl)substituted 3-nitrochromenes: synthesis, quantum chemical study and pyrrolidino- and triazoloannulation	44
SIVERGIN Yu.M., BODULEV A.V., UKHOVA N.V., KIREEVA S.M., USMANOV S.M. To the theory of the curing kinetics and formation structure of the system diepoxide—diamine	53
SALIYEVA L.M., SLYVKA N.Yu., VAS'KEVYCH R.I., VOVK M.V. Synthesis of 2,3-dihydroimidazo[2,1- <i>b</i>][1,3]thiazole derivatives by electrophilic cyclization of 3-allyl-2-thioxoimidazolidin-4-ones	64
YASHCHENKO L.N., ALEKSEEVA T.T., TSEBRIENKO T.V. The thermal properties of organic-inorganic IPNs based on cross-linked polyurethane, polyhydroxyethylmethacrylate and poly(titanium oxide) was obtained by the sol-gel method	71

УДК 544.6.018.42-16

Ю.В.Погоренко^{1*}, Р.М.Пшеничний¹, А.О.Омельчук¹, В.В.Трачевський²ПРОВІДНІСТЬ ТА ІОННА РУХЛИВІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$ ¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна² Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, бульвар академіка Вернадського, 36, Київ, 03680, Україна

* e-mail: pogorenko1991@mail.ru

Встановлено, що в системі $(1-x)PbF_2-xNdF_3-SnF_2$ при $0 < x \leq 0.17$ утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення зі структурою $\beta-PbSnF_4$. Невелика кількість NdF_3 ($x \leq 0.07$) у складі синтезованих сполук зменшує провідність на порядок величини у порівнянні з $\beta-PbSnF_4$. При більш високому вмісті трифториду неодиму провідність зростає, найбільшу має зразок $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$. Показано, що іони фтору в синтезованих фторидів знаходяться в трьох структурно-нееквівалентних позиціях, які відрізняються локальним оточенням та рухливістю. Провідність отриманих зразків забезпечують високорухливі міжвузлові аніони фтору.

Ключові слова: тверді фторидпровідні електроліти, гетеровалентне заміщення, фториди свинцю, стануму, неодиму, провідність, числа переносу.

ВСТУП. Одним із пріоритетних напрямів розвитку хімії та хімічної технології є розробка нових матеріалів із заданими транспортними характеристиками та можливістю цілеспрямованого керування ними за рахунок зміни якісного і кількісного складу. Матеріали з високою уніполярною іонною провідністю мають перспективу використання в електрохімічних пристроях різного призначення [1, 2]. До них, зокрема, належать складні сполуки свинцю та стануму, для яких характерна висока рухливість іонів F^- та іонна провідність ($\sigma \sim 10^{-5} - 10^{-3}$ См/см) при відносно невисоких температурах (300–420 К) [1–3].

Фториди свинцю (II) та стануму (II) здатні утворювати в широкому діапазоні концентрацій тверді розчини з фторидами рідкісноземельних елементів [4]. При цьому, внаслідок структурних змін аніонної підгратки за рахунок введення гетеровалентних катіонів, електропровідність останніх може суттєво підвищуватись у порівнянні з вихідними компонентами [5]. Особливу увагу привертають спо-

луки на основі $PbSnF_4$. Висока провідність при кімнатній температурі ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$ См/см) та діелектрична проникність, а також незначний внесок електронної складової роблять сполуки такого типу привабливими для використання в електрохімічних пристроях [6].

Зміна катіонного складу обумовлює утворення сполук, різних за будовою та енергетикою іонних рухів. Відомо, що гетеровалентне заміщення катіонів Pb^{2+} або Sn^{2+} у сполуці $PbSnF_4$ сприяє підвищенню електропровідності за рахунок збільшення кількості дефектів кристалічної ґратки [7, 8]. Так, наприклад, у системі $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ в інтервалі концентрацій $0 < x \leq 0.17$ утворюються тверді розчини заміщення, що ізоструктурні $\beta-PbSnF_4$ [9]. При малій концентрації гетеровалентних замісників Y^{3+} ($x \leq 0.07$) провідність твердих розчинів значно нижча, ніж вихідного $\beta-PbSnF_4$. Зразок складу $Pb_{0.91}Y_{0.09}SnF_{4.09}$ має практично однакові значення провідності зі сполукою $\beta-PbSnF_4$. Найвищу провідність має зразок, що містить 13.0 % мол. YF_3 .

© Ю.В.Погоренко, Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук, В.В.Трачевський, 2016

Проте чітких закономірностей впливу гетеровалентних замісників на іонну рухливість та провідність сполук на основі тетрафторостанату (II) свинцю (II) від складу та температури не встановлено. Тому виявлення взаємозв'язку між природою замісника та механізмом переносу заряду у зазначених фторидних системах є актуальною не лише науковою, але й прикладною проблемою.

У даній роботі представлені результати досліджень транспортних властивостей твердих розчинів гетеровалентного заміщення в системі $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{NdF}_3-\text{SnF}_2$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідними речовинами при синтезі були реактиви: PbF_2 кваліфікації ос.ч., $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4F , SnF_2 — ч.д.а. До розчину нітрату неодиму доливали надлишок розчину фториду амонію, а осад, що утворився при цьому, висушували та прожарювали при 673 К [10].

Тверді розчини гетеровалентного заміщення системи $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{NdF}_3-\text{SnF}_2$ отримували методом плавлення [11]. Суміш вихідних фторидів у відповідних кількостях ретельно перетирали та нагрівали в платинових тиглях в атмосфері аргону до 773 К, витримували 20 хв і охолоджували в режимі вимкненої печі до кімнатної температури.

Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_α -випромінюванням в інтервалі кутів 10–80 град з кроком 0.02 град та експозицією 3 с. Дифрактограми обробляли з використанням комп'ютерних програм Match і UnitCell [12] та бази даних порошкових дифрактограм JCPDS.

Провідність твердих розчинів вивчали методом імпедансної спектроскопії з використанням двохелектродної схеми з платиновими блокуючими електродами за допомогою електрохімічного модуля Autolab (Ekochemie) та частотного аналізатора FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10^{-1} – 10^6 Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ). Для досліджень використовували пресовані зразки полікристалічних сполук діаметром 8 мм і товщиною 2.0–3.0 мм. Вимірювання проводили в діапазоні температур 300–673 К.

Питома провідність отриманих зразків роз-

раховували за наступним рівнянням:

$$\sigma = l/(s \cdot R),$$

де l — товщина таблетки; s — площа контакта; R — активний опір.

Електронну складову провідності досліджували поляризаційним методом Хейбба–Ванера [13] в електрохімічній комірці $(-)\text{Ni}/\text{NiF}_2 + \text{CaF}_2 | \text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x} | \text{Pt}(+)$. Термостатовану комірку поступово поляризували джерелом постійного струму Б5-43 в інтервалі потенціалів 0.1–2.5 В з кроком 0.1 В. Струм, що протікає через комірку, вимірювали цифровим вольтметром АВМ-4307.

Спектри ЯМР ^{19}F записували на спектрометрі Bruker AVANCE 400 в інтервалі температур 293–623 К. Хімічний зсув (δ в м.ч.) вимірювали відносно еталону C_6F_6 з точністю 1 м.ч. Ширину смуг на спектрах (на половині висоти — ΔH) вимірювали в кГц з похибкою не більше 1 %. Обробку експериментальних даних проводили з використанням комп'ютерних програм MestReNova і MagicPlot.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. За даними рентгенофазового аналізу встановлено, що в системі $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{NdF}_3-\text{SnF}_2$ в інтерва-

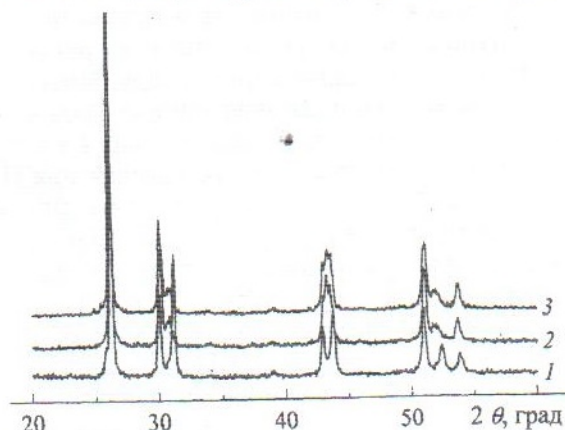


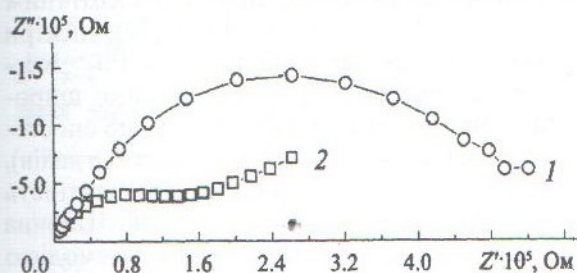
Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків: 1 — $\beta\text{-PbSnF}_4$; 2 — $\text{Pb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$; 3 — $\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{SnF}_{4.15}$.

лі концентрацій NdF_3 $0 < x \leq 0.17$ утворюються монофазні сполуки тетрагональної сингонії (пр.гр. $P4/nmm$), що ізоструктурні $\beta\text{-PbSnF}_4$ (рис. 1). При цьому заміщення частини іонів Pb^{2+} іонами Nd^{3+} приводить до збільшення па-

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки сполук $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$

x	a , Å	V , Å ³
0.05	5.92796	208.3126
0.10	5.93086	208.6184
0.15	5.92009	207.4845
0.17	5.94870	210.5071

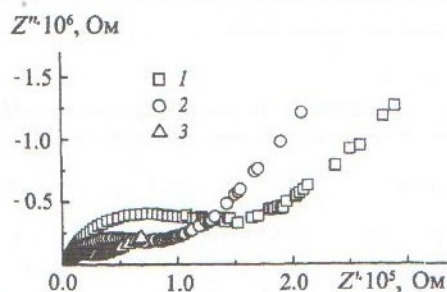
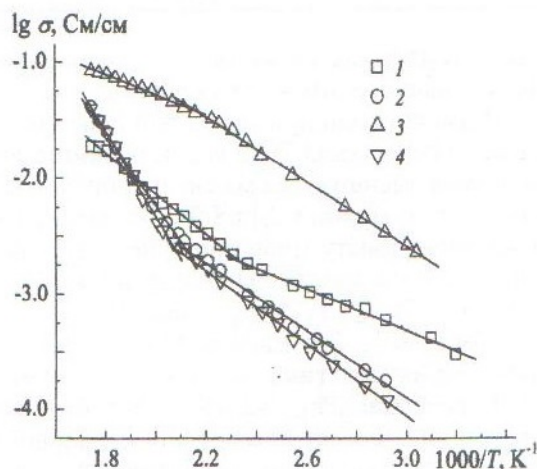
Рис. 2. Імпедансні діаграми твердих розчинів $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$ при температурі 300 К: 1 — $Pb_{0.95}Nd_{0.05}SnF_{4.05}$; 2 — $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$.

раметрів елементарної комірки у порівнянні з чистим β - $PbSnF_4$ (табл. 1).

На рис. 2 представлені типові залежності комплексної провідності полікристалічних зразків $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$. На імпедансних діаграмах в області високих частот реєструється тільки одне деформоване півколо, яке при переході в низькочастотну область трансформується в прямолінійну залежність. Зі збільшенням температури радіус деформованих півкіл зменшується, а самі вони зміщуються в область більш високих частот за рахунок збільшення провідності матеріалів (рис. 3). Відсутність другого півкола на комплексній імпедансній площині свідчить про досить високу гомогенність зразків та відсутність внеску поверхневої провідності. На користь цього свідчать також розраховані значення ємності комплексної провідності зразків при частотах, які відповідають переходу півкола у прямолінійну залежність на імпедансних діаграмах (рис. 2, 3). Отримані значення $(1.0\text{--}4.0) \cdot 10^{-11}$ Ф значно менші, ніж ємність поверхневої провідності кристалітів $(10^{-9}\text{--}10^{-7})$ Ф [14].

Перенос заряду в іонпровідних електролітах пов'язаний із дефектами кристалічної ґратки та іонами-замісниками. Тому будь-які зміни структури речовини будуть впливати на провідність та її залежність від температури.

Залежність питомої провідності досліджуваних зразків від температури задовільно описується рівнянням Арреніуса—Френкеля в координатах $\lg \sigma\text{--}10^3/T$ (рис. 4). Опір зразків визначали при частотах, що відповідають проекції точки переходу півкола імпедансної діаграми в прямолінійну залежність на вісь абсцис [15]. На температурних залежностях провідності (рис. 4) в температурному інтервалі 435—475 К реєструється злом (“фарадеївський фазовий перехід” [16]), притаманний

Рис. 3. Нодографи імпедансу для твердого розчину $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$ при зміні температури: 1 — 300; 2 — 373; 3 — 473 К.Рис. 4. Залежності питомої провідності полікристалічних зразків твердих розчинів $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$: 1 — $PbSnF_4$; 2 — $Pb_{0.95}Nd_{0.05}SnF_{4.05}$; 3 — $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$; 4 — $Pb_{0.85}Nd_{0.15}SnF_{4.15}$.

Таблиця 2

Параметри електропровідності твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnF}_{4+x}$

Зразок	ΔE_a , еВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см	T , К
$\beta\text{-PbSnF}_4$	0.20	2.27	$1.88 \cdot 10^{-2}$	573
	0.36	4.19	$9.02 \cdot 10^{-4}$	353
$\text{Pb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$	0.54	5.92	$6.47 \cdot 10^{-2}$	573
	0.31	3.30	$1.80 \cdot 10^{-4}$	353
$\text{Pb}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{SnF}_{4.1}$	0.35	3.28	$4.08 \cdot 10^{-2}$	573
	0.19	1.42	$4.80 \cdot 10^{-3}$	353
$\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{SnF}_{4.15}$	0.79	8.22	$4.21 \cdot 10^{-2}$	573
	0.35	3.69	$1.32 \cdot 10^{-4}$	353
$\text{Pb}_{0.83}\text{Nd}_{0.17}\text{SnF}_{4.17}$	0.36	4.21	$1.11 \cdot 10^{-2}$	573
	0.27	3.14	$6.19 \cdot 10^{-4}$	353

Таблиця 3

Електронна провідність та числа переносу при 423 К

Зразок	$\sigma_{\text{ел}}$	$\sigma_{\text{пит}}$	t_F
	См/см		
$\text{Pb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$	$7.87 \cdot 10^{-5}$	$9.84 \cdot 10^{-4}$	0.92
$\text{Pb}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{SnF}_{4.1}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$2.05 \cdot 10^{-2}$	0.96
$\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{SnF}_{4.15}$	$5.30 \cdot 10^{-5}$	$8.84 \cdot 10^{-4}$	0.94
$\text{Pb}_{0.83}\text{Nd}_{0.17}\text{SnF}_{4.17}$	$3.19 \cdot 10^{-4}$	$1.22 \cdot 10^{-4}$	0.96

більшості твердих електролітів з флюоритовою і антифлюоритовою структурою.

Відмічено, що при заміщенні невеликою кількістю NdF_3 ($x \leq 0.07$) провідність синтезованих зразків зменшується майже на порядок величини у порівнянні з $\beta\text{-PbSnF}_4$. З подальшим збільшенням вмісту трифториду неодиму провідність сполук зростає. Найвищу провідність має сполука $\text{Pb}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{SnF}_{4.1}$ (табл. 2).

Методом Хебба–Вагнера [13] з вольт-амперних характеристик електрохімічної комірки $(-)\text{Ni}/\text{NiF}_2 + \text{CaF}_2 | \text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnF}_{4+x} | \text{Pt}(+)$ була виконана оцінка внеску електронної складової в загальну електропровідність синтезованих сполук та розраховано числа переносу за іонами F^- . Встановлено, що числа переносу аніонів фтору в сполуках вищі за 0.91 і практично не залежать від концентрації NdF_3 (табл. 3).

Додаткову інформацію про природу носіїв заряду в досліджуваній системі отримували методом високотемпературної ЯМР-спектроскопії (^{19}F). На рис. 5 на прикладі твердого розчину $\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{SnF}_{4.15}$ представлено характерні для сполук $\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnF}_{4+x}$ спектри ЯМР ^{19}F при зміні температури. На відміну від спектрів тетрагональної β -модифікації PbSnF_4 , що при 300 К описуються вузькою одиничною практично симетричною функцією Лоренца з хімічним зсувом ~ 126 м.ч. та $\Delta H \sim 3$ кГц [17], спектри ЯМР ^{19}F для твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnF}_{4+x}$ представляють собою набір широких смуг (рис. 6). Форма спектру, що спостерігається (суперпозиція декількох сигналів), свідчить про структурну нееквівалентність іонів фтору у кристалічній ґратці. Ширина спектральних смуг обумовлена взаємодією магнітних моментів ядер фтору між собою. Отримані спектри подібні до спектрів ЯМР на ядрах ^{19}F твердих електролітів зі структурою тісоніту [18].

Спектри ЯМР можна представити як суперпозицію трьох компонентів: P_1 , P_2 гаусової форми і P_3 лоренцевої форми (рис. 6). Наявність у спектрах декількох компонентів обумовлена структурною нееквівалентністю іонів фтору.

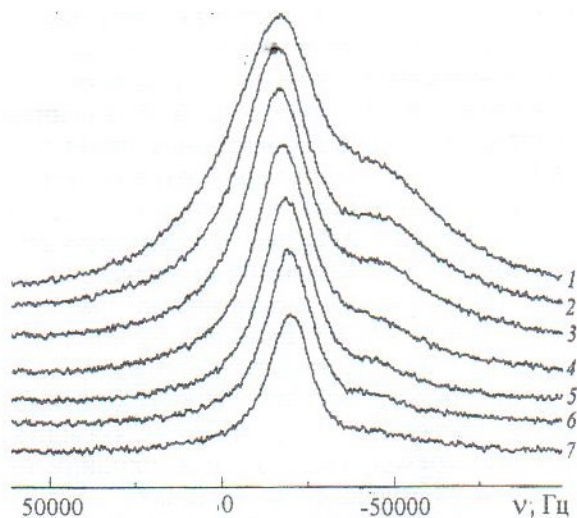


Рис. 5. Спектри ЯМР ^{19}F зразка $\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{SnF}_{4.15}$ при зміні температури: 1 – 300; 2 – 373; 3 – 423; 4 – 473; 5 – 523; 6 – 573; 7 – 623 К.

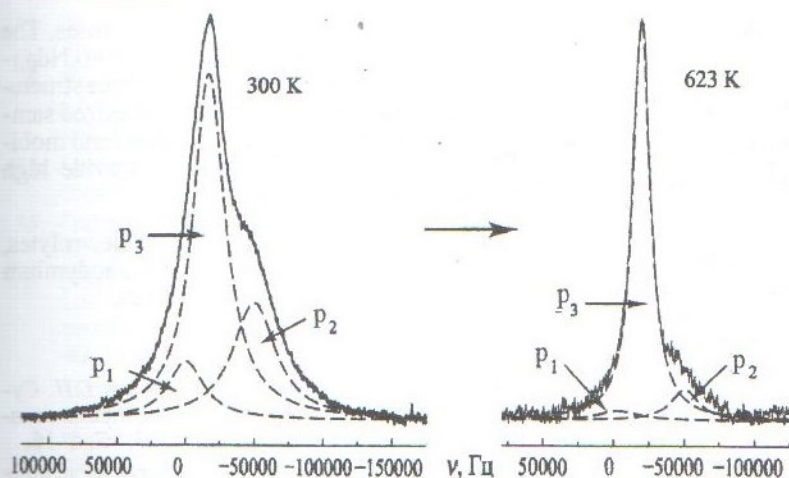


Рис. 6. Еволюція компонентного складу спектрів ЯМР ^{19}F зразка $\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{SnF}_{4.15}$ при зростанні температури.

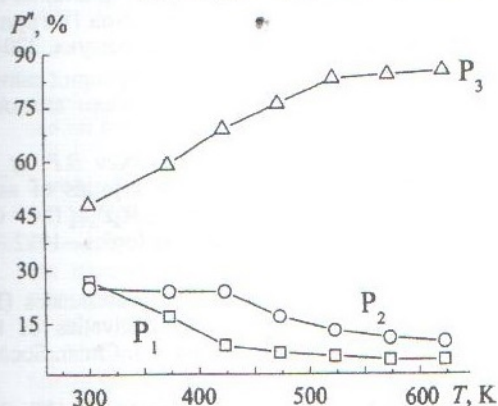


Рис. 7. Розподіл аніонів фтору за місцями локалізації в кристалічній ґратці $\text{Pb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{SnF}_{4.15}$ при різних температурах за даними ЯМР ^{19}F -спектроскопії.

тністю іонів фтору, концентрацію яких можна оцінити за їхніми інтегральними інтенсивностями. Внесок “високорухливих” форм іонів (компонент P_3) при 300 К перевищує 30 % та зростає зі збільшенням температури, досягаючи значень 83—85 % при 623 К для сполуки $\text{Pb}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{SnF}_{4.1}$. Зростання кількості високорухливих фторидних аніонів реалізується за рахунок фторид-іонів локально рухливої (P_2) та нерухливої (P_1) підсистем (рис. 7). Концентрація різних видів іонів залежить також від вмісту трифториду неодиму. Це, в свою чергу, впливає на вигляд спектрів ЯМР ^{19}F (рис. 8).

Зі збільшенням температури відбувається

ся перерозподіл між позиціями фторид-іонів у структурі синтезованих зразків. Домінуючою за інтегральною інтенсивністю у суперпозиції стає вузький компонент, що відповідає рухливим (міжвузловим) іонам фтору.

ВИСНОВКИ. Тверді розчини гетеровалентного заміщення зі структурою $\beta\text{-Pb-SnF}_4$ у системі $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{NdF}_3-\text{SnF}_2$ утворюються при $0 < x \leq 0.17$. Встановлено, що заміщення невеликою кількістю NdF_3 ($x \leq 0.07$) зменшує провідність сполук на порядок величини у порівнянні з

$\beta\text{-PbSnF}_4$. З подальшим збільшенням вмісту трифториду лантаніду провідність зростає. Найкращі транспортні характеристики має сполука $\text{Pb}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{SnF}_{4.1}$.

Аніони фтору займають три структурно-нееквівалентні позиції. Рухливі аніони фтору локалізовані переважно в міжвузлових позиціях (F_3). Їх концентрація при 300 К перевищує 30 % і зростає із збільшенням температури, досягаючи граничних значень 83—85 % при 623 К. Обмін іонами фтору між нееквівалентними підсистемами зі збільшенням температури та ступеня заміщення зростає, що

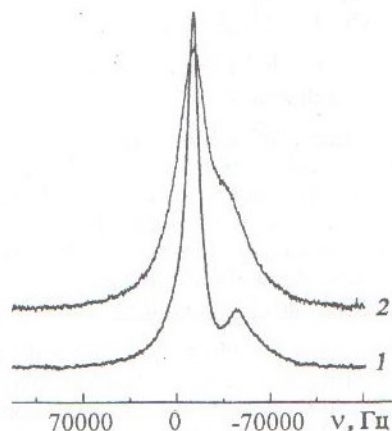


Рис. 8. Спектри ЯМР ^{19}F зразків $\text{Pb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$ (1) та $\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{SnF}_{4.15}$ (2) при 300 К.

відображається на температурних залежностях електропровідності.

ПРОВОДИМОСТЬ И ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$

Ю.В.Погоренко^{1*}, Р.М.Пшеничний¹, А.А.Омельчук¹, В.В.Трачевський²

¹ Інститут общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03680, Украина

² Інститут металлофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, бульвар академика Вернадського, 36, Киев, 03680, Украина

* e-mail: pogorenko1991@mail.ru

Установлено, что в системе $(1-x)PbF_2-xNdF_3-SnF_2$ при $0 < x \leq 0.17$ образуются твердые растворы гетеровалентного замещения со структурой $\beta-Pb-SnF_4$. Небольшое количество NdF_3 ($x \leq 0.07$) в составе синтезированных соединений уменьшает проводимость на порядок величины по сравнению с $\beta-Pb-SnF_4$. При более высоком содержании трифторида неодима проводимость растет, наибольшую имеет образец $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$. Показано, что ионы фтора в синтезированных фторидах находятся в трех структурно-неэквивалентных позициях, которые отличаются локальным окружением и подвижностью. Проводимость полученных образцов обеспечивают высокоподвижные межузловые анионы фтора.

Ключевые слова: твердые фторидпроводящие электролиты, гетеровалентное замещение, фториды свинца, олова, неодима, проводимость, числа переноса.

CONDUCTIVITY AND ION MOBILITY OF SOLID SOLUTIONS $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$

Yu.V.Pogorenko^{1*}, R.M.Pshenichnyi¹, A.O.Omel'chuk¹, V.V.Trachevskii²

¹ Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

² Kurdyumov Institute of Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 36 Academic Vernadsky bul., Kyiv, 09680, Ukraine

* e-mail: pogorenko1991@mail.ru

In the system $(1-x)PbF_2-xNdF_3-SnF_2$ at $0 < x \leq 0.17$ formed heterovalent substitution solid solutions of structural with $\beta-Pb-SnF_4$. A small concentration NdF_3 ($x \leq 0.07$) composed of synthesized compounds reduces the conductivity of an order of magnitude compared to $\beta-Pb-SnF_4$. At a high concentration

of neodymium trifluoride conductivity increases. The highest conductivity is inherent in the $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$ sample. The fluoride ions occupy three structurally nonequivalent positions in the synthesized samples, which differ in the local environment and mobility. The conductivity of the samples provide high mobile interstitial fluoride ions.

Key words: solid fluoride-conducting electrolytes, heterovalent substitution, lead, tin and neodymium fluorides, conductivity, transport numbers.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. Суперионные материалы на основе дифторида свинца // Неорган. материалы. -1997. -33. -С. 5–16.
2. Сорокин Н.И. Твердые электролиты на основе SnF_2 // Там же. -2004. -40, № 9. -С. 1128–1136.
3. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы (III). -Владивосток: Дальнаука, 2004.
4. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и системы с его участием // Успехи химии. -2004. -73. -С. 404–434.
5. Fedorov P.P., Turkina T.M., Sobolev B.P. et al. Ionic conductivity in the single crystals of non-stoichiometric fluorite phases $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba; R = , La-Lu$) // Solid State Ionics. -1982. -6, № 4. -P. 331–335.
6. Donaldson J.D., Senior B.J. Fluorostannates (II): the Nontransit ion-metal (II) Derivatives of the Complex Tin (II) Fluoride Ions // J. Chem. Soc. A. -1967. -P. 1821–1825.
7. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. Ionic conductivity of tetragonal $PbSnF_4$ substituted by aliovalent cations Zr^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} and Na^{+} // Solid State Ionics. -1992. -52, № 1–2. -P. 53–59.
8. Кавун В.Я., Рябов А.И., Телин И.А. и др. Ионная подвижность и проводимость в $PbSnF_4$, допированном фторидом щелочного металла, по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Журн. структур. химии. -2012. -53, № 2. -С. 292–296.
9. Погоренко Ю.В., Пшеничний Р.М., Омельчук А.А., Трачевський В.В. Электропроводность твердых растворов гетеровалентного замещения системы $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ // Электрохимия. -2016. -52, № 4. -С. 1–11.
10. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Пер. с нем. / Под ред. Г.Брауэра. -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
11. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Никольская О.К. и др. Электрофизические свойства $PbSnF_4$, полученного различными методами // Неорган. материалы. -2001. -37, № 11. -С. 1378–1382.

12. *The Collaborative Computational Projects (CCPs)*.
Електронний доступ: <http://www.ccp14.ac.uk>
13. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung // *Z. Elektrochem.* -1956. -**60**. -P. 4–7.
14. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes // *Prog. Solid State Chem.* -1993. -**22**. -P. 111–195.
15. Гоффман В.Г., Михайлова А.М., Топоров Д.В., Телегина О.С. Диффузионные процессы в серебропроводящем твердом электролите в концепции модели Графова–Укше адсорбционной релаксации двойного слоя // *Электрохимия*. -2007. -**43**, № 6. -С. 657–664.
16. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Нестехиометрические фториды — твердые электролиты для электрохимических устройств : Обзор // *Кристаллография*. -2007. -**52**, № 5. -С. 870–892.
17. Изосимова М.Г., Лившиц А.И., Бузник В.М. и др. Механизм диффузии ионов фтора в твердых электродах со структурой тисонита // *Физика тв. тела*. -1986. -**28**, № 9. -С. 2644–2647.
7. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. Ionic conductivity of tetragonal $PbSnF_4$ substituted by aliovalent cations Zr^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} and Na^+ . *Solid State Ionics*. 1992. **52** (1–2): 53.
8. Kavun V.Ya., Ryabov A.I., Telin I.A. et al NMR and impedance spectroscopy data on the ionic mobility and conductivity in $PbSnF_4$ doped with alkali metal fluoride. *Journal of Structural Chemistry*. 2012. **53** (2): 290.
9. Pogorenko Yu.V., Pshenichnyi R.N., Omel'chuk A.A., Trachevskii V.V. Electric conductivity of heterovalent substitution solid solutions of the $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ system. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2016. **52** (4): 374.
10. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie: In drei Bänden / Herausgegeben von Georg Brauer / Band 1 (Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1975).
11. Sorokin N.I., Fedorov P.P., Nikol'skaya O.K., Niskeeva O.A., Rakov E.G., Ardashnikova E.I. Electrical properties of $PbSnF_4$ materials prepared by different methods. *Inorganic Materials*. 2001. **37** (11): 1178.
12. *The Collaborative Computational Projects (CCPs)*.
Electronic access: <http://www.ccp14.ac.uk>
13. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung. *Z. Elektrochem.* 1956. **60**: 4.
14. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes. *Prog. Solid State Chem.* 1993. **22**: 111.
15. Goffman V.G., Mikhailova A.M., Toporov D.V., Telegina O.S. Diffusion processes in silver-conducting solid electrolyte in terms of the Grafov–Ukshe model of adsorption relaxation of double layer. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2007. **43** (6): 625.
16. Sorokin N.I., Sobolev B.P. Nonstoichiometric Fluorides — Solid Electrolytes for Electrochemical Devices: A Review. *Crystallography Reports*. 2007. **52** (5): 842.
17. Izosimova M.G., Livshits A.I., Buznik V.M., Fedorov P.P., Krivandina Ye.A., Sobolev B.P. Diffusion mechanism of fluorine ions in solid electrolytes having the tysonite structure. *Soviet Physics Solid State*. 1986. **28** (9): 1482.
1. Sorokin N.I., Fedorov P.P. Superionic materials based on lead fluoride. *Inorganic Materials*. 1997, **33** (1): 1.
2. Sorokin N.I. SnF_2 -based solid electrolytes. *Inorganic Materials*. 2004. **40** (9): 989.
3. Kavun V.Ya., Sergienko V.I. Diffusion mobility and ion transport in crystalline and amorphous fluorides of group IV elements and antimony (III) (Vladivostok: Dal'nauka, 2004) [in Russian].
4. Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. Lead difluoride and related systems. *Russ. Chem. Rev.* 2004. **73** (4): 371.
5. Fedorov P.P., Turkina T.M., Sobolev B.P. et al. Ionic conductivity in the single crystals of non-stoichiometric fluorite phases $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $R = Y, La-Lu$). *Solid State Ionics*. 1982. **6** (4): 331.
6. Donaldson J.D., Senior B.J. Fluorostannates (II): the Nontransit ion-metal (II) Derivatives of the Complex Tin (II) Fluoride Ions. *J. Chem. Soc. A*. 1967: 1821.

REFERENCES

Надійшла 12.04.2016

УДК 546.43' 723 – 36: 544.23.022.246

К.Д.Соловйова^{1*}, О.П.Федорчук¹, М.О.Попов², І.В.Зависляк², А.Г.Білоус¹

РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАГНІТОКЕРОВАНИХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ “ТОВСТА ПЛІВКА ФЕРИТУ НІКЕЛЮ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ — ДІЕЛЕКТРИЧНИЙ РЕЗОНАТОР α - Al_2O_3 ”

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03680, Україна

² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: solovyovak@mail.ru

Одержано товсті нанокристалічні плівки фериту нікелю зі структурою шпінелі. Розроблено магнітокеровані резонансні композиційні наногетероструктури “товста плівка фериту нікелю — α - Al_2O_3 ” на основі отриманих плівок.

Ключові слова: ферит нікелю, нанокристалічні товсті плівки, діелектричні резонатори, золь-гель синтез.

ВСТУП. Постійний розвиток систем зв'язку та передачі інформації вимагає вдосконалення елементної бази й технічних рішень в області надвисоких частот [1–3]. За допомогою фільтрів на основі діелектричних резонаторів і мікросмужкових ліній вдалось створити системи прийому та передачі інформації, що відзначаються високою добротністю і стійкістю до зовнішніх впливів [4–8]. Проте дані системи мають суттєвий недолік, а саме, неможливість динамічного керування їх характеристиками (центральною частотою, добротністю, рівнем втрат). У той же час використання компонентів, характеристиками яких можна керувати електричним чином, дозволяє значно розширити функціональні можливості НВЧ-приладів. Одним із підходів до реалізації такого електричного керування НВЧ-характеристиками є розробка композиційних резонансних елементів, що являють собою високодобротний резонатор з полікристалічного корунду (α - Al_2O_3), на який наноситься плівка феромагнітного матеріалу [9]. У даному випадку з'являється можливість впливу на характеристики резонансного елементу за рахунок керування магнітною сприйнятливістю матеріалу магнітним полем.

Для феромагнітної складової перспектив-

ним матеріалом є товсті (кілька десятків і навіть сотень нм) плівки феритів [10], зокрема фериту нікелю зі структурою шпінелі. Це обумовлено тим, що цей магнітний матеріал характеризується високою намагніченістю насичення, яка забезпечує високу чутливість до магнітного поля, і може бути використаний при створенні резонансних елементів, що працюють у сантиметровому діапазоні частот.

Одним з перспективних методів отримання товстих кристалічних плівок є метод трафаретного друку [11, 12], який дозволяє одержати щільні плівки, товщину яких можна регулювати в процесі їх нанесення. Суспензія для нанесення товстих плівок за цим методом складається з неорганічного порошкового прекурсор та органічної складової. Тому отримання товстих високощільних плівок методом трафаретного друку в першу чергу залежить від мікроструктури порошкового прекурсор (розміру і агрегації частинок) та природи органічної компоненти.

Метою даної роботи є синтез товстих нанокристалічних плівок фериту нікелю зі структурою шпінелі на поверхні високодобротного діелектричного резонатору та розробка на їх основі композиційних магнітокерованих на-

ногетероструктур для застосувань у техніці НВЧ.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез порошкових прекурсорів фериту нікелю (NiFe_2O_4) зі структурою шпінелі. Порошкові прекурсори NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі для синтезу товстих плівок були отримані цитратним золь-гель методом. В якості вихідних реагентів були використані аналітично чисті солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, водний розчин аміаку (25 %) та лимонна кислота (СА). Нітрати Fe^{3+} та Ni^{2+} (у співвідношенні $\text{Fe}:\text{Ni} = 1/2$) розчиняли в дистильованій воді. До водного розчину нітратів солей додавали лимонну кислоту в співвідношенні до загальної концентрації катіонів металів (мол.) $\text{CA}/\text{M} = 1.5$. До отриманого розчину при безперервному перемішуванні додавали 25 %-й водний розчин аміаку до досягнення рН 7. Одержані розчини нагрівали до 353 К протягом 90 хв при постійному перемішуванні до утворення в'язкого гелю. Після цього гель піддавали термообробці при температурі 473 К до утворення порошку. Наночастки NiFe_2O_4 отримували після поетапної термообробки порошку при температурах 673 К (60 хв) та 873—1173 К (120 хв).

Синтезовані порошки NiFe_2O_4 досліджували методами рентгенофазового (РФА) і повнопрофільного рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-4 (CuK_α -випромінювання). Розміри та морфологія часток порошку визначені за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) на приладі 125К фірми Selmi.

Синтез та дослідження товстих нанокристалічних плівок NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі. Для нанесення плівок використовували суспензії, що складалися з порошкового прекурсору та органічної складової. В якості органічної складової застосовували розчин фотополімеру гідроксипропілу метакрилату. Готували суспензії з концентраціями 175, 350 та 525 г/л (кількість порошку (г) в 1 л фотополімеру), наносили їх методом трафаретного друку на поверхню полікристалічного корунду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Одержані плівки різної товщини (50, 70, 100, 200 мкм) сушили під дією ультрафіолетового випромінювання протягом 1 год.

Амплітудно-частотні характеристики одержаних композиційних наногетероструктур

“товста плівка NiFe_2O_4 — високودобротний резонатор $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ” вимірювали на векторному аналізаторі НВЧ класу Agilent N5230A (PNA-L Network Analyzer).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На рис. 1 представлені дифрактограми зразків, отриманих при термообробці ($T = 873\text{—}1173\text{ К}$) золь-гель прекурсорів. На дифрактограмах зразків після термообробки при 873—1073 К спостерігаються, крім ліній фази NiFe_2O_4 , лінії фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1, дифрактограми 1–3). Однофазний NiFe_2O_4 зі структурою шпінелі утворюється при 1173 К (дифрактограма 4).

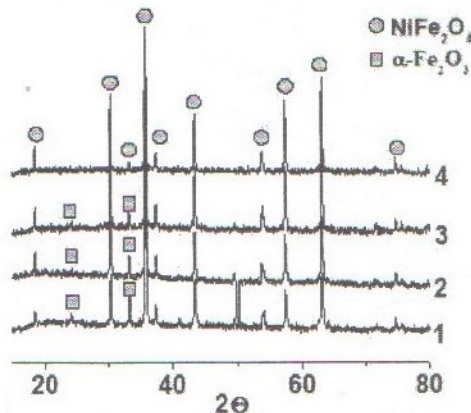


Рис. 1. Рентгенограми товстих плівок фериту нікелю, одержаних після термообробки при різних температурах: 1 — 873; 2 — 973; 3 — 1073; 4 — 1173 К.

Результати електронної мікроскопії однофазного зразку після його термообробки при температурі 1173 К представлені на рис. 2. Як видно з мікрофотографії, мікроструктура одержаного порошку фериту нікелю зі структурою шпінелі характеризується пластинчастою формою частинок з середнім діаметром $d_{\text{ср}} = 85\text{ нм}$.

На рис. 3 наведені амплітудно-частотні характеристики композиційних резонаторів “товста плівка NiFe_2O_4 — високودобротний резонатор $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ” при різних товщинах плівок фериту нікелю ($h = 50, 70, 100$ та 200 мкм) для співвідношення нанопорошку фериту та фотополімеру у плівкоутворюючій суспензії (рівному 175 г порошку на 1 л фотополімеру). Як видно з рисунку, у всіх випадках відбува-

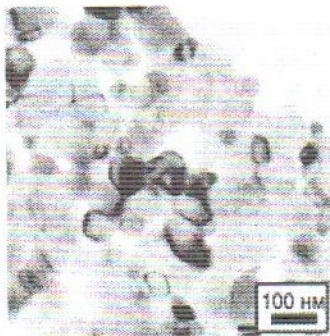


Рис. 2. Мікрофотографія наночастинок фериту нікелю, одержаних після термообробки при 1173 К.

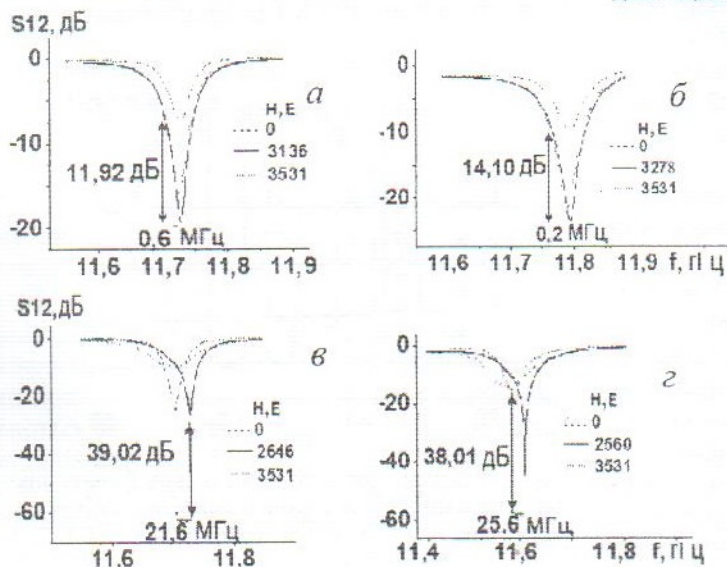


Рис. 3. Амплітудно-частотні характеристики ферит-діелектричного резонатору з феритом нікелю при різних значеннях магнітного поля при товщині плівки фериту нікелю: а—50; б—70; в—100; г—200 мкм. Концентрація плівкоутворюючої суспензії — 175 г/л.

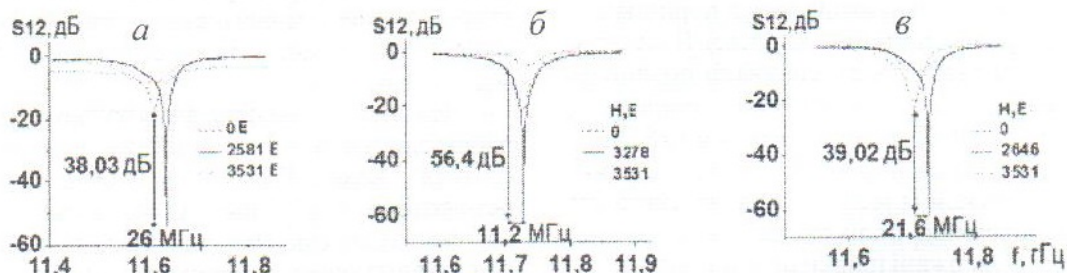


Рис. 4. Амплітудно-частотні характеристики ферит-діелектричного резонатору з феритом нікелю при різних значеннях магнітного поля у випадку товщини плівок фериту 100 мкм. а — концентрація плівкоутворюючої суспензії 175; б — 350; в — 525 г/л.

ється зміна рівня втрат енергії електромагнітної хвилі (S_{12} , dB) при збільшенні напруженості постійного магнітного поля (H , E). При цьому композиційні резонатори з товщиною плівок (h) фериту нікелю 50 та 70 мкм проявили слабкішу реакцію на магнітне поле в порівнянні з композиційними резонаторами, в яких товщини феромагнітних плівок складали 100 та 200 мкм. Так, максимальна різниця рівня втрат для композиційних структур з h 50 та 70 мкм становила близько 12.5 і 15 dB (рис.3, а, б), а резонаторів з товщиною плівок, рівною 100 та 200 мкм, — 45.9 та 42.1 dB (рис. 3, в, г) відповідно. Крім того, з рис. 3 видно, що в усіх одержаних композитних резонаторах

резонансна частота змінюється під дією зовнішнього магнітного поля. Найбільший ефект зміни частоти ($\Delta f = 26$ МГц) спостерігається для зразка з товщиною феромагнітної плівки 100 мкм (рис. 3, в). Тому оптимальними для розробки композиційних резонаторів були вибрані плівки з товщиною 100 мкм.

Для того, щоб визначити оптимальну концентрацію плівкоутворюючої суспензії з метою створення ефективних композиційних резонаторів нами були досліджені два резонатори з товщиною плівки фериту нікелю 100 мкм при співвідношеннях порошку фериту (γ) та фотолімеру (λ), рівних 350 та 525 г/л.

Амплітудно-частотні харак-

теристики одержаних композиційних резонаторів показані на рис. 4. Як видно з рисунку, при збільшенні концентрації порошку в плівкоутворюючій суспензії рівень втрат збільшується. Так, при концентрації суспензії 350 г/л різниця рівня втрат становила 56.4 дБ, а для концентрації 525 г/л — 39.02 дБ. Проте, в той же час, величина зсуву частоти під дією магнітного поля для зразка з концентрацією суспензії 175 г/л становить 26 МГц, 350 г/л — 11.2 МГц, 525 г/л — 21.6 МГц.

Враховуючи зсув центральної частоти резонансів, досягнуті рівні втрат на резонансній частоті та кількість витраченого матеріалу, найкращим компромісним рішенням для технічних застосувань є композиційний діелектричний резонатор з товщиною плівки фериту нікелю, рівною 100 мкм, та концентрацією плівкоутворюючої суспензії 175 г/л.

ВИСНОВКИ. Одержані плівкоутворюючі суспензії з різною концентрацією (175, 350 та 525 г/л) для синтезу товстих нанокристалічних плівок фериту нікелю зі структурою шпінелі. Методом трафаретного друку виготовлено товсті плівки на поверхні діелектричного резонатора $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ товщиною 50, 70, 100 та 200 мкм. Мікроструктура плівок фериту нікелю характеризується пластинчастою формою частинок з середнім діаметром 85 нм.

Досліджено можливість магнітного керування параметрами композиційних структур "діелектричний резонатор $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — плівка фериту". Записано та проаналізовано криві резонансного поглинання композиційного резонатора з впливом зовнішнього магнітного поля та без нього. Встановлено, що магнітне поле чинить помітний вплив на резонансну частоту і суттєвий вплив на добротність та коефіцієнт передачі структури. Показано, що найбільші керовані магнітним полем зміни коефіцієнту передачі та зсув резонансної частоти були характерні для плівки товщиною 100 мкм і становили 56.4 дБ та 26 МГц відповідно. Це доводить перспективність запропонованої у даній роботі схеми електричного управління параметрами діелектричного резонатора для створення на її основі магнітокерованих НВЧ-елементів.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ "ТОЛСТАЯ ПЛЕНКА ФЕРРИТА НИКЕЛЯ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ — ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЕЗОНАТОР $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ "

Е.Д.Соловьева^{1*}, А.П.Федорчук¹, М.А.Попов², И.В.Зависляк², А.Г.Белос¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академika Палладина, 32-34, Киев, 03680, Украина*

² *Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина*

* e-mail: solovyovak@mail.ru

Получены толстые нанокристаллические пленки феррита никеля со структурой шпинели. Разработаны магнитоуправляемые резонансные композиционные наногетероструктуры "толстая пленка феррита — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ " на основе полученных пленок.

Ключевые слова: феррит никеля, нанокристаллические толстые пленки, диэлектрические резонаторы, золь-гель синтез.

DEVELOPMENT THE COMPOSITE MAGNETICALLY HETEROSTRUCTURES BASED ON "THICK FILM OF SPINEL NICKEL FERRITE — DIELECTRIC RESONATOR $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ "

K.D.Solovyova^{1*}, O.P.Fedorchuk¹, M.O.Popov², I.V.Zavislyak², A.G.Belous¹

¹ *Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine*

² *Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine*

* e-mail: solovyovak@mail.ru

Nanocrystalline nickel ferrite thick films with a spinel structure have been obtained. Magnetically resonant composite nanoheterostructures "thick film ferrite — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ " based on obtained film have been developed.

Key words: nickel ferrite, nanocrystalline thick film, dielectric resonators, sol-gel synthesis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Adam J.D., Davis L.E., Dionne G.F. et al. Ferrite devices and materials // IEEE Trans. MTT. -2002. -50, № 3. -P. 721-773.
2. Vizard D.R. Millimeter-wave applications: From satellite communications to security systems // Microwaves J. -2006. -49. -P. 22-36.

3. Harris V.G., Chen Z., Chen Y. et al. Ba-hexaferrite films for next generation microwave devices // *J. Appl. Phys.* -2006. -99, № 8. -P. 08M911-1—08M911-5.
4. Ильченко М.Е. Диэлектрические резонаторы. -М.: Радио и связь, 1989.
5. Kajfez D., Guillon P. Dielectric resonators. 2nd ed. -Atlanta: Noble Publ. Corporation. -1998. -8, № 5.
6. Wang C., Zaki K.A. Dielectric Resonators and Filter // *IEEE Microwave Magazine*. -2007. -P. 115–127
7. Безбородов Ю.М., Нарытний Т.Н., Федоров В.Б. Фильтры СВЧ на диэлектрических резонаторах. -Киев: Техника, 1989.
8. Ковалев И.С., Голубев В.И., Кузнецов Е.Г. и др. Конструирование и расчет полосковых устройств. -М.: Советское Радио, 1974.
9. Krupka J., Abramowicz A., Derzakowski K. Magnetically tunable filters for cellular communication terminals // *IEEE Trans. Microw. Theor. Tech.* -2006. -54. -P. 2329–3335.
10. Harris V.G. Modern Microwave Ferrites // *IEEE Trans. Mag.* -2012. -48, № 3. -P. 1075–1104.
11. Harris V.G., Geiler A., Chen Y. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* -2009. -321. -P. 2035–2047.
12. Barry Garter C., Grant Norton M. Ceramic Materials: Science and Engineering. -Springer Science & Business Media.. -2013. -P. 799.
3. Harris V.G., Chen Z., Chen Y., Yoon S., Sakai T., Gieler A., Yang A., He Y., Ziemer K.S., Sun N.X., Vittoria C. Ba-hexaferrite films for next generation microwave devices. *J. Appl. Phys.* 2006. 99(8): 08M911-1.
4. Ilchenko M.E. *Dielectric resonators* (Moscow: Radio i svyaz, 1989). [in Russian].
5. Kajfez D., Guillon P. *Dielectric resonators*. (Atlanta: 2nd ed., Noble Publishing Corporation, 1998).
6. Wang C., Zaki K.A. Dielectric Resonators and Filter. *IEEE Microwave Magazine*. 2007: 115.
7. Bezborodov Yu.M., Narytnik T.N., Fedorov V.B. Microwave filters based on dielectric resonators. (Kyiv: Tehnica, 1989). [in Russian].
8. Kovalev I.S., Golubev V.I., Kuznetsov Ye.G., Lipkovich E.B., Lukashev V.M. Design and calculation of strip devices (Moscow.: Soviet Radio, 1974). [in Russian].
9. Krupka J., Abramowicz A., Derzakowski K. Magnetically tunable filters for cellular communication terminals. *IEEE Trans. Microw. Theor. Tech.* 2006. 54: 2329.
10. Harris V.G. Modern Microwave Ferrites. *IEEE Trans. Mag.* 2012. 48 (3): 1075.
11. Harris V.G., Geiler A., Chen Y., Yoon S.D., Wu M., Yang A., Chen Z., He P., Parimi P.V., Zuo X., Patton C.E., Abe M., Acher O., Vittoria C. *J Magn. Magn. Mater.* 2009. 321: 2035.
12. Garter B.C., Norton G.M. *Ceramic Materials: Science and Engineering* (Springer Science & Business Media, 2013).

REFERENCES

Надійшла 02.11.2015

А.М.Міщенко*

НЕЕМПІРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ
ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТАУТОМЕРІВ МЕТИЛАЦЕТОАЦЕТАТУ*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна*** e-mail: a.m.mishchenko@ukr.net*

Проведено неемпіричний розрахунок таутомерів метилацетоацетату з урахуванням електронної кореляції за теорією збурення Меллера–Плессета 2-го порядку. Встановлено, що серед 22 досліджених базисних наборів найвищу точність обчислення геометричних параметрів кетонного таутомеру забезпечує тричі розщеплений базис сімейства Карлсруе з доданим набором поляризаційних функцій. Розрахунок енольного таутомеру з використанням зазначеного базису показав, що величина π -електронного спряження у фрагменті $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$ менша, ніж в енолі ацетилацетону, внаслідок впливу атома кисню CH_3O -групи. Методом обмеженої конфігураційної взаємодії CIS знайдено, що електронні переходи між основним та збудженими станами в обох таутомерах відбуваються за участі молекулярних орбіталей, частково локалізованих на цьому атомі. На підставі виконаних розрахунків довгохвильову смугу в УФ-спектрі метилацетоацетату інтерпретовано як $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехід енолу, а короткохвильову — як $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехід кетону. Для обох таутомерів у гармонічному наближенні здійснено нормально-координатний аналіз, на підставі якого виконано віднесення основних смуг поглинання в експериментальному ІЧ-спектрі метилацетоацетату (знайдений масштабний коефіцієнт дорівнює 0.969). Розрахована константа кето-енольної рівноваги становить 0.138, що відповідає 12 %-му вмісту енолу в рівноважній суміші.

Ключові слова: метилацетоацетат, неемпіричні розрахунки, MP2, CIS, делокалізація електронної густини, нормально-координатний аналіз, ІЧ-спектри, УФ-спектри.

ВСТУП. Останнім часом спостерігається зростання інтересу до координаційних сполук металів різної природи з β -кетоестерами, що пояснюється перспективністю їх використання в якості вихідних речовин для створення поліфункціональних матеріалів [1–4]. Особливістю будови молекул β -кетоестерів є наявність атома кисню, сполученого з однією з двох карбонільних груп, що приводить до гіперспряження його неподілених електронних пар (НЕП) з розпушувальною орбіталлю, локалізованою на зв'язку $\text{C}=\text{O}$ [5, 6]. Це стабілізує подвійний зв'язок в естерній CO -групі і, очевидно, є причиною зменшення стійкості хелатних комплексів β -кетоестерів у порівнянні з аналогічними комплексами β -дикетонів. Так, наприклад, $\lg k_1$ першої константи утворення для комплексів рідкісноземельних ме-

талів (La, Pr, Nd, Y) з етилацетоацетатом $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ [7] у середньому на 0.8 одиниць менші, ніж для комплексів цих же металів з пропіонацетоном $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ [8]. Цей факт може бути зумовлено меншою делокалізацією π -електронної густини в хелатному фрагменті β -кетоестератного ліганду порівняно з β -дикетонатним. Наведений приклад демонструє важливість вивчення електронної будови лігандів для пояснення властивостей їх координаційних сполук.

Доступним способом дослідження просторової та електронної структури молекул є розрахункова квантова хімія [9–11]. Закономірним питанням, яке постає при використанні квантово-хімічних методів, є оцінка похибки розрахунку. Згідно з нормами ІЮПАК точність результату визначається двома ве-

личинами: власне точністю (precision), що характеризує розсіювання дослідних значень повторних вимірів, та правильністю (accuracy), що характеризує різницю між одержаним результатом і певним точним значенням [12]. У даному випадку точність розрахунку визначається порогом збіжності самоузгодженого поля, а правильність — різницею між розрахованими параметрами (геометричними, енергетичними тощо) та експериментальними величинами або величинами, знайденими з використанням методів розрахунку високого рівня (розширені базисні набори та максимальне врахування ефектів електронної кореляції). Однак, оскільки поріг збіжності є відомою величиною, яка задається перед проведенням обчислень, під висловом “точність розрахунку” найчастіше мається на увазі саме його правильність [11].

Основними експериментальними методами дослідження структури β -дикарбонільних сполук у газовій фазі є електронографія [13–17] та мікрохвильова спектроскопія [18, 19], а у твердому стані — рентгеноструктурний аналіз (РСА) [20–24]. Об’єктами переважної більшості наявних у літературі праць є саме β -дикетони, в той час як β -кетоестерам приділено значно менше уваги. Зокрема, в роботі [22] проведено РСА метилацетоацетату $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (теасас) при 150 К і показано, що у вузлах його кристалічної ґратки знаходяться окремі молекули кетонного таутомеру без сильної міжмолекулярної взаємодії. Оскільки між молекулами β -кетоестеру в кристалі діють лише слабкі дисперсійні сили, для квантово-хімічного моделювання у першому наближенні можна використати кластерне наближення одиначної молекули [11]. Геометричні параметри енольного таутомеру теасас було визначено методом газової електронографії при 309 К у роботі [14]. Таким чином, для обох таутомерів відомі експериментально встановлені структурні параметри молекул, що робить теасас зручним об’єктом для визначення точності квантово-хімічних розрахунків його геометричних характеристик.

Аналіз літературних даних свідчить, що неемпіричні (*ab initio*) дослідження β -кетоестерів зазвичай проводять з використанням пе-

реважно базисів Попла [14, 25–27]. У той же час існує значна кількість інших базисних наборів [10], тому надійний квантово-хімічний розрахунок завжди передбачає додаткову роботу, пов’язану з вибором оптимального базису [11]. Окрім цього, для більш детального розуміння просторової та електронної структури таутомерних форм теасас представляє інтерес провести розрахунок їх оптичних характеристик, оскільки у літературі це питання висвітлено недостатньо. Лише в роботі [25] у наближеннях HF/6-31G(d) та B3PW91/6-31G(d) виконано нормально-координатний аналіз таутомерів теасас, однак при цьому не охарактеризовано частину нормальних коливань і зроблено лише попереднє віднесення смуг в ІЧ та спектрах КР рідкого β -кетоестеру.

Зважаючи на сказане вище, метою даної роботи є: визначення базисного набору, який при раціональній витраті машинних ресурсів забезпечує найвищу точність розрахунку геометричних параметрів молекули теасас; інтерпретація експериментальних спектрів теасас на підставі розрахованих спектральних характеристик його таутомерів; прогнозування властивостей комплексів металів з теасас на основі проведених квантово-хімічних розрахунків.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Побудова моделей молекул таутомерних форм теасас та первинна оптимізація їх геометрії методом молекулярної механіки (силове поле MM+) проводились у середовищі Hyper Chem [28]. Подальші розрахунки виконувались у програмі GAMESS (US) [29], візуалізація результатів обчислень — у середовищі MacMolPlt [30].

Геометрію молекул таутомерів теасас оптимізували за обмеженим методом Хартрі-Фока, критерій збіжності градієнту задавався рівним 10^{-5} а.о. Відомо, що значення довжин зв’язків та валентних кутів слабо залежать від ефектів електронної кореляції [11], тому зазначені ефекти враховувались для валентних та остових електронів за допомогою відносно маловитратного методу Меллера-Плессета 2-го порядку (MP2). Точність розрахунку геометричних параметрів кетонного таутомеру теасас з використанням базисних наборів, наведе-

Таблиця 1

Значення повної енергії E теасас, двограних кутів θ_1 і θ_2 , СКВ для довжин зв'язків σ_i і валентних кутів σ_α та часу проміжки обчислень τ у залежності від базисного набору

Базисний набір	E, Хартрі	θ_1	θ_2	$\sigma_i \cdot 10^2$, Å	σ_α , град	τ , с
		град				
PCA [22]	—	-89.3	-17.4	—	—	—
Базиси Попла						
6-31G	-419.233	-99.2	5.5	4.37	1.13	1200
6-31G(d,p)	-419.833	-98.2	3.5	1.46	1.53	6700
6-31+G(d,p)	-419.860	-98.2	4.9	1.55	1.27	15400
6-31++G(d,p)	-419.861	-98.0	4.5	1.56	1.27	19300
6-311G	-419.520	-99.7	7.9	3.79	1.26	3500
6-311G(d,p)	-420.155	-93.6	-4.2	1.22	1.58	12300
6-311+G(d,p)	-420.174	-98.2	6.1	1.21	1.41	32100
6-311++G(d,p)	-420.174	-97.8	5.1	1.21	1.41	35200
Базиси Худзінагі-Даннінга*						
DZV	-419.266	-100.0	11.2	5.54	1.28	3600
DZV(d,p)	-419.896	-90.6	-8.0	1.78	1.31	7200
DZV+(d,p)	-419.918	-91.5	-6.9	1.80	1.34	12500
DZV++(d,p)	-419.920	-92.2	-6.2	1.80	1.35	13800
TZV	-419.556	-95.6	4.2	3.75	0.96	8100
TZV(d,p)	-420.168	-90.7	-6.4	1.11	1.27	16400
TZV+(d,p)	-420.176	-95.7	1.4	1.14	1.37	41700
TZV++(d,p)	-420.177	-95.7	1.3	1.14	1.38	47300
Кореляційно-узгоджені базиси						
cc-pVDZ	-419.873	-98.7	3.7	1.58	1.67	11000
cc-pCVDZ	-420.159	-98.6	3.9	1.51	1.69	17100
Базиси сімейства Карлсруе*						
Karlsruhe TZV	-419.562	-90.5	-6.2	3.72	1.00	5400
Karlsruhe TZVP	-420.180	-89.8	-8.2	1.04	1.30	17100
Базиси сімейства Саппоро*						
DZP	-419.885	-97.9	2.7	1.54	1.72	14100
DZP-2012	-420.159	-97.8	2.7	1.44	1.74	19500

* DZV, TZV — двічі або тричі розщеплений валентний базис, P — валентний базис з доданням набором поляризаційних функцій.

даних у табл. 1, визначалась порівнянням з результатами PCA [22] за величиною середнього квадратичного відхилення (СКВ) σ , яке обчислювалось за формулою:

$$\sigma = \left(\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - x_i^{\text{експ}})^2} \right) / (n-1), \quad (1)$$

де x і $x^{\text{експ}}$ — розраховані та експериментальні величини даних геометричних параметрів; n — їх кількість ($n = 7$ і 8 для довжин зв'язків і валентних кутів відповідно, табл. 2). Нумерацію атомів у молекулах обох таутомерів наведено на рис. 1.

Частоти нормальних коливань таутомерів теасас розраховували у наближенні “гармонічний осцилятор — жорсткий ротатор”. Розклад нормальних коливань за повною системою внутрішніх координат виконували за методикою [31]. Енергії збуджених станів визначали методом обмеженої конфігураційної взаємодії CIS. Побудову профілів $I(\nu)$ ІЧ- та УФ-спектрів проводили у програмі GaussSum [32]. Кінцеві модельні спектри розраховували з урахуванням частки w кожного таутомеру в суміші за наступною формулою:

$$I(\nu) = w_{\text{енол}} I_{\text{енол}}(\nu) + (1 - w_{\text{енол}}) I_{\text{кетон}}(\nu). \quad (2)$$

Експериментальні ІЧ-спектри теасас взято з роботи [25] та спектральної бази даних органічних сполук Національного інституту передових технічних наук та технологій (Японія) [33]. УФ-спектри записували на спектрофотометрі Specord M40. Розчинники (CCl_4 та 96 %-й $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) очищували атмосферою, а теасас — вакуумною перегонкою.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Внаслідок кето-енольної таутомерії теасас може існувати у двох формах. Для кетонного таутомеру можливі 3 конформації (S , W і U), які від-

різняються взаємним розміщенням карбонільних груп [34]. Окремі конформери зручно позначати за величинами двограних кутів $\theta_1(\text{O7C4C3C2})$ і $\theta_2(\text{O8C2C3C4})$ (рис. 1,а) з використанням символів “ s ” (*син*- або *цисоїдна* конформація, $\theta = 0$ — 90°) та “ a ” (*анти*- або *транс*ідна конформація, $\theta = 90$ — 180°) [35, 36].

Таблиця 2

Геометричні параметри (довжини зв'язків l , Å, валентні кути α , град) та порядки зв'язків W таутомерів теасас

Параметр	Кетон		Енол		W	
	РСА [22]	Розрахунок	Електрон-графія [14]	Розрахунок	Кетон	Енол
$l(C1-C2)$	1.492	1.507	1.493	1.489	0.84	0.85
$l(C2-C3)$	1.519	1.526	1.362	1.357	0.83	1.52
$l(C3-C4)$	1.500	1.502	1.449	1.446	0.82	1.04
$l(C4-O5)$	1.333	1.345	1.347	1.343	1.10	1.11
$l(O5-C6)$	1.446	1.436	1.437	1.436	0.78	0.78
$l(C2-O8)$	1.212	1.216	1.339	1.337	2.02	1.22
$l(C4-O7)$	1.200	1.210	1.248	1.233	1.95	1.70
$l(O8-H10)$	—	—	0.988	0.990	—	0.79
$\alpha(C1C2O8)$	123.58	122.87	—	113.1	—	—
$\alpha(C1C2C3)$	115.27	115.30	122.4	123.8	—	—
$\alpha(C3C2O8)$	121.15	121.83	126.7	123.2	—	—
$\alpha(C2C3C4)$	112.28	110.17	120.0	120.0	—	—
$\alpha(C3C4O7)$	124.51	124.86	121.6	124.6	—	—
$\alpha(O5C4O7)$	123.53	124.48	—	122.2	—	—
$\alpha(C3C4O5)$	111.96	110.63	115.1	113.2	—	—
$\alpha(C4O5C6)$	116.27	114.39	113.3	114.8	—	—

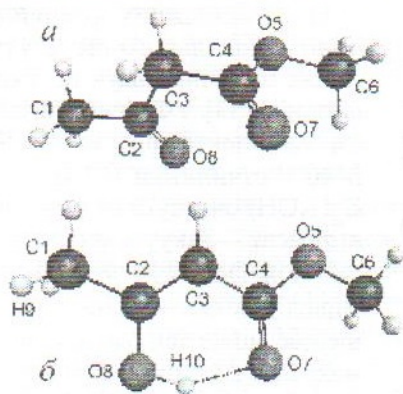


Рис. 1. Будова кетонного (а) та енольного (б) таутомерів теасас.

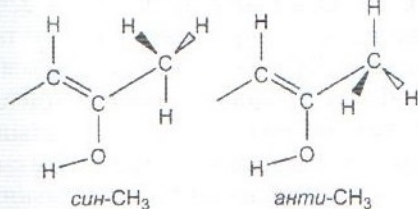
Результати РСА [22] свідчать, що в кристалічному стані теасас існує у формі (*-s,s*)-конформеру ($\theta_1 = -89.30^\circ$, $\theta_2 = -17.39^\circ$), і саме цю конформацію було обрано як вихідну для оптимізації геометрії молекули теасас.

Результати розрахунку геометричних параметрів кетонного таутомеру теасас з використанням 22 різних базисних наборів наведено у табл. 1. На прикладі базисів Поппа та Худзінагі–Даннінга видно, що включення до складу набору поляризаційних орбіталей однозначно покращує точність розрахунку довжин зв'язків. Додаткове розширення базисного набору за рахунок дифузних орбіталей має менш виражений ефект: для 6-31G(d,p) та базисів Худзінагі–Даннінга їх використання погіршує точність розрахунку міжатомних відстаней, а для 6-311G(d,p) навпаки — покращує. У випадку базисів Худзінагі–Даннінга застосування дифузних функцій також збільшує похибку обчислення валентних кутів, хоча загалом σ_α варіюється у меншому інтервалі (≤ 1.8 від мінімального значення), ніж σ_I (≤ 5.3). Такий негативний вплив можна пояснити тим, що хімічні зв'язки в молекулі теасас значною мірою ковалентні. Для усіх базисних наборів додаткове включення дифузних орбіталей також погіршує точність розрахунку двогранних кутів θ_1 і θ_2 і значно збільшує час проведення обчислень.

Як видно з табл. 1, найменше значення повної енергії досягається з використанням тричі розщепленого базису сімейства Карлсруе з доданим набором поляризаційних функцій [37, 38]. Результатом цього є також мінімальне значення σ_I при невеликому σ_α , двогранні кути θ_1 і θ_2 , величини яких максимально близькі до експериментальних, а також помірні витрати часу, необхідного для проведення розрахунку. Тому всі подальші обчислення виконано із застосуванням цього базисного набору. Розраховані геометричні параметри кетонного таутомеру наведено у табл. 2.

Внаслідок гіперспряження [5, 6] найтіснішою енольною формою теасас є ізомер, в якому енолізація відбувається при кетонній, а

не естерній СО-групі (рис. 1, б). При спробі оптимізувати геометрію іншого ізомеру спостерігається перенесення атома водню від естерного до кетонного карбонілу. Мінімізація енергії енолу проводилась при фіксованій симетрії молекули (точкова група C_S) відповідно до наявних у літературі даних [6, 14, 25]. За такої симетрії можлива як цисоїдна, так і трансоїдна орієнтація метильної групи відносно зв'язку С–О:



Попередні напівемпіричні розрахунки вказують на те, що цисоїдна конформація має меншу енергію [34], натомість результати обчислень *ab initio* свідчать на користь трансоїдної конформації [14, 25]. Для прояснення цього питання було виконано моделювання внутрішнього обертання CH_3 -групи при фіксованих інших геометричних параметрах на підставі оптимізованої геометрії *син*-конформеру. Як видно з отриманих результатів (рис. 2), трансоїдна орієнтація метильної групи на ~ 6 кДж/моль більш енергетично вигідна, тому надалі розглядається лише *анти*-конформер, для якого

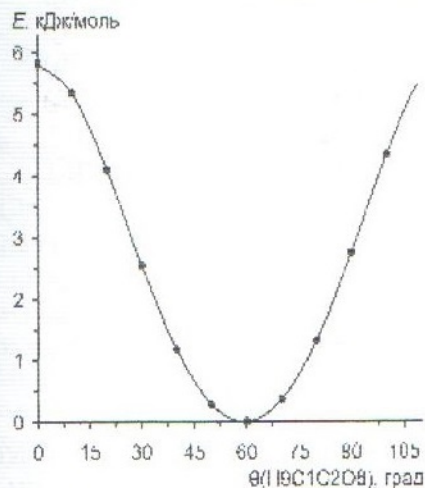


Рис. 2. Поверхня потенціальної енергії внутрішнього обертання метильної групи енольного таутомеру теасас.

проведена додаткова оптимізація геометрії.

Деякі структурні параметри енольного таутомеру наведено у табл. 2. Знайдені величини довжин зв'язків добре узгоджуються з результатами електронографічного дослідження [14] ($\sigma_1 = 0.65 \cdot 10^{-2}$ Å, формула (1), $n = 8$). Розраховані значення валентних кутів також близькі до експериментальних, окрім кутів $C3C2O8$ і $C3C4O7$, перший з яких на $\sim 3^\circ$ занижений, а другий — на таку ж саму величину завищений.

Плоско-симетрична будова молекули енолу зумовлена π -електронним спряженням у хелатному фрагменті $[OCC(H)CON]$, що видно при порівнянні порядків відповідних зв'язків СО і СС в обох таутомерах (табл. 2). У порівнянні з найближчим β -дикетонним аналогом — ацетилацетоном $CH_3C(O)CH_2C(O)CH_3$ (асас) — величина спряження у теасас менша, що проявляється у меншому значенні параметру делокалізації π -електронної густини Q [20, 21] (-0.193 Å проти -0.144 Å [39]). При цьому зв'язок $C3-C4$ фактично майже одинарний, а натомість спостерігається зростання порядку зв'язку $C4-O5$. Таким чином, у молекулі енольного таутомеру можна виділити дві окремі області π -електронної делокалізації — $[O8C2C3]$ і $[O7C4O5]$. Зменшення спряження послаблює систему $[OCCCO]$, оскільки при цьому менше компенсується електростатичне відштовхування між атомами $O7$ і $O8$. Як наслідок, відстань між атомами кисню у хелатному фрагменті теасас більша, ніж в асас: 2.598 і 2.529 Å [39] відповідно. На підставі одержаних результатів можна прогнозувати зменшення стійкості хелатних комплексів металів з теасас порівняно з відповідними ацетилацетонатами.

Значною мірою відмінний від нуля порядок зв'язку $W(O7 \cdots H13) = 0.12$ вказує на присутність у молекулі енолу внутрішньомолекулярного водневого зв'язку (ВМВЗ). Енергію ВМВЗ можна оцінити як різницю енергій ізомерів з відкритим ($\theta(H10O8C2C3) = 180^\circ$) та закритим ($\theta(H10O8C2C3) = 0^\circ$) фрагментом $[OCC(H)CON]$. Розрахована величина $E_{ВМВЗ} = 54.06$ кДж/моль. Вона задовільно узгоджується з результатом напівемпіричного розрахунку за методом PM7 (49.33 кДж/моль) [34]. У

той же час енергія ВМВЗ у теасас приблизно на 15 кДж/моль менша, ніж в асас [39, 40], що корелює з меншою делокалізацією електронної густини [20, 21].

Поширеною практикою інтерпретації експериментальних спектрів комплексів металів є їх співставлення зі спектрами некоординованих ("вільних") лігандів. Однак у випадку β -дикарбонільних сполук внаслідок кето-енольної таутомерії у спектрі ліганду зазвичай присутні смуги обох таутомерів, що ускладнює безпосереднє порівняння спектрів реагенту та комплексу [41]. Тому спершу було проведено розрахунок нормальних коливань та дозволених електронних переходів для окремих таутомерів теасас з подальшим моделюванням ІЧ- та УФ-спектрів таутомерних сумішей.

Молекула теасас складається з 16 атомів, що відповідає $3 \times 16 - 6 = 42$ нормальним коливанням (табл. 3). У дальній ІЧ-області ($< 200 \text{ см}^{-1}$)

знаходяться торсійні коливання (τ) молекулярного скелету та метильних груп. У низькочастотному діапазоні ($280\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ для кетону і $340\text{--}830 \text{ см}^{-1}$ для енолу) спостерігаються в основному смуги площинних деформаційних коливань (δ) скелету та позаплощинних коливань (π) кінцевих груп (СО, СН, ОН). Область частот $700\text{--}1550 \text{ см}^{-1}$ відповідає переважно валентним коливанням (ν) одиничних зв'язків С-С і С-О, а також площинним деформаціям метильних груп. Для енольного таутомеру в області $1700\text{--}1725 \text{ см}^{-1}$ знаходяться дві інтенсивні смуги, кожна з яких зумовлена коливаннями $\nu(\text{C}=\text{O})$ і $\nu(\text{C}=\text{C})$. У більш високочастотному діапазоні ($1760\text{--}1810 \text{ см}^{-1}$) лежать валентні коливання карбонільних груп кетонного таутомеру. Смуги $\nu(\text{CH})$ спостерігаються в області $3080\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$. Валентному коливанню гідроксильної групи енолу відповідає частота 3351 см^{-1} .

Таблиця 3

Розраховані частоти ω та інтенсивності I нормальних коливань ν_i таутомерів теасас

ν_i	Кетон			Енол		
	$\omega, \text{ см}^{-1}$	$I, \text{ Д}^2/(\text{Да} \cdot \text{А}^2)$	Основний внесок	$\omega, \text{ см}^{-1}$	$I, \text{ Д}^2/(\text{Да} \cdot \text{А}^2)$	Основний внесок
ν_{42}	3238	0.38	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3351	6.81	$\nu(\text{OH})$
ν_{41}	3214	0.56	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3294	0.67	$\nu(\text{CH})$
ν_{40}	3204	0.22	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3238	0.29	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
ν_{39}	3179	0.07	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	3208	0.33	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
ν_{38}	3169	0.09	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3204	0.39	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
ν_{37}	3114	0.37	$\nu_s(\text{CH}_2)$	3176	0.12	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
ν_{36}	3108	0.41	$\nu_s(\text{CH}_3)$	3109	0.62	$\nu_s(\text{CH}_3)$
ν_{35}	3086	0.22	$\nu_s(\text{CH}_3)$	3094	0.05	$\nu_s(\text{CH}_3)$
ν_{34}	1808	4.73	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{естер}}$	1723	7.77	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$
ν_{33}	1766	2.39	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{кетон}}$	1708	5.91	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{COH})$
ν_{32}	1530	0.28	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1533	0.45	$\delta(\text{CH}_3)$
ν_{31}	1514	0.22	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1520	2.49	$\delta(\text{CH}_3)$
ν_{30}	1512	0.46	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1507	0.42	$\delta(\text{CH}_3)$
ν_{29}	1498	0.35	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1506	0.27	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
ν_{28}	1494	0.24	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1480	0.19	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
ν_{27}	1468	0.62	$\delta(\text{CH}_2)$	1458	1.91	$\delta(\text{COH}) + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$
ν_{26}	1415	0.87	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1450	0.38	$\nu(\text{C}-\text{OH}) + \delta_s(\text{CH}_3)$
ν_{25}	1360	3.84	$\rho_w(\text{CH}_2) + \nu(\text{CC})$	1417	0.15	$\nu(\text{C}-\text{OH}) + \delta(\text{COH})$
ν_{24}	1319	3.78	$\delta(\text{CH}_2) + \nu(\text{C}-\text{OCH}_3)$	1295	15.96	$\nu(\text{C}-\text{OCH}_3) + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{COH})$

ν_i	Кетон			Енол		
	$\omega, \text{см}^{-1}$	$I, \text{Д}^2/(\text{Да}\cdot\text{А}^2)$	Основний внесок	$\omega, \text{см}^{-1}$	$I, \text{Д}^2/(\text{Да}\cdot\text{А}^2)$	Основний внесок
ν_{23}	1242	0.13	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1242	0.04	$\rho_r(\text{CH}_3)$
ν_{22}	1209	0.27	$\rho_w(\text{CH}_3) + \rho_t(\text{CH}_2)$	1198	0.03	$\rho_r(\text{CH}_3)$
ν_{21}	1206	0.11	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1196	3.63	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{CC})$
ν_{20}	1189	4.30	$\rho_r(\text{CH}_3) + \delta(\text{C=O}) + \nu(\text{CC})$	1087	0.36	$\nu(\text{O-CH}_3) + \nu(\text{CC})$
ν_{19}	1089	1.06	$\nu(\text{O-CH}_3)$	1055	0.01	$\rho_r(\text{CH}_3)$
ν_{18}	1045	0.11	$\rho_r(\text{CH}_3) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{O-CH}_3)$	1039	0.36	$\rho_r(\text{CH}_3) + \nu(\text{O-CH}_3)$
ν_{17}	995	0.27	$\rho_r(\text{CH}_3) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{O-CH}_3)$	976	0.03	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{C-OCH}_3) + \delta(\text{CCC})$
ν_{16}	915	0.09	$\nu(\text{C-OCH}_3) + \nu(\text{CC}) + \rho_r(\text{CH}_3)$	939	0.64	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{O-CH}_3) + \nu(\text{C-OH})$
ν_{15}	868	0.26	$\nu(\text{CC}) + \pi(\text{C=O}) + \delta(\text{CCC})$	829	1.49	$\pi(\text{OH})$
ν_{14}	847	0.83	$\nu(\text{C-OCH}_3) + \rho_r(\text{CH}_2)$	765	0.03	$\delta(\text{C=O}) + \delta(\text{COC}) + \nu(\text{C-OCH}_3)$
ν_{13}	757	0.03	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{C=O}) + \delta(\text{COC})$	729	0.20	$\pi(\text{CH}) + \pi(\text{C=O}) + \tau_{\text{скелет}}$
ν_{12}	649	0.17	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{C=O})$	698	1.93	$\pi(\text{C=O}) + \pi(\text{CH})$
ν_{11}	551	0.50	$\delta(\text{C=O})$	541	0.12	$\delta_{\text{скелет}} + \nu(\text{CC})$
ν_{10}	470	0.08	$\pi(\text{C=O}) + \tau_{\text{скелет}}$	466	0.10	$\tau_{\text{скелет}}$
ν_9	419	0.28	$\delta(\text{C=O}) + \delta(\text{COC})$	428	0.69	$\delta(\text{C=O}) + \delta_{\text{скелет}}$
ν_8	332	0.04	$\delta_{\text{скелет}} + \nu(\text{CC})$	361	0.13	$\delta_{\text{скелет}} + \nu(\text{CC})$
ν_7	287	0.19	$\delta_{\text{скелет}}$	340	0.54	$\delta_{\text{скелет}}$
ν_6	222	0.05	$\tau_{\text{скелет}} + \delta(\text{CCC})$	203	0.08	$\tau_{\text{скелет}} + \tau(\text{CH}_3)$
ν_5	170	0.12	$\tau(\text{CH}_3)$	178	0.05	$\delta_{\text{скелет}}$
ν_4	114	0.03	$\tau(\text{CH}_3) + \tau_{\text{скелет}} + \pi(\text{C=O})$	157	0.04	$\tau(\text{CH}_3) + \tau_{\text{скелет}}$
ν_3	104	0.30	$\tau(\text{CH}_3) + \tau_{\text{скелет}} + \pi(\text{C=O}) + \delta(\text{CCC})$	127	0.01	$\tau(\text{CH}_3) + \tau_{\text{скелет}}$
ν_2	66	0.06	$\tau_{\text{скелет}}$	120	0.03	$\tau_{\text{скелет}}$
ν_1	38	0.13	$\tau_{\text{скелет}}$	65	0.05	$\tau_{\text{скелет}}$

Розрахована константа кето-енольної рівноваги $K = [\text{енол}]/[\text{кетон}] = 0.138 < 1$, тобто рівновага зміщена у бік утворення кетону. Знайдена частка енолу в рівноважній суміші ($w_{\text{енол}} = 12\%$) близька до обчисленої у наближеннях MP2/6-31G(d,p) та MP2/6-311G(2df), однак менша, ніж експериментально визначена ($80 \pm 7\%$) [14]. Модельний ІЧ-спектр таутомерної суміші, що містить 12 % енолу, наведено на рис. 3. Співставлення з експериментальними спектрами [25, 33] дозволяє зробити віднесення основних смуг поглинання (табл. 4).

Внаслідок неврахування ангармонічності знайдені частоти систематично завищені (СКВ

становить 77 см^{-1}). Для вирішення цієї проблеми зазвичай використовують різні варіанти масштабування розрахованих частот [42–45]. У найпростішому випадку, коли спостерігається лінійна кореляція між теоретичними та практичними частотами (рис. 4), в якості масштабного коефіцієнта можна скористатися відношенням експериментальних та теоретичних частот. Знайдений таким чином масштабний коефіцієнт дорівнює 0.969. Його застосування дозволяє зменшити СКВ до 51 або навіть до 28 см^{-1} , якщо виключити частоту коливання $\nu(\text{OH})$ енолу, яка демонструє найбільше відхилення від апроксимуючої прямої (рис. 4).

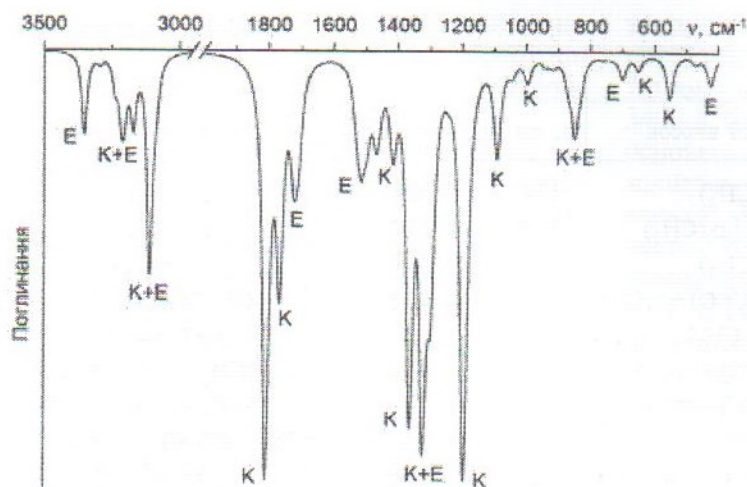


Рис. 3. Модельний ІЧ-спектр меасас (К і Е — смуги поглинання кетону та енолу відповідно).

Таблиця 4

Віднесення основних смуг поглинання в ІЧ-спектрі меасас

Хвильове число, см ⁻¹				Нормальне коливання	Віднесення
Експеримент		Розрахунок*			
[25]	[33]	I	II		
3422	3425	3351	3247	$\nu_{42}(e)$	$\nu(OH)$
	3006	3195	3096	$\nu_{38,39}(k+e) + \nu_{41}(k)$	$\nu(CH_3)$
2958	2969	3110	3014	$\nu_{36}(k+e) + \nu_{37}(k)$	$\nu(CH_3)$
1750	1746	1808	1752	$\nu_{34}(k)$	$\nu(C=O)_{\text{естер}}$
1716	1718	1766	1711	$\nu_{33}(k)$	$\nu(C=O)_{\text{кетон}}$
1654	1652	1723	1670	$\nu_{34}(e)$	$\nu(C=O)_{\text{енол}}$
1632	1631	1708	1655	$\nu_{33}(e)$	$\nu(C=O)_{\text{енол}}$
1441	1439	1520	1473	$\nu_{31}(e)$	$\delta(CH_3)$
1408	1409	1463	1418	$\nu_{27}(k+e)$	$\delta(CH_2)$
1361	1362	1415	1371	$\nu_{26}(k)$	$\delta(CH_3)$
1322	1321	1360	1318	$\nu_{25}(k)$	$\rho_w(CH_2)$
1271	1272	1307	1266	$\nu_{24}(k+e)$	$\nu(C-OCH_3)$
	1154	1189	1152	$\nu_{20}(k)$	$\rho_r(CH_3) + \delta(C=O)$
1040	1041	1089	1055	$\nu_{19}(k)$	$\nu(O-CH_3)$
989	995	1042	1010	$\nu_{18}(k+e)$	$\rho_r(CH_3) + \nu(O-CH_3)$
—	812	838	812	$\nu_{14}(k) + \nu_{15}(e)$	$\nu(C-OCH_3) + \rho_r(CH_2)$
	628	649	629	$\nu_{12}(k)$	$\delta(C=O)$
543	544	551	534	$\nu_{11}(k)$	$\delta(C=O)$

* Для складних смуг наведено усереднене значення; I — без масштабування, II — з масштабним коефіцієнтом 0.969.

Спектри поглинання органічних речовин у видимому та ближньому УФ-діапазонах викликані переходами електронів з верхніх заповнених на нижні вакантні молекулярні орбіталі (МО). Молекула меасас містить 31 зайняту та 9 вакантних двоелектронних МО. Для моделювання УФ-спектру β -кето-естеру було виконано розрахунок перших десяти однократно збуджених електронних станів для обох таутомерів (табл. 5).

Згідно з розрахунками, спектр кетону складається з двох близьких за інтенсивністю смуг. Довгохвильова смуга зумовлена $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом з МО, локалізованої на атомах кисню $C(O)O$ -групи, на розпушувальну МО, локалізовану на естерному карбонілі, та $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом у кетонній CO -групі, а короткохвильова відповідає $\sigma \rightarrow \pi^*$ -переходу в межах естерного карбонілу. Спектр енольного таутомеру містить одну інтенсивну довгохвильову смугу $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу між верхньою заповненою МО, локалізованою на формально подвійному зв'язку $C2=C3$ і всіх трьох атомах кисню молекули, та нижньою вакантною МО, локалізованою одночасно на обох CO -групах, а також дві менш інтенсивні короткохвильові смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходів. Таким чином, отримані результати підтверджують наявність описаної вище окремої області спряження у $C(O)O$ -групі.

Одержані абсолютні величини λ_{max} очевидно, занижені, проте вони дозволяють прогнозувати, що область УФ-поглинання енолу лежить у більш довгохвильовому діапазоні, ніж область поглинання кетону (рис. 5,а). Це підтверджує аналіз УФ-спектрів меасас, записаних у розчинниках з рі-

зною діелектричною проникністю ϵ . Відомо, що збільшення полярності розчинника зміщує keto-енольну рівновагу у бік утворення кетону [26, 27, 46]. Внаслідок цього у більш полярному 96 %-му етанолі ($\epsilon = 28.4$) має домінувати кетонний таутомер, а в слабополярному чотирихлористому вуглеці ($\epsilon = 2.2$) — енольний. Як видно з рис. 5, б, у розчині CCl_4 спостерігається інтенсивна смуга поглинання з максимумом при 258 нм, яка гіпсохромно зміщується до 245 нм з одночасним зменшен-

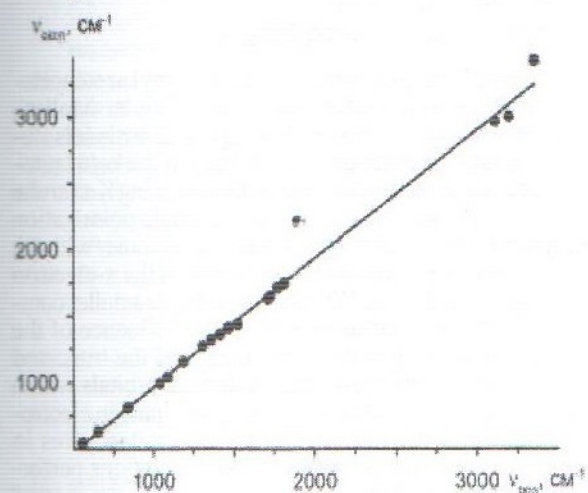


Рис. 4. Залежність між розрахованими та експериментальними частотами коливань в ІЧ-спектрі теасас.

Таблиця 5

Електронні переходи таутомерів теасас, розраховані за методом CIS

Перехід	Заповнена МО	Вакантна МО	λ_{max} , нм
Кетон			
MO29→MO34	$\pi(\text{O7}, \text{O5})$	$\pi^*(\text{C4}=\text{O7})$	127
MO28→MO33	$\pi(\text{C2}=\text{O8})$	$\pi^*(\text{C2}=\text{O8})$	127
MO27→MO34,35	$\sigma(\text{C4}=\text{O7})$	$\pi^*(\text{C4}=\text{O7})$	115
Енол			
MO31→MO32	$\pi(\text{C2}=\text{C3} + \text{O5}, \text{O7}, \text{O8})$	$\pi^*(\text{C2O8}, \text{C4O7})$	187
MO29→MO32	$\pi(\text{O7}, \text{O5})$	$\pi^*(\text{C2O8}, \text{C4O7})$	129
MO31→MO38	$\pi(\text{C2}=\text{C3} + \text{O5}, \text{O7}, \text{O8})$	$\pi^*(\text{C4O7})$	121

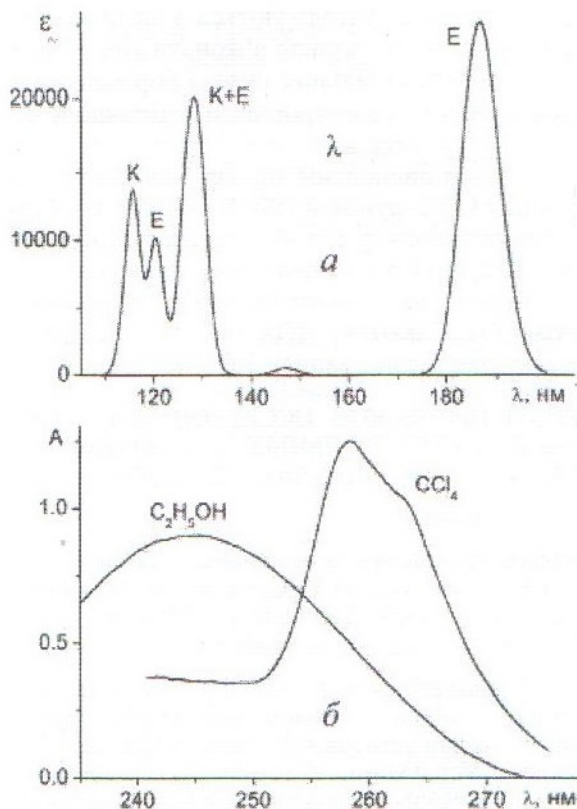


Рис. 5. УФ-спектри теасас: а — модельний таутомерної суміші складу 1:1 (К і Е — смуги поглинання кетону та енолу відповідно); б — експериментальний ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л для розчину в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л для розчину в CCl_4).

ням інтенсивності при заміні розчинника на 96 %-й $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Отримані результати узгоджуються з попередніми спектроскопічними дослідженнями β -дикарбонільних сполук в роботах [47–50].

ВИСНОВКИ. Результати проведених неемпіричних розрахунків свідчать про вплив атома кисню замісника OCH_3 на розподіл електронної густини у хелатному фрагменті енольного таутомеру теасас, що проявляється у зменшенні величини спряження і, як наслідок, послабленні системи $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$ порівняно з енолом асас. Це дозволяє прогнозувати зменшення стійкості хелатних комплексів металів з теасас порівняно з відповідними ацетилацетонатами. Змодельовані ІЧ- та УФ-

спектри теасас узгоджуються з експериментальними, що дозволило виконати віднесення основних спектральних смуг з нормальними коливаннями та електронними переходами кожного з таутомерів.

Автор висловлює подяку науковому керівнику О.К.Труновій (ІЗНХ НАНУ) за обговорення рукопису статті, а також О.Я.Фрейдзон (ЦФ РАН) за консультацію щодо точності та правильності квантово-хімічних розрахунків і О.С.Саватєєву (ІОХ НАНУ) за надання зразку теасас для запису УФ-спектрів.

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТАУТОМЕРОВ МЕТИЛАЦЕТОАЦЕТАТА

А.М.Мищенко*

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академika Палладина, 32-34, Киев, 03680, Украина,

* e-mail: a.m.mishchenko@ukr.net

Проведен неэмпирический расчет таутомеров метилацетоацетата с учетом электронной корреляции по теории возмущений Мёллера–Плессета 2-го порядка. Установлено, что среди 22 исследованных базисных наборов наивысшую точность вычисления геометрических параметров кетонного таутомера обеспечивает трижды расщепленный базис семейства Карлсруэ с добавленным набором поляризационных функций. Расчет енольного таутомера с использованием указанного базиса показал, что величина π -электронного сопряжения в фрагменте $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$ меньше, чем в еноле ацетилацетона, вследствие влияния атома кислорода CH_3O -группы. Методом ограниченного конфигурационного взаимодействия CIS найдено, что электронные переходы между основным и возбужденными состояниями в обоих таутомерах происходят с участием молекулярных орбиталей, частично локализованных на этом атоме. На основании сделанных расчетов длинноволновая полоса в УФ-спектре метилацетоацетата интерпретирована как $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход енола, а коротковолновая — как $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход кетона. Для обоих таутомеров в гармоническом приближении осуществлен нормально-координатный анализ, на основании которого выполнено отнесение основных полос поглощения в экспериментальном ИК-спектре метилацетоацетата (найденный масштабный коэффициент равен 0.969). Рассчитанная константа кето-енольного равновесия составляет 0.138, что соответствует 12 %-му содержанию енола в равновесной смеси.

Ключевые слова: метилацетоацетат, неэмпирические расчеты, MP2, CIS, делокализация электронной плотности, нормально-координатный анализ, ИК-спектры, УФ-спектры.

AB INITIO STUDY OF THE STRUCTURE AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE METHYL ACETOACETATE TAUTOMERS

A.M.Mishchenko*

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

* e-mail: a.m.mishchenko@ukr.net

The *ab initio* calculations of the methyl acetoacetate tautomers were performed using 2nd order Moller–Plesset perturbation theory. Among the 22 basis sets studied the highest computation accuracy of the keto tautomer geometric parameters was achieved using Karlsruhe valence triple zeta basis with a set of single polarization functions. The calculation of the enolic tautomer with the mentioned basis revealed that the value of the π -electron conjugation in the $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$ moiety is smaller compared to the acetylacetone enol due to influence of the CH_3O -group oxygen atom. By means of the truncated CIS method it was shown that molecular orbitals which are partially localized on this atom participate in electronic transitions between the ground and excited states in both tautomers. On the basis of the calculations performed, the long and the short wave bands in the methyl acetoacetate UV spectrum were attributed to the enolic $\pi \rightarrow \pi^*$ and ketonic $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions respectively. For both tautomers in the harmonic approximation the normal-coordinate analysis with the subsequent assignment of the main absorption bands in the methyl acetoacetate experimental IR spectrum was carried out (the scaling factor was found to be 0.969). The keto-enol equilibrium constant was calculated to be 0.138, which corresponds to 12 % enolic content in the equilibrium mixture.

Key words: methyl acetoacetate, *ab initio* calculations, MP2, CIS, electron density delocalization, normal-coordinate analysis, IR spectra, UV spectra.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мищенко А.М., Бережницька О.С., Трунова О.К. Комплекси гольмію(III) з ненасиченими β -дикетонами та металополімери на їх основі // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 10. -С. 80–86.
2. Savchenko I.A., Berezhnitska A.S., Ivakha N.B., Trunova E.K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs // Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications / Eds. O.Fesenko, L.Yatsenko. -Cham:

- Springer Int. Publ., 2015. -P. 85–94.
3. Shtokvish O.O., Koval L.I., Pekhnyo V.I. Crystal structure of hexakis(μ_2 -4-*tert*-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)trizinc // *Acta Cryst.* -2014. -E70. -P. 483–485.
4. Kurajica S., Popović J., Gazivoda Kraljević T. et al. A structural investigation of tris(ethyl acetoacetate)aluminium (III) // *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* -2014. -71. -P. 217–223.
5. Белова Н.В., Слизнев В.В., Гиричев Г.В., Оберхаммер Х. Изучение природы кето-енольного таутомеризма в бета-дикетонах // Материалы IV школы-семинара молодых учёных “Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул”. -Иваново, 2009. -С. 172–175.
6. Belova N.V., Sliznev V.V., Oberhammer H., Girichev G.V. Tautomeric and conformational properties of β -diketones // *J. Mol. Struct.* -2010. -978. -P. 282–293.
7. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons-XXIII. The formation constants of the ethyl acetoacetato complexes of rare earths // *J. Inorg. Nucl. Chem.* -1969. -31. -P. 3177–3179.
8. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. -Киев: Наук. думка, 1966.
9. Иванов В.В., Слета Л.А. Квантовая химия. -Харьков: Фолио, 2007.
10. Jensen F. Introduction to computational chemistry. -Chichester: Wiley, 2007.
11. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. -М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.
12. McNaught A.D., Wilkinson A. Compendium of chemical terminology – IUPAC recommendations. -Chichester: Wiley, 1997.
13. Iijima K., Tanaka Y., Onuma S. Internal rotation of trifluoromethyl groups in hexafluoroacetylacetone // *J. Mol. Struct.* -1992. -268. -P. 315–318.
14. Belova N.V., Oberhammer H., Girichev G.V. Tautomeric and conformational properties of methyl acetoacetate, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3$: electron diffraction and quantum chemical study // *J. Phys. Chem. A.* -2004. -108. -P. 3593–3597.
15. Belova N.V., Girichev G.V., Shlykov S.A., Oberhammer H. Tautomeric and conformational properties of acetoacetamide: electron diffraction and quantum chemical study // *J. Org. Chem.* -2006. -71. -P. 5298–5302.
16. Belova N.V., Girichev G.V., Oberhammer H. et al. Internal rotation of trifluoromethyl groups in hexafluoroacetylacetone // *J. Mol. Struct.* -2012. -1023. -P. 49–54.
17. Belova N.V., Oberhammer H., Nguen Hoang Trang, Girichev G.V. Tautomeric properties and gas-phase structure of acetylacetone // *J. Org. Chem.* -2014. -79. -P. 5412–5419.
18. Caminati W., Grabow J.-U. The C_{2v} structure of enolic acetylacetone // *J. Amer. Chem. Soc.* -2006. -128. -P. 854–857.
19. Evangelisti L., Tang Sh., Velino B. et al. Hexafluoroacetylacetone: A ‘rigid’ molecule with an enolic Cs shape // *Chem. Phys. Lett.* -2009. -473. -P. 247–250.
20. Gilli G., Bellucci F., Ferretti V., Bertolasi V. Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the β -diketone fragment // *J. Amer. Chem. Soc.* -1989. -111. -P. 1023–1028.
21. Лысенко К.А., Антипин М.Ю. Рентгенодифракционное и квантово-химическое исследование водородной связи в 3-ацетил-4-гидроксикумарине // *Изв. АН. Сер. хим.* -2001. -№ 3. -С. 400–412.
22. Shallard-Brown H.A., Watkin D.J., Cowley A.R. Methyl acetoacetate at 150 K // *Acta Cryst.* -2005. -E61. -P. o2422–o2423.
23. Bertolasi V., Ferretti V., Gilli P. et al. Substituent effects on keto–enol tautomerization of β -diketones from X-ray structural data and DFT calculations // *New J. Chem.* -2008. -32. -P. 694–704.
24. Chatterjee Ch., Incarvito C.D., Burns L.A., Vaccaro P.H. Electronic structure and proton transfer in ground-state hexafluoroacetylacetone // *J. Phys. Chem. A.* -2010. -114. -P. 6630–6640.
25. Schiavoni M.M., Di Loreto H.E., Hermann A. et al. Keto-enol tautomerism in β -ketoesters: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{-CHXC}(\text{O})\text{OY}$ ($\text{X} = \text{H, Cl}$; $\text{Y} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$). Vibrational analyses, NMR spectra and quantum chemical calculations // *J. Raman Spectrosc.* -2001. -32. -P. 319–329.
26. Charif I.E., Mekelleche S.M., Villemin D. Solvent effects on the keto-enol tautomeric equilibrium of tetrionic and ethyl acetoacetate carbon acids. A theoretical study // *J. Theor. Comput. Chem.* -2010. -9. -P. 1021–1032.
27. Karabulut S., Leszczynski J. Combining ab initio calculations and Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy for quantitative analysis of multicomponent systems in solution: Tautomer proportions of ethyl acetoacetate // *Vib. Spectrosc.* -2014. -74. -P. 1–5.
28. HyperChem, version 8.0.8. Hypercube, Inc., 2009.
29. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* -1993. -14. -P. 1347–1363.
30. Bode B.M., Gordon M.S. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS // *J. Mol. Graph. Model.* -1999. -16. -P. 133–138.
31. Pulay P., Török F. On the parameter form of matrix F. II. Investigation of the assignment with the aid of the parameter form // *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* -1966. -47. -P. 273–279.
32. O’Boyle N.M., Tenderholt A.L., Langner K.M. cclib: A library for package-independent computa-

- tional chemistry algorithms // J. Comp. Chem. - 2008. -29. -P. 839–845.
33. Spectral Database for Organic Compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. -Access online: <http://sdbs.db.aist.go.jp>
34. Мищенко А.М., Трунова О.К. Напівемпіричний розрахунок будови таутомерних форм аліфатичних β-кетоестерів // Укр. хим. журн. -2015. -81, № 10. -С. 73–80.
35. Moss G.P. Basic terminology of stereochemistry // Pure Appl. Chem. -1996. -68. -P. 2193–2222.
36. Иллис Э. Основы стереохимии. -М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
37. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // J. Chem. Phys. -1992. -97. -P. 2571–2577.
38. Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr // Ibid. -1994. -100. -P. 5829–5835.
39. Слизов В.В., Латишина С.Б., Гиричев Г.В. Неэмпірическое исследование строения енольных и кетонных форм β-дикетонных с общей формулой R''COCH₂COR' (R' и R''= H, CH₃, CF₃) // Журн. структур. химии. -2006. -47. -С. 228–239.
40. Delchev V.B. Conformational analysis of planar enol rotamers of 2,4-pentanedione: an *ab initio* study // Там же. -2003. -44. -С. 630–636.
41. Грибов Л.А., Золотов Ю.А., Носкова М.П. Исследование строения ацетилацетонатов методом инфракрасной спектроскопии // Там же. -1968. -9. -С. 448–457.
42. Pople J.A., Scott A.P., Wong M.W., Radom L. Scaling factors for obtaining fundamental vibrational frequencies and zero-point energies from HF/6-31G* and MP2/6-31G* harmonic frequencies // Isr. J. Chem. -1993. -33. -P. 345–350.
43. Yoshida H., Takeda K., Okamura J. et al. A new approach to vibrational analysis of large molecules by density functional theory: wavenumberlinear scaling method // J. Phys. Chem. A. -2002. -106. -P. 3580–3586.
44. Березин К.В., Нечаев В.В., Зиганишина О.Д. Расчет структуры и колебательного спектра этилхлорофиллида (А) методом функционала плотности // Журн. структур. химии. -2004. -45. -С. 232–239.
45. Johnson R.D., Irikura K.K., Kacker R.N., Kessel R. Scaling factors and uncertainties for *ab initio* anharmonic vibrational frequencies // J. Chem. Theory Comput. -2010. -6. -P. 2822–2828.
46. Rogers M.T., Burdett J.L. Keto-enol tautomerism in β-dicarbonyls studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy. II. Solvent effects on proton chemical shifts and on equilibrium constants // Can. J. Chem. -1965. -43. -P. 1516–1526.
47. Morton R.A., Rosney W.C.V. Absorption spectra and tautomerism. Part I. Keto-enol tautomerism. Ethyl acetoacetate, acetylacetone, and α-benzoylcamphor // J. Chem. Soc. -1926. -P. 706–713.
48. Campbell R.D., Gilow H.M. β-Diketones. II. Ultraviolet and infrared spectra of some 2-arylcyclohexanones // J. Amer. Chem. Soc. -1960. -82. -P. 5426–5431.
49. Campbell R.D., Gilow H.M. β-Diketones. III. The effect of ring size and conjugation on tautomerism // Ibid. -1962. -84. -P. 1440–1443.
50. Dutt N.K., Sur S. Chemistry of lanthanons-XXII. Hydroxo aquo bis benzoyl acetonates of rare earths and mixed hetero chelates derived from them // J. Inorg. Nucl. Chem. -1969. -31. -P. 3171–3176.

REFERENCES

1. Mishchenko A.M., Berezhnyska A.S., Trunova E.K. Holmium(III) complexes with unsaturated β-diketones and metallopolymer based on them. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2013. 79(10): 80. [in Ukrainian].
2. Savchenko I.A., Berezhnyska A.S., Ivakha N.B., Trunova E.K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs. *Nanocomposites, nanophotonics, nanobiotechnology, and applications*. (Cham: Springer Int. Publ., 2015).
3. Shtokvish O.O., Koval L.I., Pekhnyo V.I. Crystal structure of hexakis(μ₂-4-tert-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)triazine. *Acta Cryst.* 2014. E70: 483.
4. Kurajica S., Popović J., Gazivoda Kraljević T., Tkalčec E., Simčić I., Mandić V., Altomare A., Moliterni A., Rocquefelte X. A structural investigation of tris(ethyl acetoacetate)aluminium (III). *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2014. 71: 217.
5. Belova N.V., Sliznev V.V., Girichev G.V., Oberhammer H. Study of keto-enol tautomerism in β-diketones. *Quantum chemical calculations: structure and reactivity of organic and inorganic molecules*: Proc. 4th Young Scientists Workshop (Ivanovo, 2009).
6. Belova N.V., Sliznev V.V., Oberhammer H., Girichev G.V. Tautomeric and conformational properties of β-diketones. *J. Mol. Struct.* 2010. 978: 282.
7. Dutt N.K., Rahut S. Chemistry of lanthanons-XXIII. The formation constants of the ethyl acetoacetate complexes of rare earths. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. 31: 3177.
8. Yatsimirskii K.B., Kostromina N.A., Sheka Z.A., Davidenko N.K., Kriss E.E., Ermolenko V.I. *Chemistry of the complex compounds of the rare-earth elements*. (Kiev: Naukova Dumka, 1966). [in Russian].
9. Ivanov V.V., Sleta L.A. *Quantum chemistry*. (Khar'kov: Folio, 2007). [in Russian].
10. Jensen F. *Introduction to computational chemistry*. (Chichester: Wiley, 2007).

11. Tsirelson V.G. *Quantum chemistry. Molecules, molecular systems and solids*. (Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2014). [in Russian].
12. McNaught A.D., Wilkinson A. *Compendium of chemical terminology – IUPAC recommendations*. (Chichester: Wiley, 1997).
13. Iijima K., Tanaka Y., Onuma S. Internal rotation of trifluoromethyl groups in hexafluoroacetylacetone. *J. Mol. Struct.* 1992. **268**: 315.
14. Belova N.V., Oberhammer H., Girichev G.V. Tautomeric and conformational properties of methyl acetoacetate, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3$: electron diffraction and quantum chemical study. *J. Phys. Chem. A*. 2004. **108**: 3593.
15. Belova N.V., Girichev G.V., Shlykov S.A., Oberhammer H. Tautomeric and conformational properties of acetoacetamide: electron diffraction and quantum chemical study. *J. Org. Chem.* 2006. **71**: 5298.
16. Belova N.V., Girichev G.V., Oberhammer H., Nguen Hoang Trang, Shlykov S.A. Internal rotation of trifluoromethyl groups in hexafluoroacetylacetone. *J. Mol. Struct.* 2012. **1023**: 49.
17. Belova N.V., Oberhammer H., Nguen Hoang Trang, Girichev G.V. Tautomeric properties and gas-phase structure of acetylacetone. *J. Org. Chem.* 2014. **79**: 5412.
18. Caminati W., Grabow J.-U. The C_{2v} structure of enolic acetylacetone. *J. Amer. Chem. Soc.* 2006. **128**: 854.
19. Evangelisti L., Tang Sh., Velino B., Giuliano B.M., Melandri S., Caminati W. Hexafluoroacetylacetone: A 'rigid' molecule with an enolic C_s shape. *Chem. Phys. Lett.* 2009. **473**: 247.
20. Gilli G., Bellucci F., Ferretti V., Bertolasi V. Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the β -diketone fragment. *J. Amer. Chem. Soc.* 1989. **111**: 1023.
21. Lyssenko K.A., Antipin M.Yu. Hydrogen bond in 3-acetyl-4-hydroxycoumarin: X-ray diffraction study and quantum-chemical calculations. *Russ. Chem. Bull.* 2001. **50**: 418.
22. Shallard-Brown H.A., Watkin D.J., Cowley A.R. Methyl acetoacetate at 150 K. *Acta Cryst.* 2005. **E61**: o2422.
23. Bertolasi V., Ferretti V., Gilli P., Yaob X., Li Ch.-J. Substituent effects on keto–enol tautomerization of β -diketones from X-ray structural data and DFT calculations. *New J. Chem.* 2008. **32**: 694.
24. Chatterjee Ch., Incarvito C.D., Burns L.A., Vaccaro P.H. Electronic structure and proton transfer in ground-state hexafluoroacetylacetone. *J. Phys. Chem. A*. 2010. **114**: 6630.
25. Schiavoni M.M., Di Loreto H.E., Hermann A., Mack H.-G., Ulic S.E., Della Vedova C.O. Keto-enol tautomerism in β -ketoesters: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHXC}(\text{O})\text{OY}$ ($\text{X} = \text{H, Cl}$; $\text{Y} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$). Vibrational analyses, NMR spectra and quantum chemical calculations. *J. Raman Spectrosc.* 2001. **32**: 319.
26. Charif I.E., Mekelleche S.M., Villemain D. Solvent effects on the keto-enol tautomeric equilibrium of tetrionic and ethyl acetoacetate carbon acids. A theoretical study. *J. Theor. Comput. Chem.* 2010. **9**: 1021.
27. Karabulut S., Leszczynski J. Combining ab initio calculations and Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy for quantitative analysis of multicomponent systems in solution: Tautomer proportions of ethyl acetoacetate. *Vib. Spectrosc.* 2014. **74**: 1.
28. HyperChem, version 8.0.8. Hypercube, Inc., 2009.
29. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. **14**: 1347.
30. Bode B.M., Gordon M.S. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS. *J. Mol. Graph. Model.* 1999. **16**: 133.
31. Pulay P., Török F. On the parameter form of matrix F. II. Investigation of the assignment with the aid of the parameter form. *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* 1966. **47**: 273.
32. O'Boyle N.M., Tenderholt A.L., Langner K.M. cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. *J. Comp. Chem.* 2008. **29**: 839.
33. Spectral Database for Organic Compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. -Access online: <http://sdbs.db.aist.go.jp>
34. Mishchenko A.M., Trunova E.K. Semiempirical calculation of the structure of the aliphatic β -ketoesters tautomers. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2015. **81** (10): 73. [in Ukrainian].
35. Moss G.P. Basic terminology of stereochemistry. *Pure. Appl. Chem.* 1996. **68**: 2193.
36. Eliel E. *Elements of stereochemistry*. (New York: John Wiley and Sons, 1969).
37. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* 1992. **97**: 2571.
38. Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* 1994. **100**: 5829.
39. Sliznev V.V., Lapshina S.B., Girichev G.V. Ab initio study of the structure of enolic and ketonic forms of β -diketones with the general formula $\text{R}''\text{COC-H}_2\text{COR}'$ (R' and $\text{R}'' = \text{H, CH}_3, \text{CF}_3$). *J. Struct. Chem.* 2006. **47**: 220.
40. Delchev V.B. Conformational analysis of planar enol rotamers of 2,4-pentanedione: an ab initio study. *J. Struct. Chem.* 2003. **44**: 574.

41. Gribov L.A., Zolotov Yu.A., Noskova M.P. An infrared spectroscopic study of the structure of acetylacetonates. *J. Struct. Chem.* 1968. 9: 378.
42. Pople J.A., Scott A.P., Wong M.W., Radom L. Scaling factors for obtaining fundamental vibrational frequencies and zero-point energies from HF/6-31G* and MP2/6-31G* harmonic frequencies. *Isr. J. Chem.* 1993. 33: 345.
43. Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsura H. A new approach to vibrational analysis of large molecules by density functional theory: wave-number-linear scaling method. *J. Phys. Chem. A.* 2002. 106: 3580.
44. Berezin K.V., Nechaev V.V., Ziganshina O.D. Density functional study of the structure and infrared spectrum of ethyl chlorophyllide (A). *J. Struct. Chem.* 2004. 45: 217.
45. Johnson R.D., Irikura K.K., Kacker R.N., Kessel R. Scaling factors and uncertainties for *ab initio* anharmonic vibrational frequencies. *J. Chem. Theory Comput.* 2010. 6: 2822.
46. Rogers M.T., Burdett J.L. Keto-enol tautomerism in β -dicarbonyls studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy. II. Solvent effects on proton chemical shifts and on equilibrium constants. *Can. J. Chem.* 1965. 43: 1516.
47. Morton R.A., Rosney W.C.V. Absorption spectra and tautomerism. Part I. Keto-enol tautomerism. Ethyl acetoacetate, acetylacetone, and α -benzoylcamphor. *J. Chem. Soc.* 1926. P. 706.
48. Campbell R.D., Gilow H.M. β -Diketones. II. Ultraviolet and infrared spectra of some 2-arylcyclohexanones. *J. Amer. Chem. Soc.* 1960. 82: 5426.
49. Campbell R.D., Gilow H.M. β -Diketones. III. The effect of ring size and conjugation on tautomerism. *J. Amer. Chem. Soc.* 1962. 84: 1440.
50. Dutt N.K., Sur S. Chemistry of lanthanons-XXII. Hydroxo aquo bis benzoyl acetonates of rare earths and mixed hetero chelates derived from them. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. 31: 3171.

Надійшла 12.04.2016

УДК 544.726+544.35+546.831+66.081.6+543.54+544.72

Л.М.Рожественська*, Ю.С.Дзязько, Ю.Г.Змієвський, С.Л.Василюк, В.М.Беляков

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ МЕМБРАННІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ БІОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТІВ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна*

* e-mail: ludar777@ukr.net

Синтезовано органо-неорганічні матеріали на основі макропористої поліетилентерефталатної полімерної матриці та неорганічного іоніту гідрофосфату цирконію для процесів баромембранного розділення. Інкорпоровані неорганічні нанорозмірні частинки формують внутрішньопоровий активний шар, який визначає функціональні властивості отриманої мембрани (специфічну роздільчу здатність і зарядову селективність) та запобігає акумулюванню органічних субстанцій в об'ємі пор мембрани. Застосування отриманих мембран для ультрафільтрації післяспиртової барди забезпечує покращення показників процесу в циклічному режимі.

Ключові слова: органо-неорганічні мембрани, гідрофосфат цирконію, наночастинки, ультрафільтрація, спиртова барда.

ВСТУП. Ультрафільтрація є баромембранним процесом відокремлення від розчину макромолекулярних компонентів з молекулярними масами в кілька тисяч Да (а.о.м.). Вона застосовується для видалення із рідкої фази токсичних іонів, попередньо зв'язаних поліелектролітами [1], водопідготовки та очищення стічних вод [2], у харчовій промисловості (для концентрування соків [3], одержання білкового концентрату із молочної сироватки [4], очищення післяспиртової барди [5]). Основні складники баромембранних апаратів — полімерні та керамічні ультрафільтраційні мембрани [6], які відокремлюють розчин, що пройшов через мембрану (пермеат), від концентрату (ретентат).

Сучасні комерційні ультрафільтраційні мембрани в основному складаються з підложки та активного шару, який забезпечує ефективність розділення і продуктивність мембран. Для ультрафільтраційного розділення розчинів харчової промисловості характерним є формування динамічної мембрани, гідравлічний опір якої більше, ніж опір полімерної мембрани та адсорбованих на ній частинок [7]. Для зменшення адсорбційної взаємодії з компонентами розчину проводять різного роду модифікування поверхні мембран. Це надає мем-

бранам властивостей специфічної роздільчої здатності та стійкості до забруднення, особливо при введенні іонних груп. Так, неорганічні баромембранні сепаратори модифікують нанесенням активного шару на підложку за допомогою золь-гель методу [8], а розмір пор задають регулюванням розмірів колоїдних частинок золь, умов гелеутворення і термообробки.

На противагу крихким неорганічним матеріалам полімерні мембрани є більш привабливими завдяки еластичності та стійкості дрібних пор активного шару, які визначають затримуючу здатність мембран до високого тиску. Тим не менш, акумулювання органіки безпосередньо в об'ємі мембран призводить до зниження потоку рідини через мембрану і, врешті, до блокування процесу розділення [9, 10]. Тому для регенерації таких мембран недостатньо видалення осаду із зовнішньої поверхні механічним шляхом, а необхідна періодична хімічна регенерація із застосуванням агресивних реагентів та великий об'єм води для промивання мембранної системи. Це призводить до утворення вторинних стоків, скорочення терміну експлуатації мембран та руйнування активного шару.

Для мінімізації забруднення органічни-

© Л.М.Рожественська, Ю.С.Дзязько, Ю.Г.Змієвський, С.Л.Василюк, В.М.Беляков, 2016

ми речовинами доцільною є заміна полімерних мембран на модифіковані (органонеорганічні). Відомий спосіб модифікування мембран наночастинками неорганічних оксидних сполук Si [11], Zr [12], Ti [13], Fe [14]. Для приготування таких мембран використовують два підходи: введення золю або суспензії, що містить неорганічний компонент у розчин полімеру або навпаки [11–14], а також модифікування неорганікою полімерної мембрани, яку було сформовано заздалегідь [13]. Ці підходи вимагають подальшого зчеплення отриманої органонеорганічної плівки з макропористою підложкою або застосування мембран, що складаються з підложки та активного шару. Іншою проблемою є цілеспрямоване формування необхідної пористості.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Полімерною матрицею для модифікування слугували трекові мембрани на основі поліетилентерефталату (Об'єднаний інститут ядерних досліджень РАН, РФ), які отримують опроміненням іонами кріптонів ^{84}Kr . У місцях проходження окремих іонів утворюються канали неструктурованого матеріалу (треки). Формування наскрізних пор здійснюється травленням у 6 М розчині NaOH при температурі 50 °C, отримані треки мають рівний діаметр 200 нм [15]. Вибіркове розчинення перетворює вихідну плівку в мікрофільтраційну мембрану з наскрізними порами циліндричної форми (Т-0).

Модифікування мембран проводили неорганічним іонообмінником на основі гідрофосфату цирконію (ГФЦ). Цей матеріал має високу хімічну стійкість та можливість отримання у вигляді наночасточок всередині пор полімерів. Процедура модифікування полімерної матриці включала: імпрегування полімеру деіонізованою водою у вакуумі; імпрегування полімеру у термічно активованому золі нерозчинних гідроксокомплексів цирконію, який отримували згідно з роботою [16]; осадження розчином H_3PO_4 (100 моль·м $^{-3}$); промивання деіонізованою водою до нейтральної реакції елюату; сушіння при кімнатній температурі до постійної маси; видалення осаду із зовнішньої поверхні мембрани ультразвуком (30 кГц) за допомогою пристрою Bandelin. Отримані ор-

гано-неорганічні мембрани (Т-1) сушили до постійної маси та зберігали в ексікаторі з CaCl_2 . Масова частка ГФЦ в мембранах Т-1 складала 4.7 %.

Зовнішню поверхню і поперечний переріз мембран досліджували з використанням скануючого електронного мікроскопу JEOL JSM-6060 LV. Попередньо на зразки було нанесено ультратонкий шар золота, процедуру здійснювали при 3 Па на автоматичному пристрої JEOL JFC-1600. Для дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії на приладі JEOL JEM 1230 композит подрібнювали при охолодженні рідким азотом.

Мікро- та мезопори, питому площу поверхні (S) визначали методом десорбції азоту з використанням аналізатору Quantachrome Autosorb 6В. Попередньо зразки вакуумували при 343 К. Уявну густину оцінювали з маси та геометричних параметрів мембран, а істинну густину ρ_p — з даних, отриманих пікнометричним методом [17]. Загальну пористість (ϵ) розраховували як $1 - r_b/\rho_p$.

Зарядову селективність мембран (здатність попускати іони того або іншого знаку заряду) оцінювали методом виміру е.р.с. концентраційного елемента, який складався із двох розчинів електролітів (NaCl), розділених мембраною, і двох хлорсрібних електродів. Концентрацію одного з розчинів варіювали від 0.05 до 5 моль·м $^{-3}$, концентрація другого — постійна і становила 10 моль·м $^{-3}$. Мембрану було фіксовано на одному з отворів плексигласової трубки, заповнений більш концентрованим розчином (внутрішній розчин). Трубку вертикально розташовували у менш концентрованому розчині (зовнішній розчин) таким чином, щоб мембрана знаходилася у рідині, а другий отвір — над її поверхнею. Електроди були занурені у зовнішній та внутрішній розчини. Вимірювання проводили з використанням іоніміру EB-74 при перемиканні його в режим вольтметру.

Катіонообмінну ємність мембран (A , ммоль·г $^{-1}$) визначали шляхом їх багаторазової обробки розчином NaCl (100 моль·м $^{-3}$), промиванням деіонізованою водою, обробкою розчином HCl (100 моль·м $^{-3}$) та аналізом елюа-

ту з використанням полум'яного фотометру ПФМ-У 4.2.

Процес ультрафільтрації досліджували на лабораторній установці проточного типу з ефективною площею мембрани $2.1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Її принципова схема представлена на рис. 1.

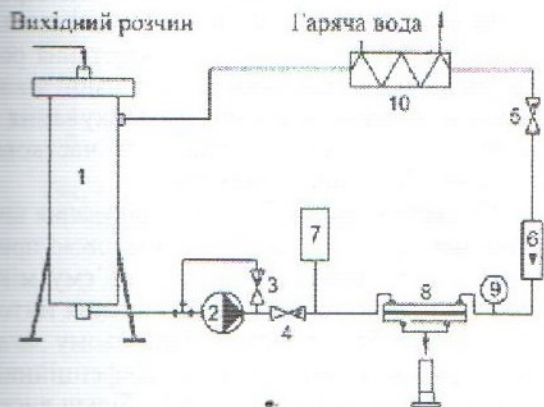


Рис. 1. Схема експериментальної установки: 1 – резервуар для розчину; 2 – насос; 3, 4, 5 – крани; 6 – ротаметр; 7 – смішувальник для згладжування пульсацій; 8 – мембранний модуль; 9 – манометр; 10 – теплообмінник.

Розчин заливали в резервуар 1, насос 2 забезпечував його циркуляцію по замкнутому контуру. Тиск у мембранній системі 8 створювали шляхом часткового перекривання вентилів 5. Контроль здійснювали за допомогою манометра 9. Об'ємну швидкість розчину вимірювали ротаметром 6, регулювали цей параметр відкриттям вентилів 3 і частковим перекриванням вентилів 4. Для згладжування пульсацій, які виникали при роботі насоса, передбачено смішувальник 7 з наповненням всередині повітрям. Необхідну температуру підтримували за рахунок подачі в теплообмінник води з термостата.

При дослідженнях використовувалася кукурудзяна післяспиртова барда. Попередню обробку проводили на центрифугі протягом 20 хв при $16000 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$. Після цен-

трифугування рідку частину барди пропускали через фільтрувальний папір (синя стрічка). Питому продуктивність $J (\text{дм}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1})$ мембрани розраховували на підставі експериментальних даних за рівнянням:

$$J = 360V / (S_m \cdot \tau), \quad (1)$$

де V — об'єм пермеату, дм^3 , який було отримано за час τ , с з поверхні мембрани, площа якої становить S_m , м^2 . Селективність мембрани $R, \%$ визначали як

$$R = (1 - c_1/c_2) \cdot 1000, \quad (2)$$

де c_1 і c_2 — відповідно кількість розчинених речовин у концентраті і пермеаті, $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$. Питому продуктивність мембрани пов'язана з рушійною силою, в'язкістю і гідравлічним опором наступною залежністю:

$$J = \Delta E / (\mu \cdot R_l), \quad (3)$$

де ΔP — тиск у робочій камері, Па; μ — динамічна в'язкість, $\text{Па} \cdot \text{с}$; R_l — загальний гідродинамічний опір мембрани, м^{-1} .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ТЕМ-зображення поверхні і поперечного перерізу вихідної трекової мембрани представлені на рис. 2, а, б. На поверхні видно круглі пори правильної форми, їх розмір становить 0.33 мкм . Оскільки периметр отворів являє собою ідеальні окружності, можна зробити висновок, що стінки пор є гладкими, відстань між отворами — декілька мікрон, деякі отвори є подвійними і навіть потрійними. Наскрізні пори спостерігаються на ТЕМ-зображенні поперечного перерізу (рис. 2, б): деякі пори є звивистими, деякі

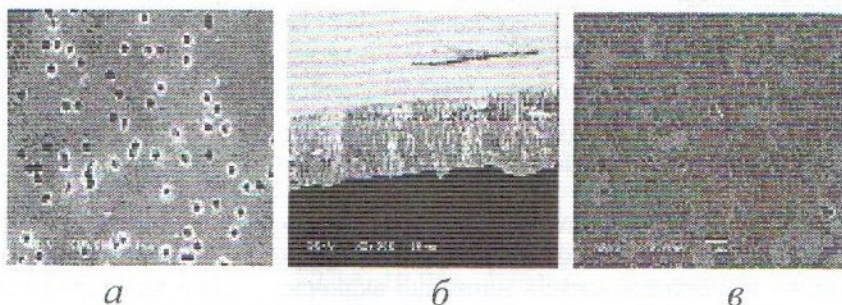


Рис. 2. ТЕМ-зображення зовнішньої поверхні (а) та поперечного перерізу (б) вихідної трекової мембрани (Т-0) та СЕМ-зображення зовнішньої поверхні (в) модифікованої мембрани (Т-1).

Таблиця 1

Характеристики мембран

Мем-брана	ε	$V_s, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$S, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$I \cdot 10^3, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	$\eta, \text{Кл} \cdot \text{м}^{-2}$	$r, \text{нм}$
T-0	0.109	$7.01 \cdot 10^{-5}$	1.9	5.9	0.030	158
T-1	0.082	$2.32 \cdot 10^{-4}$	8.2	1.5	0.018	4.8

зливаються або розгалужуються, проте більшість з них є прямими. Це дає можливість для припущення, що пори мають правильну циліндричну форму. Аналіз 10 зображень дозволяє оцінити пористість (ε), яка дорівнює 0.1. Це узгоджується з даними, отриманими за допомогою пікнометричного методу (табл. 1).

На графіку диференційного розподілу пор за радіусами (рис. 3) помітні два чіткі піки. Перший відповідає радіусу пор (r) до 4.5 нм. Ці пори, а також мікропори, вочевидь, пов'язані із неоднорідностями полімеру. Другий пік відноситься саме до макропор, вони частково є поза областю чутливості методу. Уширення піку, вірогідно, пов'язане із звивистістю та злиттям—розгалуженням пор.

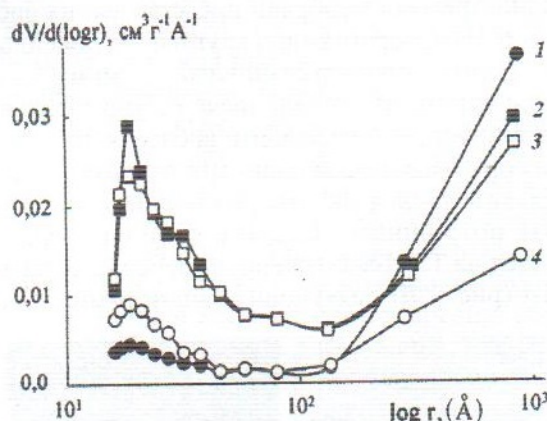


Рис. 3. Розподіл пор за радіусами для мембран Т-0 (1,4) і Т-1 (2,3) до (1,2) та після (3,4) ультрафільтрації.

З даних динамічного лазерного світлорозсіювання та ТЕМ було показано, що золь нерозчинних гідроксокомплексів цирконію включає як одиничні глобулярні наночастинки, мінімальний розмір яких становить 4 нм, так і їх агрегати [16]. Частинки діаметром 15 (не агрего-

вані глобули) та 120 нм (агрегати) домінують у золі. Пори трекової мембрани є доступними як для наночастинок, так і для їх агрегатів. Окрім того, агрегація відбувається безпосередньо у порах мембран.

Після модифікування основна частина отворів на зовнішній поверхні мембрани стає непомітною, проте видно деякі круглі опуклості (рис. 2, в). Зростання розміру та відстань між ними (в порівнянні з вихідною мембраною) вказує на блокування і розтягнення макропор, а також їх часткове стискування з боку заповнених пор.

Як свідчать дані табл. 1, модифікування вихідних мембран неорганічною складовою приводить до зростання загального об'єму мікропор (V_s) з одного боку та збільшення питомої поверхні (S) — з іншого. При цьому загальна пористість зменшується. Диференціальний розподіл пор за радіусами показує більш високий пік при $r = 1.7$ нм у порівнянні з таким для вихідної мембрани. Крім того, для органо-неорганічної мембрани спостерігається ще й другий вузький пік при $r = 3$ нм. Цей пік вказує на наявність більших частинок (агрегатів), ніж тих, які утворюють дрібні пори (первісних наночастинок). Тобто агрегати включають в себе більш дрібні наночастинки.

Для оцінки параметрів вторинної пористості, яка визначає функціональні властивості мембран, проводили вимірювання мембранного потенціалу. У всіх випадках було зареєстровано мембранний потенціал, який практично не змінювався у часі. Для вихідної мембрани щільність заряду, що забезпечує мембранний потенціал, обумовлена карбоксильними групами COOH , які утворюються при травленні полімеру розчином лугу. У нейтральному середовищі ці групи є частково дисоційованими. Надлишок протіонів (Na^+) у дифузійній частині подвійного електричного шару (ПЕШ) обумовлює слабку зарядову селективність щодо катіонів. В органо-неорганічних мембранах мембранний потенціал виникає не лише внаслідок утворення вторинної пористості, але й у результаті збільшення щільності поверхневого заряду, який утворюється при дисоціації груп $(-\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$ та $-\text{OPO}_3\text{H}_2$:

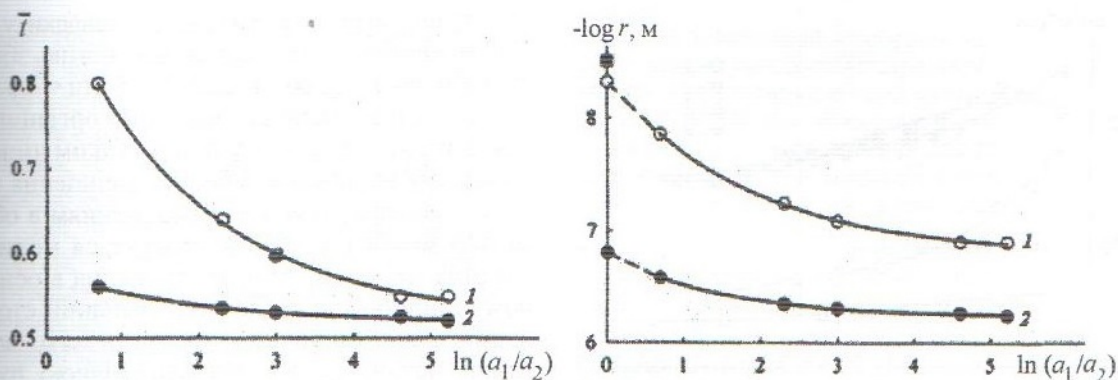
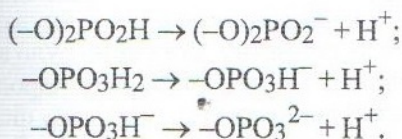


Рис. 4. Залежність чисел переносу протиіонів ($\bar{l}$) та логарифму радіусу пор (r) від логарифму співвідношення активності розчинів по обидві сторони мембрани (1 — T-0; 2 — T-1).



В останньому випадку число переносу протиіонів ($\bar{l}$) через мембрану визначається мембранним потенціалом (E_m) згідно з формулою для 1,1 бінарного електроліту [18]:

$$E_m = \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{a_2}{a_1} \pm 2 \int_0^{a_2} (1-t) d \ln a_{\pm} \right], \quad (4)$$

де a_1 та a_2 — активності протиіонів у менш та більш концентрованому розчині відповідно; $a_{\pm}$ — активність розчину, концентрація якого варіюється (у нашому випадку це є більш концентрований розчин); R — універсальна газова стала; F — стала Фарадея; T — температура.

Числа переносу іонів Na^+ наведені на рис. 4, а, цей параметр є дуже чутливим до концентрації іонів та екстраполюється на “істинну” величину лише при зменшенні різниці концентрацій розчинів [18]. Таке число переносу (вихід за струмом) реалізується в умовах електродіалізу у режимі дограничного струму. Радіус пор, які забезпечують мембранний потенціал, може бути розрахований із виразу [19]:

$$\bar{l} = t \left(1 + \frac{F \bar{r} C}{k \eta} \right) \left(t + \frac{F \bar{r} C}{k \eta} \right)^{-1}, \quad (5)$$

де $\bar{l}$ — числа переносу протиіонів (Na^+) у мембрані та у розчині (0.4); k — коефіцієнт форми

($k = 2.8$ для пор, які утворені глобулами); η — густина поверхневого заряду; C — концентрація розчину. Густина поверхневого заряду (табл. 1) розрахована як FA/S .

Формула (5) дає число переносу, при якому концентрації розчинів по обидві сторони мембрани є близькими. Іншими словами, екстраполяція кривої $r - \ln a_2/a_1$ на вісь ординат дає “істинне” значення r (рис. 4, б). Ці дані наведено у табл. 1. Результати для вихідної мембрани знаходяться у хорошій відповідності із СЕМ-зображенням. Водночас для модифікованої мембрани потенціометричний метод дає нанорозмірні величини, які знаходяться у протиріччі із даними порометричних вимірювань, що вказують на наявність великих пор. Таким чином, пори матриці блокуються агрегатами наночастинок ГФЦ [17], пори між якими, вочевидь, є нанорозмірними. Агрегати ізольовані один від одного широкими порожнинами, які видно на диференційному розподілі пор за радіусами. Оскільки модифікатор займає 30 % загального об’єму пор матриці, його максимальна товщина становить 3 мкм, виходячи з передбачення, що весь модифікатор формує такі корки.

У процесі опресування вихідної та модифікованої мембран було встановлено, що гідродинамічний опір (R_f) до води у випадку модифікованої органо-неорганічної мембрани ($(0.81 - 2.13) \cdot 10^{-13} \text{ м}^{-1}$) вище в порівнянні з вихідною мембраною ($(0.11 - 1.81) \cdot 10^{-13} \text{ м}^{-1}$). Потік води через мембрану має тенденцію до збільшення зі зростанням перепаду тиску. На протива-

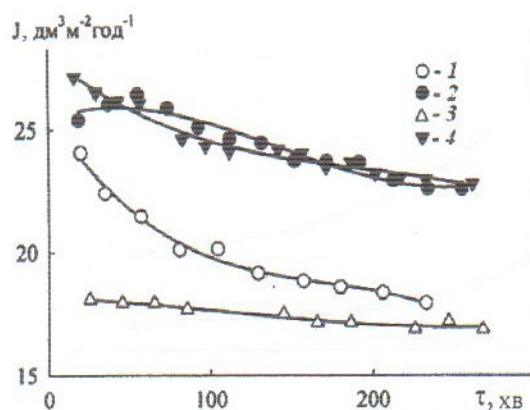


Рис. 5. Потік пермеату через вихідну (1,2) та модифіковану мембрани (3,4) в часі (2,3—0.1; 1,4—0.3 МПа).

гу, потік пермеату, отриманий при очищенні післяспиртової барди, зменшується зі збільшенням тиску (рис. 5). Більш того, значення зменшується з часом внаслідок забруднення мембран. Найбільш стабільний потік спостерігався для модифікованої мембрани при 0.3 МПа. В інших випадках потік поступово зменшувався у часі. Значної зміни селективності для модифікованих мембран у порівнянні з вихідними не відбувалося (табл. 2). Це пов'язано з тим, що розмір часток дистилату (<8 нм) менше, ніж розмір пор мембрани. Тому ці частки здатні проникати через мембрану в пермеат.

Більш високий гідродинамічний опір модифікованої мембрани обумовлений осадами на її зовнішній поверхні, який виявлено по закінченні процесу. Водночас для модифікованої мембрани не було знайдено значної різниці роз-

поділу пор за розмірами (рис. 3). Навпаки, у вихідній мембрані спостерігається значне збільшення пористості, обумовленої порами <4.5 нм. Це зростання викликане частками органічних речовин, які осідають у порах. Таким чином, у випадку вихідної мембрани зменшення потоку, ймовірно, зумовлене осадженням в об'ємі пор мембрани. Що ж стосується модифікованих мембран, то їх забруднення в основному спричинене осадами на зовнішній стороні мембрани. Такий осад може бути легко видалений механічно або гідродинамічною пульсацією, тому органо-неорганічні мембрани виглядають більш привабливо з практичної точки зору. Локалізація активного шару всередині мембран також запобігає його руйнуванню.

При повторному тестуванні було встановлено, що для вихідної мембрани гідродинамічний тиск підвищується суттєво зразу після першого циклу використання (табл. 2). Очищення мембран не забезпечує видалення осаду з пор. Не знайдено значного росту параметрів для модифікованих мембран протягом наступних операційних циклів. Подальша зміна опору з урахуванням статистичної помилки вказує на забруднення протягом першого циклу. Модифіковані мембрани демонструють нижчий опір. Якщо не відбувається видалення осаду з зовнішньої сторони, то відношення опору модифікованої та вихідної мембрани становить 1.2 (табл. 2). Згідно з експериментальними даними таке співвідношення складає 0.5 після очищення. Це означає, що модифіковані мембрани акумулюють органічні частки тільки на зовнішній поверхні. У випадку вихідних мембран як зовнішня поверхня, так і весь об'єм пор піддається отруєнню органічними домішками. Однак після п'ятого циклу, з подальшим тривалим зберіганням у деіонізованій воді, колонії мікроорганізмів були знайдені на зовнішній поверхні як вихідних, так і модифікованих мембран. Це, вочевидь, спричинено адгезією мікроорганізмів під час процесу розділення. Адгезія можлива на зовнішній поверхні, але проникнення всередину мем-

Таблиця 2

Роздільча здатність та гідродинамічний опір мембран у процесі очищення післяспиртової барди ($\Delta P = 0.3$ МПа)

Мем-брана	Селективність (R), %				R_t^* , $\text{m}^{-1} \cdot 10^{13}$			
	1**	3**	5**	Хімічна регенерація	1	3	5	Хімічна регенерація
T-0	31	32	32	32	5.05	5.18	5.23	5.07
T-1	34	35	36	34	2.53	2.68	2.70	2.56

* При обробці водою після розділення та очищення;

** 1, 3, 5 — цикли.

брани ускладнене внаслідок стеричного фактору. В зв'язку з цим мембрани піддавали обробці розчином HCl. Після очищення селективність і динамічний опір були ближче до показників, як після першого циклу, завдяки видаленню осаду з пор.

ВИСНОВКИ. Розроблено спосіб отримання органо-неорганических мембран на основі поліетилентерефталатної полімерної матриці. Встановлено, що в процесі модифікування пори полімерної матриці блокуються агрегатами наночастинок неорганической складової. Таким чином виникає вторинна пористість, яка забезпечує затримуючу здатність мембрани. Розмір пор, що формує таку пористість, знаходиться у нанодіапазоні, а мембрани виявляють зарядову селективність. Мембрани застосовані для ультрафільтраційного розділення післяспиртової барди. У модифікованій мембрані утворення осаду спостерігалось тільки на поверхні. Такий осад може бути видалений механічним шляхом. Цей факт відрізняє органо-неорганическую мембрану від полімерної, в якій формування осаду відбувається безпосередньо у порах. Модифіковані мембрани не потребують агресивних реагентів для періодичної регенерації. Це покращує екологічну чистоту процесу, дає можливість збільшити період його перебігу та зменшити час промивання мембранних систем, знизити розхід промивної води, подовжити термін експлуатації мембран.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ MEMBRANНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Л.М.Рожественская*, Ю.С.Дзязко, Ю.Г.Змиевский, С.Л.Васильюк, В.Н.Беляков

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, прхп академика Палладина, 32-34, Киев, 03680, Украина

* e-mail: ludar777@ukr.net

Синтезированы органо-неорганические материалы на основе полиетилентерефталатной полимерной матрицы и неорганического ионита гидрофосфата циркония для баромембранного разделения. Инкорпорируемые неорганические наноразмерные частички формируют внутрипоровый активный слой, который определяет функциональные

свойства полученной мембраны (специфическую разделительную способность и зарядную селективность) и предотвращает аккумуляцию органических субстанций в объеме пор мембраны. Использование полученных мембран для ультрафильтрации после спиртовой барды обеспечивает улучшение показателей процесса в циклическом режиме.

Ключевые слова: органо-неорганические мембраны, гидрофосфат циркония, наночастицы, ультрафильтрация, спиртовая барда.

ORGANIC-INORGANIC MEMBRANE MATERIALS FOR ULTRAFILTRATION OF BIOLOGICAL OBJECTS

L.M.Rozhdestvenska*, Yu.S.Dzyazko, Yu.G.Zmievskii, S.V.Vasilyuk, V.M.Belyakov

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

* email: ludar777@ukr.net

The organic-inorganic materials based on polyethyleneterephthalate polymer matrix and an inorganic ion exchanger — zirconium phosphate for baromembrane separation were synthesized. Incorporated inorganic nanoparticles form the porous active layer. It defines the functional properties of the membrane (specific separation capacity and the charge selectivity) and prevents accumulation of organic substances in the membrane volume. Obtained organic-inorganic membranes provide improving ultrafiltration of corn distillery in a cycle approach.

Key words: organic-inorganic membranes, zirconium hydrophosphate, nanoparticles, ultrafiltration, corn distillery.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zeng J., Li S., Sun X., Chen X. Application of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration for rhenium recovery from aqueous solutions // Chem. Eng. Technol. -2012. -35, № 2. -P. 387–392.
2. Bourgeois K.N., Darby J.L., Tchobanoglous G. Ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness // Water Res. -2001. -35, № 1. -P. 77–90.
3. Toker R., Karhan M., Tetik N. et al. Effect of ultrafiltration and concentration processes on the physical and chemical composition of blood orange juice // J. Food Proc. Preserv. -2014. -38, № 3. -P. 1321–1329.
4. Baldasso C., Barros T.C., Tessaro I.C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration // Desalination. -2011. -278, № 1–3. -P. 381–386.

5. Prodanovic J.M., Vasic V.M. Application of membrane processes for distillery wastewater purification—a review // *Desalin. Water Treat.* -2013. -51. -P. 3325–3334.
6. Bungay P.M., Lonsdale H.K., de Pinho M.N. Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications. NATO ASI series, ser. C: Mathematical and Physical sciences, Vol. 198. -Dordrecht; Boston; Lancaster; Tokyo: D. Reidel Publ. Comp., 2012.
7. Arora A., Dien B.S., Belyea R.L. et al. Thin stillage fractionation using ultrafiltration: resistance in series model // *Bioprocess Biosyst. Eng.* -2009. -32. -P. 225–233.
8. Fransis L.F. Sol-gel method for oxide coatings. Intermetallic and ceramic coatings /Ed. N.B.Dahotre, T.S.Sudarshan. -New York: Marcel Dekker, 1999. -P. 31–38.
9. Goosen M.F.A., Sablani S.S., Al-Hinai H. et al. Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: a critical review // *Separ. Sci. Technol.* -2004. -39, № 10. -P. 2261–2298.
10. Shi X., Tal G., Hankins N. P., Gitis V. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: a review // *J. Water Proc. Eng.* -2014. -1. -P. 121–138.
11. Yu H., Zhang X., Zhang Y. et al. Development of a hydrophilic PES ultrafiltration membrane containing SiO₂-N-Halamine nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties // *Desalination* -2013. -326. -P. 69–76.
12. Pang R., Li X., Li J. et al. Preparation and characterization of ZrO₂/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO₂ nanoparticles // *Ibid.* -2014. -332, № 1. -P. 60–66.
13. Kwak S.-Y., Kim S.H., Kim S.S. Hybrid organic/ inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane // *Environ. Sci. Technol.* -2001. -35, № 11. -P. 2388–2394.
14. Rahimi Z., Zinatizadeh A.A., Zinadini S. Preparation and characterization of a high antibiofouling ultrafiltration PES membrane using OCMCS-Fe₃O₄ for application in MBR treating wastewater // *J. Appl. Res. Water Wastewater.* -2014. -1. -P. 13–17.
15. Vilensky A.I., Zagorski D.L., Bystrov S.A et al. Investigation of latent tracks in polyethyleneterephthalate and their etching // *Surface Sci.* -2002. -507–510. -P. 911–915.
16. Dzyazko Y. S., Volkovich Y. M., Sosnenkin V. E. et al. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electro-dialytic separation // *Nanoscale Res. Let.* -2014. -9, № 1. -P. 271–282.
17. Ward A.D., Trimble S.W. Environmental Hydrology. -Boca Raton: CTC Press LLC, 2004.
18. Helfferich F. Ion Exchange. -New York, USA: Dover, 1995.
19. Вольфович Ю.М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства // *Электрохимия.* -1984. -20, № 5. -С. 665–672.

REFERENCES

1. Zeng J., Li S., Sun X., Chen X. Application of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration for rhenium recovery from aqueous solutions. *Chem. Eng. Technol.* 2012. 35 (2): 6156.
2. Bourgeois K.N., Darby J.L., Tchobanoglous G. Ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness. *Water Res.* 2001. 35 (1): 77.
3. Toker R., Karhan M., Tetik N., Turhan I., Oziyici H. R. Effect of ultrafiltration and concentration processes on the physical and chemical composition of blood orange juice. *J. Food Proc. Preserv.* 2014. 38 (3): 1321.
4. Baldasso C., Barros T.C., Tessaro I.C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. *Desalination.* 2011. 278 (1–3): 381.
5. Prodanovic J.M., Vasic V.M. Application of membrane processes for distillery wastewater purification—a review. *Desalin. Water Treat.* 2013. 51 (1): 3325.
6. Bungay P.M., Lonsdale H.K., de Pinho M.N. Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications : in NATO ASI series, ser. C: *Mathematical and Physical sciences*. Vol. 198. (Dordrecht; Boston; Lancaster; Tokyo: D. Reidel Publ. Comp., 2012).
7. Arora A., Dien B.S., Belyea R.L., Wang P., Singh V., Tumbleson M. E., Rausch K. D. Thin stillage fractionation using ultrafiltration: resistance in series model. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2009. 32 (1): 225.
8. Fransis L.F. Sol-gel method for oxide coatings. *Intermetallic and ceramic coatings*. (New York : Marcel Dekker, 1999).
9. Goosen M.F.A., Sablani S.S., Al-Hinai H., Al-Obeidani S., Al-Belushi R., Jackson D. Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: a critical review. *Separ. Sci. Technol.* 2004. 39 (10): 2261.
10. Shi X., Tal G., Hankins N.P., Gitis V. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: a review. *J. Water Proc. Eng.* 2014. 1 (1): 121.
11. Yu H., Zhang X., Zhang Y., Liu J., Zhang H. Development of a hydrophilic PES ultrafiltration membrane containing SiO₂-N-Halamine nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties. *Desalination.* 2013. 326 (1): 69.
12. Pang R., Li X., Li J., Zh L., Sun X., Wang L. Preparation and characterization of ZrO₂/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO₂ nano-

- particles. *Desalination*. 2014. **332** (1): 60.
13. Kwak S.-Y., Kim S.H., Kim S.S. Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of TiO_2 nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane. *Environ. Sci. Technol.* 2001. **35** (11): 2388.
 14. Rahimi Z., Zinatizadeh A.A., Zinadini S. Preparation and characterization of a high antibiofouling ultrafiltration PES membrane using OCMCS- Fe_3O_4 for application in MBR treating wastewater. *J. Appl. Res. Water Wastewater*. 2014. **1** (1): 13.
 15. Vilensky A.I., Zagorski D.L., Bystrov S.A., Michailova S.S., Gainutdinov R.V., Nechaev A.N. Investigation of latent tracks in polyethyleneterephthalate and their etching. *Surface Sci.* 2002. **507–510** (1): 911.
 16. Dzyazko Y.S., Volkovich Y.M., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F., Gomza Y.P. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electrodialytic separation. *Nanoscale Res. Lett.* 2014. **9** (1): 271.
 17. Ward A.D., Trimble S.W. *Environmental Hydrology*. (Boca Raton: CTC Press LLC, 2004).
 18. Helfferich F. *Ion Exchange*. (New York, USA.: Dover, 1995).
 19. Volkovich Y.M. Effect of the electrical double layer at the inner interfacial surface of ion exchanger on its electrochemical and sorption properties. *Elektrokhimia*. 1984. **20** (5): 665. [in Russian].

Надійшла 05.04.2016

УДК 546.776.88'86

К.В.Теребіленко*, К.Л.Бичков, М.С.Слободяник

РОЛЬ МОЛІБДЕНУ (VI) У СТАБІЛІЗАЦІЇ
МОНОКЛИННОЇ МОДИФІКАЦІЇ БІСМУТ ВАНАДАТУ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

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

* e-mail: kterebilenko@gmail.com

Встановлено вплив гетеровалентного заміщення ванадію (V) на молібден (VI) у кількості 5 % ат. на стабілізацію моноклінної модифікації бісмут (III) ванадату зі структурою, спорідненою до шееліту. За допомогою рентгеноструктурного аналізу порошку, кристалохімічного аналізу та КР-спектроскопії показано, що Mo(VI) та V(V) займають одну кристалографічну позицію, а компенсація надлишкового заряду у ґратці здійснюється за рахунок утворення вакансій Bi(III) з формуванням твердого розчину віднімання. Отримана сполука $\text{Bi}_{0.98}\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_4$ кристалізується в моноклінній сингонії, пр.гр. $I2/a$, $a = 5.10666(9)$, $b = 11.69286(19)$, $c = 5.18300(9)$ Å, $\beta = 90.2540(15)^\circ$, $V = 309.482(9)$ Å³. Окреслено коло кристалохімічних підходів до ціле-спрямованого дизайну змішаноаніонних сполук з формуванням твердих розчинів та власних структурних типів.

Ключові слова: шееліт, кристалізація, катіонні дефекти, метод Рітвельда, вісмут.

ВСТУП. Підвищений інтерес до сполук родини шееліту, основоположником якої є кальцій вольфрамат, зумовлений як різноманітністю складу утворених складнооксидних сполук, так і широким колом їх застосувань [1]. Загальна формула структурного типу може бути представлена як ABO_4 , де A — катіони різноманітного заряду та радіусу, а BO_4 — будь-який тетраедричний аніон. Структурна гнучкість такого трьохвимірного каркасу, побудованого з поліедрів AO_8 та тетраедрів BO_4 , сполучених спільними вершинами, реалізується для комбінації A^{2+} з B^{6+} KReO_4 та AgIO_4 [2], A^{2+} з B^{6+} для CdMoO_4 та CaMoO_4 [3], A^{4+} з B^{4+} для ZrGeO_4 [4]. Особливу увагу привертає комбінація A^{3+} з B^{5+} , для якої кристалохімічні особливості розміщення катіонів по A-позиції привели до розташування катіонів у A-позиції зі статистичним розподілом, впорядкованим і дефіцитним заселенням [5] металічних елементів (рис. 1). Такий розподіл спричинив появу нового класу похідних шееліту з модульованими структурами, що обумовлено частковим упорядкуванням катіонів або катіонних вакансій при комбінованому заміщенні в кри-

сталічній ґратці ABO_4 . Контрольоване упорядкування катіонів і вакансій у шеелітових сполуках є ключовим фактором для оптимізації властивостей цих сполук і дозволяє конструювати нові функціоналізовані матеріали. Наприклад, для катіон-дефіцитних червоних люмінофорів $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$ зі структурою шееліту показано можливість зсуву максимуму люмінесценції в червону область при варіюванні співвідношення Na/Eu у складі сполуки [6].

На сьогодні молібдати, вольфрамати та ва-

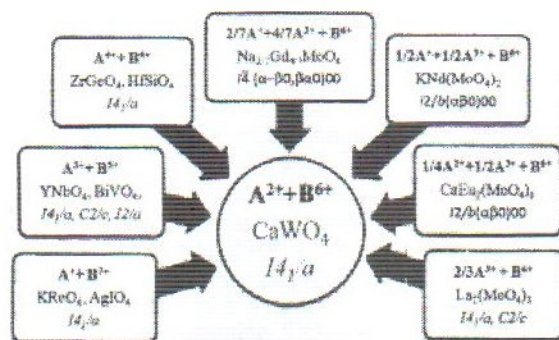


Рис. 1. Різноманітність похідних структури шееліту.

© К.В.Теребіленко, К.Л.Бичков, М.С.Слободяник, 2016

надати, що кристалізуються в структурному типі шееліту, є ключовими компонентами каталізаторів селективного окиснення алкенів [1], фотоіндукованого розкладу води [7] та основою для новітніх люмінофорів білого світіння [8]. Подальший технологічний прогрес цих матеріалів неможливий без встановлення важелів впливу на структурні перетворення численних похідних родини CaWO_4 з наступною оптимізацією їх фізико-хімічних характеристик. Одним із шляхів до встановлення таких закономірностей є деталізований розгляд локальних і фундаментальних змін структури шееліту при ізо- та гетеровалентних заміщеннях. Якщо утворення твердих розчинів по катіону розглянуто досить глибоко, можливості ізо- та гетеровалентного дизайну представників родини шееліту практично не встановлені.

Метою представленої роботи є встановлення впливу гетеровалентного заміщення ванадію (V) на молібден (VI) у тетрагональному бісмут ванадаті, що належить до родини шееліту. Для реалізації поставленого завдання синтезовано модельну сполуку $\text{Bi}_{0.98}\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_4$, а кристалохімічні особливості її формування вивчено за допомогою рентгеноструктурного аналізу порошку методом Рітвельда та спектроскопією комбінаційного розсіювання.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Складнозаміщений бісмут ванадат $\text{Bi}_{0.98}\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_4$ був синтезований методом твердофазної взаємодії. Як вихідні речовини використовували Bi_2O_3 (ос.ч.), V_2O_5 (ос.ч.) та $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (х.ч.). Наважку вихідних компонентів у еквімолярних кількостях ретельно перетирали в агатовій ступці. Отриману шихту ступінчато спікали при 500, 550 та 700 °C з експозицією 10 год при кожній температурі та постадійній перешихтовці зразків. Монофазність зразку підтверджено даними рентгенофазового аналізу. КР-спектр записано на спектрометрі Horiba Jobin-Yvon T64000 при лазерному збудженні 514 нм.

Параметри елементарної комірки уточнені за допомогою методу Рітвельда за дифрактограмою, що зареєстрована

на на порошковому дифрактометрі Siemens D 500 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, нікелевий фільтр, сканування з кроком 0.02°, час накопичення 10 с у кожній точці, горизонтальна розбіжність первинного пучка 1°, прийомна щілина 0.1°) за геометричною схемою Бреґга-Брентано в інтервалі кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$. Обрахунок структури здійснено методом Рітвельда з використанням програми FullProf [9].

Сполука кристалізується в моноклінній сингонії, пр.гр. $I2/a$, $a = 5.10666(9)$, $b = 11.69286(19)$, $c = 5.18300(9)$ Å, $\beta = 90.2540(15)^\circ$, $V = 309.482(9)$ Å³, $R_{\text{(Bragg)}} = 4.23\%$ (рис. 2). Отриманий кристалічний каркас описується шеелітоподібним мотивом. У структурі виявлено одну спеціальну позицію Bi з координатою 4e та заселеністю 0.98. Атоми Mo і V розташовані в одній кристалографічній позиції 4e, зі статистичним розподілом $\text{V/Mo} = 0.95/0.05$. Варто відмітити, що підвищення заряду в аніонній позиції за рахунок введення Mo^{6+} у позицію V^{5+} компенсується вакансією по катіонній позиції Bi^{3+} . Таким чином, утворюється твердий розчин віднімання, що, ймовірно, має широкі межі заміщення.

Поліедри BiO_8 з'єднуються між собою спільними ребрами таким чином, що кожен з них оточений чотирма аналогічними поліедрами. Для структури характерно шахове чергу-

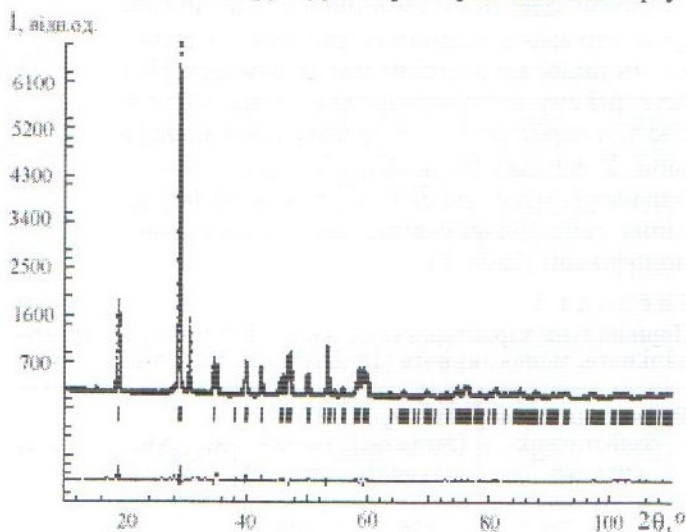


Рис. 2. Експериментальна (точковий маркер), розрахована (суцільна лінія) та різнична (суцільна лінія) рентгенограми порошку $\text{Bi}_{0.98}\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_4$.

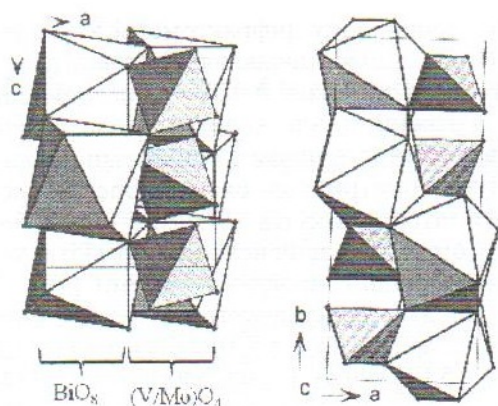


Рис. 3. Чергування катіонних та аніонних шарів у структурі $\text{Bi}_{0.98}\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_4$.

вання катіонів та аніонів так, що в площинах, паралельних граням катіонного кубоктаедра, спостерігається чергування атомів Bi та V/Mo (рис. 3). На перший погляд геометрія кристалічного каркасу за принципами поєднання поліедрів та кристалічним мотивом не відрізняється від такої у випадку CaWO_4 . Однак при детальному аналізі встановлено пониження симетрії каркасу від тетрагональної до моноклінної як за даними рентгеноструктурного аналізу, так і КР-спектроскопії.

У КР-спектрах бісмут ванадату положення смуги валентного симетричного коливання прийнято вважати одним із критеріїв утворення тої чи іншої модифікації або їх сумішей [10]. Зсув цієї смуги у довгохвильову область пов'язують з переходом до тетрагональної модифікації. У випадку $\text{Bi}_{0.98}\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_4$ поява інтенсивної смуги при 824 см^{-1} вказує на формування саме низькосиметричної моноклінної модифікації (табл. 1).

Таблиця 1

Порівняльна характеристика частот КР-спектрів тетрагонального, моноклінного [10] BiVO_4 та $\text{Bi}_{0.98}\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_4$

Віднесення характеристикних смуг, см^{-1}	BiVO_4 (тетрагональний)	BiVO_4 (моноклінний)	$\text{Bi}_{0.98}\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_4$
$\nu_s(\text{V}-\text{O})$	836	825	824
$\nu_{as}(\text{V}-\text{O})$	790	872	875
$\delta_s(\text{VO}_4), \delta_{as}(\text{VO}_4)$	365, 355	367, 327	333, 360

З точки зору кристалохімічного аналізу при частковому заміщенні ванадію (V) на молібден (VI) відбувається зниження симетрії тетраедра від $4/m$ для моделі CaWO_4 до $2/m$ у випадку змішаноаніонного. Це приводить до появи двох типів довжин зв'язків у $(\text{V/Mo})\text{O}_4$ груп. Так, у структурі встановлено два типи відстаней V/Mo–O, що складають $1.712(3)$ та $1.767(2)\text{ Å}$. Ці величини займають проміжне значення поміж характерних для молібдатів та ванадатів довжин зв'язків. Таким чином, заміщення по аніонній підґратці призводить до локального зниження симетрії складових тетраедрів. Розглянемо вплив такої зміни на кристалічний каркас в цілому. На рис. 4,а зображено характер чергування атомів бісмуту та V/Mo таким чином, що між сусідніми паралельними лініями Bi–Bi–Bi вздовж осі c (пунктирна лінія I) розташовані Bi–V/Mo–Bi (пунктирна лінія II) строго паралельно. Подібний характер чергування властивий і тетрагональному шееліту. Проте при появі диференціації на два типи зв'язків: коротший $1.712(3)\text{ Å}$ (1) та довший $1.767(2)\text{ Å}$ (2) відбувається зміщення позиції V/Mo на $0,025\text{ Å}$ (рис. 4,б), що і призводить до зниження симетрії каркасу до моноклінної. Таким чином, гетеровалентне заміщення по аніонній позиції може бути ключовим фактором контрольованого пониження загальної симетрії каркасу та концентрації дефектів по катіону. Даний висновок може бути застосований до структурного типу шееліту, каркасна організація якого дозволяє варіювати склад і заряд катіонної і аніонної підґратки у широких межах. Однак представлений випадок є досить рідкісним серед неорганічних складноаніонних сполук (табл. 2).

Для більшості сполук змішаного типу, що кристалізуються у структурних типах шееліт та лангбейніт, для довжин P/Mo–O та V/Mo–O має місце усереднення вкладу аніонних тетраедрів у зв'язки зі збереженням структурного типу або з пониженням симетрії каркасу. При цьому гнучкість кристалічного каркасу щодо гетеровалентного заміщення в аніонній підґратці визначається саме спроможністю каркасу до пе-

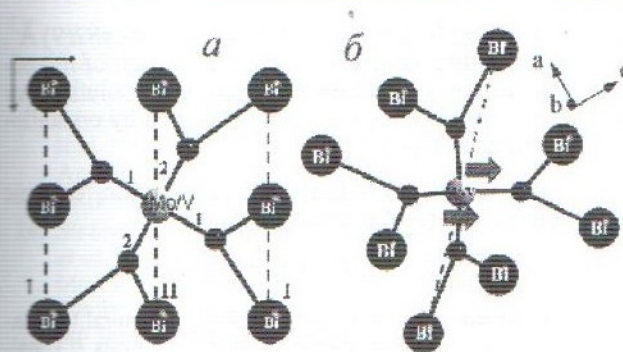


Рис. 4. Особливості другої координаційної сфери для позиції Mo/V вздовж площини bc (а) та кристалографічного напрямку $[111]$ (б).

ребудови, зниженню симетрії шляхом зміщення з початкових положень певних кристалографічних позицій. Так, для $\text{Bi}_{0.98}\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_4$ за рахунок псевдошарувації структури з шаховим розташуванням катіонних і аніонних поліедрів і завдяки зміщенню позиції V/Mo на $0.025 \text{ \AA}$ відбувається деформація кристалічного каркасу та, як наслідок, стабілізація моноклінної модифікації. У випадку жорстких тривимірних структур, таких як лангбейніт (табл. 2), існування твердих розчинів обмежується стехіометрією і щільністю катіонних упаковок з низькою імовірністю утворення вакансій. Зовсім інший випадок — шаруваті структури, де наявність різних

аніонів приводить до їх кристалографічного розділення на окремі позиції, і, як наслідок, формування власного структурного типу. Таким чином, значне коло змішаніонних сполук родини шееліту займає проміжне положення з оптимальним складом, що відноситься до псевдошаруватих каркасів з середнім класом симетрії. На думку авторів, одну із ключових ролей у структурній гнучкості розглянутого класу сполук також відіграє бісмут (III), який здатен утворювати високодеформовані координаційні поліедри, що можуть сполучатися через спільні вершини і ребра.

ВИСНОВКИ. Отже, гетеровалентне заміщення в аніонній підґратці BiVO_4 на молібден (VI) понижує симетрію каркасу від тетрагональної до моноклінної. Розділення довжин зв'язків V/Mo—O на два видовжених та скорочених приводить до зміни симетрії тетраедра від $4/m$ до $2/m$ і зміщення атомів V/Mo в аніонній позиції на $0.025 (1) \text{ \AA}$. Тобто контрольоване введення домішки високого заряду в аніонну позицію для родини шееліту сприяє появі катіон-дефектних структур, концентрація вакансій в яких прямо пропорційна кількості легуючої домішки. Такий підхід можна широко застосовувати для складнооксидних сполук з метою дизай-

Таблиця 2

Структурні особливості заміщених по аніону складнооксидних сполук, що містять молібден (VI)

Структурний тип	Формула	Межі твердих розчинів	Особливості входження Mo(VI) в каркас	Література
Шееліт (тетрагональна)	$(\text{K}_{0.5x}\text{Bi}_{1-0.5x})(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$	$0 \leq x \leq 0.10$ (моноклінна)	Позиції V/Mo зі збереженням структурного типу	[11]
	$\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$	$0.15 \leq x \leq 0.64$ (тетрагональна)	"	[12]
	$\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_{4-x}(\text{PO}_4)_x$	$0 \leq x \leq 0.10$ (тетрагональна)	"	[13]
Лангбейніт (кубічна)	$\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_2(\text{MoO}_4)$	—	Позиції V/Mo зі сталою заселеністю по Mo, що дорівнює 1/3 зі збереженням симетрії	[14]
	$\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{MoO}_4)$	—	Позиції V/Mo зі сталою заселеністю по Mo, що дорівнює 1/3 з пониженням симетрії до орторомбічної	[15]
	$\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$	—		
Власний тип	$\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	—	Позиції для P та Mo утворюються нарізно	[16]

ну нових аніон-заміщених представників та оптимізації їх фізико-хімічних властивостей.

РОЛЬ МОЛИБДЕНА (VI) В СТАБІЛІЗАЦІЇ МОНОКЛІННОЇ МОДИФІКАЦІЇ ВІСМУТ ВАНАДАТА

К.В.Теребіленко*, К.Л.Бичков, М.С.Слободяник

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

* e-mail: kterebilenko@gmail.com

Рассмотрено влияние гетеровалентного замещения ванадия (V) на молибден (VI) в количестве 5 % ат. на стабилизацию моноклинной модификации висмут (III) ванадата со структурой, родственной шеелиту. С помощью рентгеноструктурного анализа порошка, кристаллохимического анализа и КР-спектроскопии показано, что Mo(VI) и V(V) занимают одну кристаллографическую позицию, а компенсация избыточного заряда осуществляется за счет образования вакансий Bi с формированием твердого раствора вычитания. Полученное соединение $\text{Bi}_{0.98}\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_4$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. $I2/a$, $a = 5.10666(9)$, $b = 11.69286(19)$, $c = 5.18300(9)$ Å, $\beta = 90.2540(15)^\circ$, $V = 309.482(9)$ Å³. Очерчен круг кристаллохимических подходов к целенаправленному синтезу смешаноанионных соединений с формированием твердых растворов и собственных структурных типов.

Ключевые слова: шеелит, кристаллизация, катионные дефекты, метод Ритвельда, висмут.

THE ROLE OF MOLYBDENUM(VI) IN BISMUTH VANADATE MONOCLINIC PHASE STABILIZATION

K.V.Terebilenko*, K.L.Bychkov, M.S.Slobodyanik

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

* e-mail: kterebilenko@gmail.com

The effect of aliovalent substitution of vanadium (V) by molybdenum (VI) in quantity of 5 % at. in stabilization of the monoclinic modification of bismuth (III) vanadate scheelite-related structure has been studied. The coexistence of Mo(VI) and V(V) in the same crystallographic position which is followed by excess charge balancing through the vacancy of Bi formation has been shown by means of X-ray powder diffraction, crystallochemical analysis and Raman spectroscopy. The compound obtained $\text{Bi}_{0.98}\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_4$ crystallizes in the monoclinic system, space group $I2/a$, $a = 5.10666(9)$, $b = 11.69286(19)$, $c =$

$5.18300(9)$ Å, $\beta = 90.2540(15)^\circ$, $V = 309.482(9)$ Å³. The key directions toward tailored design of mixed-anionic compounds formation as solid solutions or unique compounds has been developed by crystallochemical analysis.

Key words: scheelite, crystallization, cationic defects, Rietveld method, bismuth.

ЛІТЕРАТУРА

1. Brazdil J.F. Scheelite: a versatile structural template for selective alkene oxidation catalysts // Catal. Sci. Technol. – 2015. – 5. – P. 3452–3458.
2. Krebs B., Hasse K.-D. Refinements of the crystal structures of KTcO_4 , KReO_4 and OsO_4 . The bond lengths in tetrahedral oxoanions and oxides of d^0 transition metals // Acta Cryst. – B32. – 1976. – P. 1334–1337.
3. Liu X., Li L., Noh H.M., Jeong J. et al. Controllable synthesis of uniform $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) microspheres and optimum luminescence properties // RSC Adv. – 2015. – 5. – P. 9441–9454.
4. Chandley P., Clark R.J.H., Angel R.J. et al. Site preference of vanadium doped into ZrSiO_4 and ZrGeO_4 and of terbium doped into ZrGeO_4 // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1992. – 9. – P. 1579–1584.
5. Xie W., Liu G., Dong X. et al. A direct warm-white-light $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ phosphor with tunable color tone via energy transfer for white LEDs // RSC Adv. – 2015. – 5. – P. 77866–77872.
6. Morozov V.A., Lazoryak B.I., Shmurak S.Z. et al. Influence of the Structure on the Properties of $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$ Red Phosphors // Chem. Materials. – 2014. – 26. – P. 3238–3248.
7. Huang Z.-F., Pan L., Zou J.-J. et al. Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress // Nanoscale. – 2014. – 6. – P. 14044–14063.
8. Wang L., Noh H.M., Moon B.K. et al. Luminescent properties and energy transfer of Sm^{3+} doped $\text{Sr}_2\text{CaMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ as a potential phosphor for white LEDs // J. Alloy. Compd. – 2016. – 663. – P. 808–813.
9. Rodriguez-Carvajal J. // FULLPROF. Laboratoire Le'on Brillouin (CEA-CNRS), France, 2006.
10. Frost R.L., Dermot A.H., Weier M.L. et al. Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO_4 : clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to $(\text{VO}_4)_3$ -bearing-minerals: namibite, pottsite and schumacherite // J. Raman Spectrosc. – 2006. – 37. – P. 722–732.
11. Zhu D., Li W.-B., Pang L.-X. et al. Phase evolution and microwave dielectric properties of $x\text{Bi}_{2/3}\text{MoO}_4 - (1-x)\text{BiVO}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) low temperature firing ceramics // Dalton Trans. – 2014. – 43. – P. 7290–7297.
12. Yao W., Ye J. Photophysical and Photocatalytic

- Properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ Solid Solutions // *J. Phys. Chem. B*. -2006. -**110**. -P. 11188–11195.
13. Xi C., Shi S., Hong H., Ji Zh. Preparation and Luminescent Properties of $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_{4-x}(\text{PO}_4)_x$ Red Phosphors for White Light-emitting Diodes Application // *Mat. Sci. Forum*. -2010. -**654/656**. -P. 2025–2028.
 14. Slobodyanik N.S., Terebilenko K.V., Ogorodnyk I.V. et al. $\text{K}_2\text{M}_2^{\text{III}}(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe, Sc; M}^{\text{VI}} = \text{Mo, W}$), novel members of the lagbeinite-related family: Synthesis, structure, and magnetic properties // *Inorg. Chem.* -2012. -**51**. -P. 1380–1385.
 15. Cetinkol M., Wilkinson A.P., Lee P.L. Structural changes accompanying negative thermal expansion in $\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$ // *J. Solid State Chem.* - 2009. -**182**. -P. 1304–1311.
 16. Zatonovsky I. V., Terebilenko K.V., Slobodyanik N.S. et al. Synthesis, characterization and crystal structure of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ // *Ibid.* -2006. -**179**. -P. 3550–3555.
- REFERENCES
1. Brazdil J.F. Scheelite: a versatile structural template for selective alkene oxidation catalysts. *Catal. Sci. Technol.* 2015. **5**: 3452.
 2. Krebs B., Hasse K.-D. Refinements of the crystal structures of KTcO_4 , KReO_4 and OsO_4 . The bond lengths in tetrahedral oxoanions and oxides of d^0 transition metals. *Acta Cryst.* 1976. **B32**: 1334.
 3. Liu X., Li L., Noh H.M., Jeong J., Jang H.K., Shin D.S. Controllable synthesis of uniform CaMoO_4 : Eu^{3+} , M^{3+} ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) microspheres and optimum luminescence properties. *RSC Adv.* 2015. **5**: 9441.
 4. Chandley P., Clark R.J.H., Angel R.J., Price G.D. Site preference of vanadium doped into ZrSiO_4 and ZrGeO_4 and of terbium doped into ZrGeO_4 . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992. **9**: 1579.
 5. Xie W., Liu G., Dong X., Wang J., Yu W. A direct warm-white-light $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4$: Tb^{3+} , Sm^{3+} phosphor with tunable color tone via energy transfer for white LEDs. *RSC Adv.* 2015. **5**: 77866.
 6. Morozov V.A., Lazoryak B.I., Shmurak S.Z., Zhang X., Wang L. Influence of the Structure on the Properties of $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$ Red Phosphors. *Chem. Mater.* 2014. **26**: 3238.
 7. Huang Z.-F., Pan L., Zou J.-J., Zhang X., Wang L. Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress. *Nanoscale*. 2014. **6**: 14044.
 8. Wang L., Noh H.M., Moon B.K., Choi B.C., Jeong J.H., Shi J. Luminescent properties and energy transfer of Sm^{3+} doped $\text{Sr}_2\text{CaMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ as a potential phosphor for white LEDs. *J. Alloy. Compd.* 2016. **663**: 808.
 9. Rodriguez-Carvajal J. *FULLPROF. Laboratoire Le'on Brillouin (CEA-CNRS), France*, 2006.
 10. Frost R.L., Dermot A.H., Weier M.L., Wayde M. Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO_4 : clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to $(\text{VO}_4)^{3-}$ bearing-minerals: namibite, pottsite and schumacherite. *J. Raman Spectrosc.* 2006. **37**: 722.
 11. Zhu D., Li W.-B., Pang L.-X., Guo J., Qi Z.-M., Shao T., Yao X., Randal C. Phase evolution and microwave dielectric properties of $x\text{Bi}_{2/3}\text{MoO}_4-(1-x)\text{BiVO}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) low temperature firing ceramics. *Dalton Trans.* 2014. **43**: 7290.
 12. Yao W., Ye J. Photophysical and Photocatalytic Properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ Solid Solutions. *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**: 11188.
 13. Xi C., Shi S., Hong H., Ji Zh. Preparation and Luminescent Properties of $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_{4-x}(\text{PO}_4)_x$ Red Phosphors for White Light-emitting Diodes Application. *Mat. Sci. Forum*. 2010. **654/656**: 2025.
 14. Slobodyanik N.S., Terebilenko K.V., Ogorodnyk I.V., Zatonovsky I.V., Seredyuk M., Baumer V.N., Gutlich P. $\text{K}_2\text{M}_2^{\text{III}}(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe, Sc; M}^{\text{VI}} = \text{Mo, W}$), novel members of the lagbeinite-related family: Synthesis, structure, and magnetic properties. *Inorg. Chem.* 2012. **51**: 1380.
 15. Cetinkol M., Wilkinson A.P., Lee P.L. Structural changes accompanying negative thermal expansion in $\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$. *J. Solid State Chem.* 2009. **182**: 1304.
 16. Zatonovsky I.V., Terebilenko K.V., Slobodyanik N.S. Synthesis, characterization and crystal structure of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$. *J. Solid State Chem.* 2006. **179**: 3550.

Надійшла 10.02.2016

УДК 547.781+ 547.814 + 547.74 + 547.79

В.О.Чорноус^{1*}, О.Я.Мельник², Д.О. Мельник², М.В.Вовк³**2-(5-ІМІДАЗОЛІЛ)ЗАМІЩЕНІ 3-НІТРОХРОМЕНИ: СИНТЕЗ, КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПІРОЛІДИНО- І ТРИАЗОЛООАНЕЛЮВАННЯ**¹ВДНЗУ "Буковинський державний медичний університет", Театральна пл., 2, Чернівці, 58000, Україна²Івано-Франківський державний медичний університет, вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76018, Україна³Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна* e-mail: ychornous@gmail.com

Циклоконденсацією 4-хлоро-5-(2-нітровініл)імідазолів із саліциловим альдегідом синтезовано 2-(4-хлоро-5-імідазоліл)-3-нітрохромени. За допомогою квантово-хімічних методів АМ1 та DFT кількісно оцінено можливість обмеженого обертання навколо імідазольного ядра арильного та хроменового фрагментів. Знайдено, що реакція [2+3]-циклоприсєднання 2-(4-хлоро-5-імідазоліл)-3-нітрохромєнів із N-метилазометинілідом та азидом натрію є ефективною для одержання похідних 4-(4-хлоро-5-імідазоліл)-3a-нітрохромено[3,4-c]піролу і 4-(4-хлоро-5-імідазоліл)хромено-[3,4-d][1,2,3]триазолу.

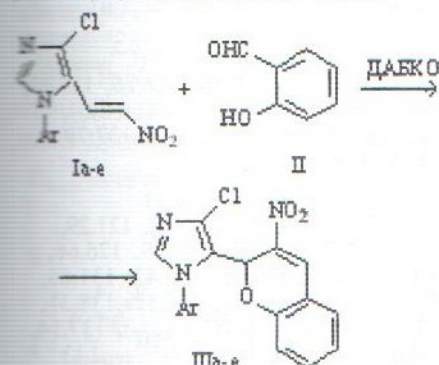
Ключові слова: 5-(2-нітровініл)імідазоли, саліциловий альдегід, 2-імідазоліл-3-нітрохромени, [3+2]циклоприсєднання, 4-імідазоліл-3a-нітрохромено[3,4-c]піроли, 4-імідазолілхромено[3,4-d][1,2,3]триазоли.

ВСТУП. Заміщені 2H-хромени (2H-1-бензопірани) належать до структур, які виявлені у великому масиві фізіологічно активних сполук природного та синтетичного походження [1–3]. Завдяки різноманітній функціональності вони є зручними будівельними блоками для конструювання полігетероциклічних систем із потужним потенціалом практичного застосування. 3-нітро-2H-хромени є важливим підтипом 2H-хромєнів, оскільки виявляють виражену фармакологічну дію [4–7], використовуються як попередники при отриманні важливих біомішєней [8–11], а також є перспективними об'єктами для нелінійної оптики [12]. Основним підходом до отримання 3-нітро-2H-хромєнів є тандемна реакція окса-Міхаєля-Гєнрі саліцилового альдегіду із β-нітростиролами [13–16], яка в більшості описаних у літературі прикладів стосується 2-арил-3-нітрохромєнів. При цьому ряд їх 2-гетерилпохідних обмежений представниками сполук із фурильним [17], індолільним

[18], піримідинільним [14] та карбазолільним [19] замісниками. Враховуючи фармакофорний характер значної кількості скафолдів азольного типу, видавався обґрунтованим синтез гібридних сполук, в яких були б поєднані ядра імідазолу та 3-нітрохромену. Саме тому предметом даного дослідження стала гетерофункціоналізація 3-нітрохроменового циклу біоперспективним [20] 4-хлоро-5-імідазолільним структурним фрагментом та його подальше анелювання.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У ролі ключових сполук для успішного вирішення поставленого завдання стали нещодавно синтезовані нами 4-хлоро-5-(2-нітровініл)-1H-імідазоли (I a–e) [21], які були опробовані у реакції окса-Міхаєля-Гєнрі із саліциловим альдегідом (II). Показано, що нагрівання реагентів у відсутності розчинника при 60 °C за наявності каталітичної добавки діазобіциклооктану (ДАБКО) приводить до утво-

рення 2-імідазоліл-3-нітрохроменив (III а-е) із виходами 58–65 %.



III: Ar=Ph (а), 2-ClC₆H₄ (б), 4-ClC₆H₄ (в), 3-MeC₆H₄ (г), 4-MeC₆H₄ (д), 1-C₁₀H₇ (е).

Склад та структура синтезованих сполук (табл. 1, 2), строго доведені їх фізико-хімічними параметрами. Так, формування в процесі внутрішньомолекулярної конденсації хроменового циклу підтверджується наявністю в спектрах ЯМР ¹H синглетів H²-протонів при 6.37—

Таблиця 1

Фізико-хімічні параметри сполук III, V, VI*

Сполука	Вихід, %	T _{топл} , °C	Формула	Знайдено, %			[M+1] ⁺
				C	H	N	
III а	59	146–147	C ₁₈ H ₁₂ ClN ₃ O ₃	61.11	3.42	11.88	354
б	58	158–160	C ₁₈ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ O ₃	55.69	2.86	10.82	389
в	65	190–192	C ₁₈ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ O ₃	55.69	2.86	10.82	389
г	60	138–139	C ₁₉ H ₁₆ ClN ₃ O ₃	61.71	4.36	11.36	370
д	63	143–145	C ₁₉ H ₁₄ ClN ₃ O ₃	62.05	3.84	11.43	368
е	60	167–168	C ₂₂ H ₁₄ ClN ₃ O ₃	65.44	3.49	10.41	404
V а	59	179–180	C ₂₁ H ₁₉ ClN ₄ O ₃	61.39	4.66	13.64	411
б	54	167–168	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O ₃	56.64	15.92	12.58	446
в	51	183–184	C ₂₂ H ₂₁ ClN ₄ O ₃	62.19	4.98	13.19	425
VI а	98	143–144	C ₁₈ H ₁₂ ClN ₅ O	61.81	3.46	20.02	350
б	95	144–146	C ₁₈ H ₁₁ Cl ₂ N ₅ O	56.27	2.89	18.23	385
в	97	176–177	C ₁₉ H ₁₄ ClN ₅ O	62.73	3.88	19.25	364

* 5-(3-Нітро-2H-хромен-2-іл)-1-арил-4-хлоро-1H-імідазоли III а-е, 4-(1-арил-4-хлоро-1H-імідазол-5-іл)-2-метил-3а-нітро-1, 2,3,3а, 4,9в-гексагідрохромено[3,4-с]піроли V а-в та 4-(1-арил-4-хлоро-1H-імідазол-5-іл)-3,4-дигідрохромено[3,4-д][1,2,3]триазоли VI а-в.

Таблиця 2

ЯМР ¹H та ¹³C спектри сполук III а-е, V а-в та VI а-в

Сполука	Спектри ЯМР ¹ H, δ, м.ч. (J, Гц)	Спектри ЯМР ¹³ C, δ, м.ч. (J, Гц)
III а	6.55 с (1H, H ² хромен), 6.90 д (1H _{аром} , J=8.0 Гц), 7.06 т (1H _{аром} , J=7.6 Гц), 7.39 т (1H _{аром} , J=8.0 Гц), 7.42–7.63 м (6H _{аром}), 7.99 с (1H, H ² імідазол), 8.29 с (1H, H ² хромен)	63.98 (C ² хромен), 116.05 (C ² імідазол), 117.76 (C ⁵ імідазол), 122.46, 122.87, 126.56, 129.67, 129.70, 131.16, 131.42, 134.14, 134.70 (C _{ар}), 129.52 (C ⁴ імідазол), 136.86 (C ³ хромен), 137.58 (C ⁴ хромен), 152.50 (C ^{8a} хромен)
б	6.46 с, 6.63 с (1H, H ² хромен), 6.79 д, 6.86 д (1H _{аром} , J=8.4 Гц), 6.96–7.68 м (7H _{аром}), 7.93 с, 7.97 с (1H, H ² імідазол), 8.11 с, 8.20 с (1H, H ² хромен)	63.92, 64.22 (C ² хромен), 115.92, 116.22 (C ² імідазол), 116.84, 117.38 (C ⁵ імідазол), 122.31, 122.58, 122.75, 123.42, 127.96, 128.04, 130.10, 130.97, 131.09, 131.17, 131.47, 131.51, 131.79, 131.93, 131.94, 132.22, 138.80 (C _{ар}), 134.31, 134.38 (C ⁴ хромен), 136.21, 136.69 (C ³ хромен), 152.37, 152.56 (C ^{8a} хромен)
в	6.59 с (1H, H ² хромен), 6.88 д (1H _{аром} , J=8.4 Гц), 7.06 т (1H _{аром} , J=7.8 Гц), 7.41 т (1H _{аром} , J=7.8 Гц), 7.51–7.66 м (5H _{аром}), 7.99 с (1H, H ² імідазол), 8.29 с (1H, H ² хромен)	64.13 (C ² хромен), 116.02 (C ² імідазол), 117.68 (C ⁵ імідазол), 122.44, 122.98, 128.22, 129.61, 130.91, 131.59, 134.34 (C _{ар}), 133.52 (C ⁴ імідазол), 136.85 (C ³ хромен), 137.86 (C ⁴ хромен), 152.50 (C ^{8a} хромен)
г	2.34 с (CH ₃), 6.60 с (1H, H ² хромен), 6.89 д (1H _{аром} , J=8.4 Гц), 7.06 т (1H _{аром} , J=7.6 Гц), 7.26–7.62 м (6H _{аром}), 7.95 с (1H, H ² імідазол), 8.24 с (1H, H ² хромен)	20.61 (CH ₃), 64.38 (C ² хромен), 116.12 (C ² імідазол), 117.64 (C ⁵ імідазол), 122.57, 123.02, 123.57, 126.89, 129.34, 130.15, 131.09, 131.34, 134.34, 134.66, 139.51 (C _{ар}), 129.44, 136.91 (C ⁴ імідазол), 136.91 (C ³ хромен), 137.89 (C ⁴ хромен), 152.34 (C ^{8a} хромен)

Сполука	Спектри ЯМР ^1H , δ , м.ч. (J, Гц)	Спектри ЯМР ^{13}C , δ , м.ч. (J, Гц)
д	2.39 с (3H, CH ₃), 6.53 с (1H, H ² _{хромен}), 6.89 д (1H _{аром} , J=7.6 Гц), 7.06 т (1H _{аром} , J=7.6 Гц), 7.37–7.53 м (6H _{аром}), 7.94 с (1H, H ² _{імідазол}), 8.28 с (1H, H ⁴ _{хромен})	20.23 (CH ₃), 63.80 (C ² _{хромен}), 116.20 (C ² _{імідазол}), 117.80 (C ⁵ _{імідазол}), 122.59, 123.00, 126.26, 129.30, 130.00, 131.07, 131.36, 134.28, 139.41 (C _{Ar}), 132.16 (C ⁴ _{імідазол}), 136.91 (C ⁴ _{хромен}), 137.79 (C ⁴ _{хромен}), 152.58 (C ^{8a} _{хромен})
е	6.37 с, 6.51 с (1H, H ² _{хромен}), 6.59 д, 6.66 д (1H _{аром} , J=8.0 Гц), 6.87 т, 6.97 т (1H _{аром} , J=7.6 Гц), 7.12–8.14 м (1H, H _{аром} + H ² _{імідазол} + H ⁴ _{хромен})	63.37, 63.58 (C ² _{хромен}), 115.69, 115.93 (C ² _{імідазол}), 116.57, 116.83 (C ⁵ _{імідазол}), 121.29, 122.03, 122.32, 122.70, 123.18, 123.39, 126.66, 126.81, 128.11, 128.43, 130.26, 130.42, 131.63, 131.72, 132.07, 132.25, 136.34, 136.52, 138.31, 138.49 (C _{Ar}), 135.21, 135.29 (C ⁴ _{хромен}), 137.14, 137.42 (C ⁴ _{хромен}), 152.88, 153.09 (C ^{8a} _{хромен})
V а	1.91 с (3H, CH ₃), 2.49–2.56 м (2H, CH ₂), 3.10–3.19 м (2H, CH ₂), 3.98 т (1H, H ^{9b} , J=7.8 Гц), 5.3 с (1H, H ⁴), 6.98–7.08 м (2H _{аром}), 7.18–7.26 м (2H _{аром}), 7.44–7.54 м (5H _{аром}), 7.94 с (1H, H ² _{імідазол})	39.50 (CH ₃), 41.92 (C ^{9b}), 60.58 (CH ₂), 62.21 (CH ₂), 71.92 (C ⁴), 92.55 (C ^{3a}), 116.78 (C ² _{імідазол}), 119.51 (C ⁵ _{імідазол}), 122.39, 123.22, 126.87, 127.46, 129.10, 129.47, 129.58, 135.17, 138.56, 153.05 (C _{Ar}), 130.34 (C ⁴ _{імідазол})
б	1.91 с (3H, CH ₃), 2.50–2.55 м (2H, CH ₂), 3.09–3.19 м (2H, CH ₂), 3.99 т (1H, H ^{9b} , J=7.6 Гц), 5.29с (1H, H ⁴), 7.00–7.19 м (2H _{аром}), 7.20–7.28 м (2H _{аром}), 7.32–7.38 м (4H _{аром}), 7.89 с (1H, H ² _{імідазол})	39.32 (CH ₃), 41.80 (C ^{9b}), 60.84 (CH ₂), 62.4 (CH ₂), 72.03 (C ⁴), 95.61 (C ^{3a}), 116.53 (C ² _{імідазол}), 119.32 (C ⁵ _{імідазол}), 121.49, 123.64, 126.94, 127.05, 129.74, 129.85, 130.15, 137.16, 138.77, 154.01 (C _{Ar}), 130.49 (C ⁴ _{імідазол})
в	1.95 с (3H, CH ₃), 2.34 с (3H, CH ₃), 2.52–2.55 м (2H, CH ₂), 3.10–3.19 м (2H, CH ₂), 3.96 т (1H, H ^{9b} , J=7.6 Гц), 5.28 с (1H, H ⁴), 7.00–7.08 м (2H _{аром}), 7.20–7.28 м (2H _{аром}), 7.34 д (2H _{аром} , J=7.8 Гц), 7.39 д (2H _{аром} , J=7.8 Гц), 7.90 с (1H, H ² _{імідазол})	20.37 (CH ₃), 39.50 (CH ₃), 41.91 (C ^{9b}), 60.68 (CH ₂), 62.25 (CH ₂), 72.15 (C ⁴), 95.60 (C ^{3a}), 116.77 (C ² _{імідазол}), 119.60 (C ⁵ _{імідазол}), 122.47, 123.29, 126.73, 127.44, 128.88, 129.67, 132.62, 138.86, 139.17, 155.99 (C _{Ar}), 130.13 (C ⁴ _{імідазол})
VI а	6.82 (1H, H ² _{хромен}), 6.98–7.50 м (9H _{аром}), 7.99 с (H ² _{імідазол}), 15.11 ш.с (1H, NH)	68.71 (C ⁴ _{хромен}), 115.24 (C ² _{імідазол}), 117.09 (C ⁵ _{імідазол}), 122.33, 122.61, 124.10, 126.34, 129.27, 129.38, 129.43, 130.09, 130.14, 130.57, 138.36, 152.37 (C _{Ar}), 132.22 (C ⁴ _{імідазол})
б	6.85 (1H, H ² _{хромен}), 6.96 д (2H _{аром} , J=8.0 Гц), 7.03 т (1H _{аром} , J=7.2 Гц), 7.25 т (1H _{аром} , J=7.2 Гц), 7.31 д (2H _{аром} , J=8.4 Гц), 7.38 д (2H _{аром} , J=8.0 Гц), 7.57 д (1H _{аром} , J=7.6 Гц), 8.00 с (H ² _{імідазол}), 14.87 ш.с (1H, NH)	68.32 (C ⁴ _{хромен}), 115.62 (C ² _{імідазол}), 117.31 (C ⁵ _{імідазол}), 123.05, 123.49, 124.30, 125.88, 126.59, 130.47, 130.66, 130.99, 131.55, 138.44, 139.42, 151.73 (C _{Ar}), 133.41 (C ⁴ _{імідазол})
в	2.27 с (3H, CH ₃), 6.77 (1H, H ² _{хромен}), 6.95 д (1H _{аром} , J=8.0 Гц), 7.02 т (1H _{аром} , J=7.6 Гц), 7.13–7.20 м (5H _{аром}), 7.51 д (1H _{аром} , J=7.6 Гц), 7.94 с (H ² _{імідазол}), 15.01 ш.с (1H, NH)	21.07 (CH ₃), 66.97 (C ⁴ _{хромен}), 115.37 (C ² _{імідазол}), 117.74 (C ⁵ _{імідазол}), 122.59, 122.90, 124.45, 126.41, 126.46, 130.11, 130.37, 130.58, 131.92, 138.63, 139.29, 152.70 (C _{Ar}), 132.98 (C ⁴ _{імідазол})

6.63 м.ч. та H⁴ протонів при 8.11–8.29 м.ч., а у спектрах ЯМР ^{13}C — синглетів атомів C² при 63–64 м.ч. та C⁴ при 129–134 м.ч. Характерно, що для сполук III б, е спостерігається подвоєння всіх типів сигналів, що обумовлено загальмованим обертанням відносно зв'язку N–C 2-хлорофенільного та нафтильного замісників.

Методами квантової хімії оцінена можливість обмеженого обертання двох фрагментів у 3-нітрохроменах III: 1-арильного замісника вздовж зв'язку C–N та 5-хроменового вздовж зв'язку C–C. Для з'ясування конфігурації локальних мінімумів та перехідних станів при обертанні [22] було проведено “сканування” кута

між площинами імідазольного кільця та арильного і хроменового циклів. За допомогою напівемпіричного методу AM1, що потребує незначного машинного ресурсу, було визначено енергії молекули сполук III а–г, е при повороті навколо зв'язку імідазол–арил (рис. 1) та імідазол–хромен (рис. 2).

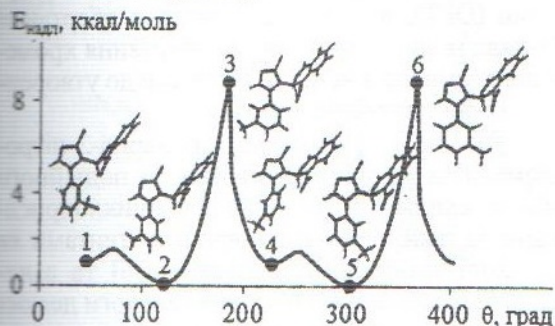


Рис. 1. Надлишкова енергія ($E_{\text{надл}}$) 3-нітрохромену III г при обертанні арильного замісника; θ — кут між імідазольним і арильним фрагментами.

При обертанні навколо зв'язку C–N (рис. 1) спостерігаються два перехідних стани 3 і 6 з вищою енергією та чотири із мінімальною — 1, 2, 4 та 5, в яких відбувається стабілізація структури за рахунок додаткового притягання атома водню в *о*-положенні ароматичної системи нітрогрупою в хроменовому кільці (перехідні стани 2 і 5) та атомом кисню хроменового кільця (перехідні стани 1 і 4). Стабілізація за рахунок взаємодії водень—нітрогрупа є сильнішою, тому конформації 2 і 5 мають нижчу енергію, ніж 1 і 4. 3-Нітрохромен III б, що містить атом хлору в *орто*-положенні ароматичного кільця, має тільки два мінімуми (перехідні стани 1 і 5). 3-Нітрохромен III г із несиметричним *мета*-толільним замісником має чотири такі кручені конформації приблизно однакової енергії: одна містить метильну групу в *син*-положенні до зв'язку C–Cl імідазольного циклу конфігурації 1 (двогранний кут = 47°), інша в *анти*-положенні до зв'язку C–Cl імідазольного циклу конфігурації 2 (двогранний кут = 123°). Вони обмінюються через перехідний стан, в якому площини імідазольного і *мета*-толільного кілець по суті ортогональні: відповідний бар'єр, який іноді називають π -бар'єром, дуже низький (до 2

ккал/моль) [23]. Такий обмінний процес дуже швидкий і практично не впливає на картину спектра ЯМР у діапазоні звичайних температур.

У залежності від природи арильного замісника хіральна вісь може утворювати конформаційно мобільні або конформаційно стійкі енантіомери (атропоізмери), які визначаються енергією перехідних станів 3 та 6. Результати “сканування” показали, що енергія перехідних станів головним чином залежить від наявності замісника в *орто*-положенні фенільного кільця. В 3-нітрохроменах III а, в, г, у яких відсутній *орто*-замісник, енергія перехідних станів 3 і 6 приблизно однакова (біля 9 ккал/моль). Зазначимо, що обертання зв'язку зазвичай не розглядається, коли бар'єр складає більше 20 ккал/моль при 300 К [24].

Для більш точного визначення будови перехідного стану та енергії обертання 3-нітрохроменів III а–г, е нами виконані квантово-хімічні розрахунки за допомогою теорії функціонала густини (DFT) основних станів 2 і 5 та перехідних станів 3 і 6 (для сполук без замісника в *орто*-положенні тільки станів 2 і 3) (табл. 3) [25]. Більш точний розрахунок показав, що *мета*- і *пара*-замісники практично не впливають на енергію обертання, значення якої у 11–12 ккал/моль у 3-нітрохроменах III а, в, г не в змозі загальмувати обертання замісника і при кімнатній температурі воно відбувається без особливих перешкод. У 3-нітрохроменах III б, е, в яких енергія обертання приблизно в два рази більша, є можливість утворення двох енантімерних форм, яким складніше вза-

Таблиця 3

Енергія обертання арильного замісника у сполуках III а–г, е

Сполука	Ar	E_3-E_2	E_6-E_5	E_3-E_2	E_6-E_5
		кДж/моль		ккал/моль	
III а	Ph	45.5	—	10.9	—
б	2-ClC ₆ H ₄	84.0	106.4	20.1	25.4
в	4-ClC ₆ H ₄	46.8	—	11.2	—
г	3-MeC ₆ H ₄	48.0	—	11.5	—
е	1-C ₁₀ H ₇	91.8	124.6	21.9	29.8

ємоперетворюватись. Такий процес відбувається через перехідні стани 3 і 6, коли імідазольний цикл та ароматичний замісник знаходяться по суті в одній площині. 3-Нітрохромен III є має два таких перехідних стани: в одному нафтильний цикл знаходиться в *анти*-положенні (перехідний стан 3), в іншому — в *син*-положенні (перехідний стан 6) до хроменового замісника. Через стеричні перешкоди, які спричинює нафталінове кільце, перехідний стан має вищу енергію у випадку, коли воно перебуває в *син*-положенні до хроменового замісника (перехідний стан 6). Таким чином, через перехідний стан 3 відбувається процес взаємного перетворення в 3-нітрохромені III є. Аналогічним чином 3-нітрохромен III б характеризується двома такими самими перехідними станами і обертання відбувається через перехідний стан 3, в якому атом хлору фенільного замісника знаходиться в *анти*-положенні до хроменового ядра.

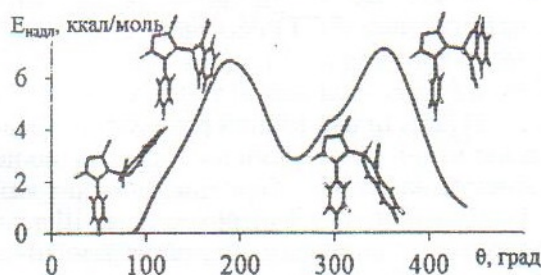


Рис. 2. Надлишкова енергія ($E_{\text{надл}}$) 3-нітрохромену III а при обертанні хроменового замісника; θ — кут між імідазольним і арильним фрагментами.

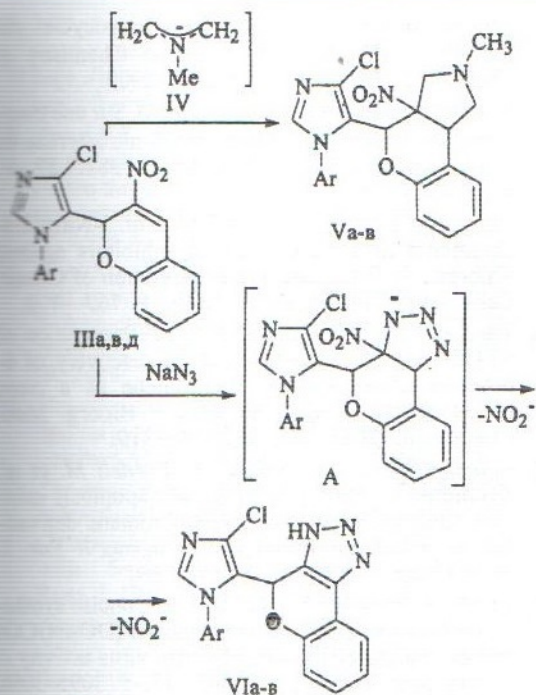
При обертанні навколо зв'язку С—С хроменового замісника (рис. 2) можна відзначити наявність двох мінімумів енергії. Перший, з нижчою енергією, відповідає максимальному віддаленню арильного та хроменового кілець, а другий, з дещо вищою енергією, — їх максимальному зближенню. Цей факт вказує, що арильний цикл практично не впливає на обертання хроменового ядра, а отже, положення замісника в ньому не є суттєвим. Два перехідні стани з максимумами енергії відповідають конфігураціям, які характеризуються максимальним відштовхуванням між атомом хлору імідазольного циклу та нітрогрупою або атомом кисню хроменового циклу. Перший перехідний стан, в якому реалізу-

ється відштовхування між атомом хлору і нітрогрупою, має дещо меншу енергію, тому обертання, більш імовірно, відбувається через нього. Для точнішого визначення будови перехідного стану та енергії обертання 3-нітрохромену III а були проведені квантово-хімічні розрахунки за допомогою теорії функціонала густини (DFT), що показали енергію обертання 9.8 ккал/моль. Таким чином, обертання хроменового замісника не може привести до утворення стійких енантімерних форм.

Раніше було показано, що 2-арил-3-нітрохромени за рахунок активованого подвійного зв'язку схильні до реакцій [2+3]-циклоприсєднання із такими 1,3-дипольними агентами як нестабілізовані азометиніліди [9, 26] та азиданіон [27]. Оскільки структурні аналоги деяких із отриманих при цьому продуктів, зокрема, похідні бензопіранопіролідину є антагоністами 5-НТ_{2с} рецепторів [28] та рецепторів допаміну D₃ [29], видавалось доцільним дослідити в подібного типу перетвореннях 2-імідазоліл-3-нітрохромени типу III.

Встановлено, що взаємодія сполук III а, в, д із азометинілідом IV, генерованим із параформу та саркозину в киплячому толуолі, приводить до піролідино анельованих нітрохроменів V а—в із виходами 51—59 % (табл. 1, 2). В їх ЯМР ¹H-спектрах поруч із триплетами метинового протона при 3.96—3.99 м.ч. містяться мультиплети метиленових протонів піролідинового циклу в діапазонах 2.49—2.56 та 3.10—3.19 м.ч. У свою чергу циклізація 3-нітрохроменів III а, в, д із азидом натрію в розчині ДМСО при 60 °С реалізується через проміжні продукти аніонного типу А, стабілізація яких за рахунок відщеплення нітрит-аніона приводить до похідних 4-імідазоліл-1,4-дигідрохромено[4,3-*d*][1,2,3]триазолу VI а—в із практично кількісними виходами (табл. 1, 2). Схема циклізації представлена далі. В спектрах ЯМР ¹H отриманих продуктів відсутні сигнали H⁴ протонів вихідних нітрохроменів в області 8.11—8.29 м.ч. і наявні широкі синглети N—H-протонів триазольного циклу в інтервалі 14.87—15.11 м.ч.

Сpektри ЯМР ¹H та ¹³C сполук у ДМСО-*D*₆ записані на приладі Varian VXR-400 (399.97 і 125.74 МГц відповідно), внутрішній стандарт



V, VI: Ar = Ph(a), 4-ClC₆H₄(б), 4-MeC₆H₄(в).

— TMS. Хроматомас-спектри отримані на приладі AgilentG1956A 110 LC/MSD/SLC/MS.

Квантово-хімічні розрахунки виконували з допомогою програмної оболонки Gaussian09. Для знаходження всіх локальних мінімумів та перехідних станів проводили сканування потенціальної енергії з нефіксованими координатами (Relaxed Potential Energy Scan) із кроком 3 град напівемпіричним методом AM1. Для точнішої оптимізації геометрії основного та перехідних станів було використано теорію функціонала густини (DFT) із застосуванням гібридного обмінно-кореляційного функціонала електронної густини в узагальненому градієнтному наближенні B3LYP зі стандартним набором базисних функцій 6-31G(d)[23]. Для кожного оптимізованого перехідного стану частотний аналіз показав єдину уявну частоту коливання. Для підтвердження правильності знайдених перехідних станів здійснювали візуальний огляд відповідного коливання [25].

5-(3-Нітро-2Н-хромен-2-іл)-1-арил-4-хлоро-1Н-імідазоли III а-е. Суміш 0.01 моль нітrostиролу (I а-е) та 3.6 г (0.03 моль) саліцилового альдегіду нагрівали при перемішуванні

до 60 °С до утворення прозорого розплаву, до якого додавали 0.56 г (0.0054 моль) ДАБКО і перемішували при 60 °С 4 год. Реакційну суміш охолоджували, розбавляли 150 мл води, органічний шар екстрагували дихлорометаном (2×40), сушили над Na₂SO₄, фільтрували, розчинник випарювали, залишок хроматографували на силікагелі (гексан—етилацетат, 4:1), а потім кристалізували із 70 %-го етанолу.

4-(1-Арил-4-хлоро-1Н-імідазол-5-іл)-2-метил-3а-нітро-1,2,3,3а,4,9в-гексагідрохромено[3,4-с]піроли Va-в. Суміш 0.002 моль 3-нітрохромену (III а,в,д), 1.05 г (0.005 моль) саркозину та 0.36 г (0.012 моль) параформу кип'ятили в 30 мл толуолу в колбі, обладнаній насадкою Діна—Старка, упродовж 3 год. Реакційну суміш охолоджували, відфільтровували нерозчинний осад, фільтрат упарювали, залишок очищали кристалізацією з етанолу.

4-(1-Арил-4-хлоро-1Н-імідазол-5-іл)-1,3а,4,9в-тетрагідрохромено[3,4-д][1,2,3]триазол VII а-в. Суміш 0.005 моль 3-нітрохромену (III а,в,д) і 0.36 г (0.0055 моль) азиду натрію в 50 мл ДМСО перемішували при 60 °С протягом 1 год, охолоджували і виливали у 75 мл крижаної води. Утворений осад відфільтровували, промивали водою і сушили на повітрі.

2-(5-ИМИДАЗОЛИЛ)ЗАМЕЩЕННЫЕ 3-НИТРОХРОМЕНЫ: СИНТЕЗ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ПИРОЛИДИНО- И ТРИАЗОЛООБРАЗОВАНИЕ

В.А.Чорноус^{1*}, О.Я.Мельник², Д.А.Мельник², М.В.Вовк³

¹Буковинский государственный медицинский университет, Театральная пл., 2, Черновцы, 58000, Украина

²Ивано-Франковский государственный медицинский университет, ул. Галицкая, 2, Ивано-Франковск, 76018, Украина

³Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина

* e-mail: vchornous@gmail.com

Циклоконденсацией 4-хлоро-5-(2-нитровинил)имидазолов с салициловым альдегидом синтезированы 2-(4-хлоро-5-имидазолил)-3-нитрохромены. При помощи квантово-химических методов AM1 и DFT количественно оценена возможность ограниченного обращения вокруг имидазольного

ядра арильного и хроменильного фрагментов. Найдено, что реакция [2+3]-циклоприсоединения 2-(4-хлор-5-имидазолил)-3-нитрохроменов с N-метилазо-метинилидом и азидом натрия является эффективной для получения производных 4-(4-хлор-5-имидазолил)-3а-нитрохромено[3,4-с]пиррола и 4-(4-хлор-5-имидазолил)хромено[3,4-д][1,2,3]триазола

Ключевые слова: 5-(2-нитровинил)имидазолы, салициловый альдегид, 2-имидазолил-3-нитрохромены, [3+2]-циклоприсоединение, 4-имидазолил-3а-нитрохромено[3,4-с]пирролы, 4-имидазолилхромено[3,4-д][1,2,3]триазолы.

2-(5-IMIDAZOLYL)SUBSTITUTED 3-NITRO-CHROMENES : SYNTHESIS, QUANTUM CHEMICAL STUDY AND PYRROLIDINO- AND TRIAZOLOANNULATION

V.O.Chornous^{1*}, O.Ya.Mel'nyk², D.O.Mel'nyk², M.V.Vovk³

¹Bukovinian State Medical University, 2 Teatralna Square, Chernivtsy, 58000, Ukraine

²Ivano-Frankivsk National Medical University,

³Halytska Str, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

⁴Institute of organic chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanska Str., Kyiv, 026605, Ukraine

* e-mail: vchornous@gmail.com

2-(4-Chloro-5-imidazolyl)-3-nitrochromenes were synthesized by cyclocondensation of 4-chloro-5-(2-nitrovinyl)imidazoles with salicylaldehyde. Quantum chemical methods AM1 and DFT the possibility of restricted circulation around the imidazole nucleus of the aryl and chromenyl fragments has been evaluated. It was found that [2+3]-cyclocondensation reaction 2-(4-chloro-5-imidazolyl)-3-nitrochromenes with N-methylazomethineylide and sodium azide is effective for obtaining 4-(4-chloro-5-imidazolyl)-3a-nitrochromeno[3,4-c]pyrrole and 4-(4-chloro-5-imidazolyl)chromeno[3,4-d][1,2,3]triazole derivatives.

Key words: 5-(2-nitrovinyl)imidazoles, salicylic aldehyde, 2-imidazolyl-3-nitrochromenes, [3+2]-cycloaddition, 4-imidazolyl-3a-nitrochromeno[3,4-c]pyrroles, 4-imidazolylchromeno[3,4-d][1,2,3]triazoles.

ЛИТЕРАТУРА

- Schweizer E. E., Meeder-Nycz O. Chromenes, Chromanes, Chromones. -New York: Wiley-Interscience, 1977. -31. -P. 11-139.
- Hepworth J.D. Comprehensive Heterocyclic Chemistry. -Oxford : Pergamon Press., 1984. -3. -P. 2285-2309.
- Zeni G., Larock R.C. Synthesis of Heterocycles via Palladium π -Olefin and π -Alkyne Chemistry // Chem. Rev. -2004. -104. -P. 2285-2309.
- Rene R., Demerseman P., Guillaumel J. Sur une transformation inattendue du β -methyl β -nitrostyrene en aldehyde salicylique // Tetrahedron. -1981. -37. -P. 4215-4217.
- Xiao G.-Q., Liang S.H., Chen T.M. et al. 3-Nitro-2H-chromenes as a New Class of Inhibitors against Thioredoxin Reductase and Proliferation of Cancer Cells // Arch. Pharm. -2012. -345. -P. 767-770.
- Yin S.-Q., Shi M., Hong T.-T. et al. Preparation of S14161 and its analogues and the discovery of 6-bromo-8-ethoxy-3-nitro-2H-chromene as a more potent antitumor agent in vitro // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2013. -23. -P. 3314-3319.
- Rahmani-Nezhad S., Safavi M., Pordeli M. et al. Synthesis, in vitro cytotoxicity and apoptosis inducing study of 2-aryl-3-nitro-2H-chromene derivatives as potent anti-breast cancer agents // Eur. J. Med. Chem. -2014. -86. -P. 562-569.
- Furuta T., Hirooka Y., Abe A. et al. Concise synthesis of dideoxy-epigallocatechin gallate (DO-EGCG) and evaluation of its anti-influenza virus activity // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2007. -17. -P. 3095-3098.
- Nyeryes M., Viranyi G., Marth G. et al. 3-Nitrochromene Derivatives as 2π Components in 1,3-Dipolar Cycloadditions of Azomethine Ylides // Synlett. -2004. -P. 2761-2765.
- Viranai G., Marth G., Dancso A. et al. 3-Nitrochromene derivatives as 2π components in 1,3-dipolar cycloadditions of azomethine ylides // Tetrahedron. -2006. -62. -P. 8720-8730.
- Habib P.M., Kavala V., Raju B.R. et al. "On-Water"-Promoted C-Alkylation of Indoles with 2-Aryl-3-nitro-2H-chromenes under Catalyst-Free Conditions // Eur. J. Org. Chem. -2009. -26. -P. 4503-4514.
- Ono N., Sugi K., Ogawa T., Aramaki S. 3-Nitrochromenes for second order nonlinear optical applications // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1993. -P. 1781-1782.
- Demerseman R., Guillaumel J., Clavel J.-M., Royer R. // Tetrahedron Lett. -1978. -19. -P. 2011-2012.
- Sakakibara T., Koezuka M., Sudoh R. A Convenient Synthesis of 2-Substituted 3-Nitro-2H-chromene Derivatives // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1978. -51. -P. 3095-3096.
- Rao T.S., Deshpande H.H., Mathur H.H., Trivedi G.K. A Novel Synthesis of 6-Methoxy and 7-Methoxy Flavonols // Heterocycles. -1984. -22. -P. 1943-1946.
- Varma R.S., Kobalka G.W. A Convenient One-pot Synthesis of 3-Nitro-2H-chromenes by Ultrasonic Agitation on Basic Alumina // Ibid. -1985. -23. -P. 139-141.

17. Li P., Luo L.-L., Li X.-S., Xie J.-W. A simple method for the synthesis of functionalized 6-aryl-6H-dibenzo[b,d]pyran derivatives from 3-nitro-2H chromenes // *Tetrahedron*. -2010. -66. -P. 7590-7594.
18. Rao J.N.S., Raghunathan R. An expedient synthesis of pyrrolidinyl spirooxindole grafted 3-nitrochromenes through 1,3-dipolar cycloaddition reaction of azomethine ylides // *Tetrahedron Lett.* -2013. -54. -P. 6568-6573.
19. Chaitanya T.K., Nagarajan R. An efficient, solvent-free approach to heteroarylcarbazoles: synthesis of 3-chromenylcarbazoles, 3,6-bis-(chromenyl)carbazoles and 3-quinolylcarbazoles // *Ibid.* -2007. -48. -P. 2489-2492.
20. Чорноус В.А., Грозав А.Н., Вовк М.В. Химия и биологическая активность азолов. -Saarbrücken: Lambert Acad. Publ., 2014. -P. 75-106.
21. Chornous V.A., Grozav A.N., Mel'nik O.Ja. et al. Polyfunctional imidazoles: X. Synthesis of 4-chloro-5-(2-nitroalkenyl)-1H-imidazoles and their reaction with 5-methyl-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-one // *Russ. J. Org. Chem.* -2015. -51, № 4. -P. 534-540.
22. Jaeger R., Lagowski J.B., Manners I. et al. Ab initio studies on the structure, conformation, and chain flexibility of halogenated poly(thionylphosphazenes) // *Macromolecules*. -1995. -28. -P. 539-546.
23. Lunazzi L., Mancinelli M., Mazzanti A., Pierini M. Stereomutation of Axially Chiral Aryl Coumarins // *J. Org. Chem.* -2010. -75. -P. 5927-5933.
24. Ayala P.Y., Schlegel H.B. Identification and treatment of internal rotation in normal mode vibrational analysis // *J. Chem. Phys.* -1998. -108. -P. 2314-2325.
25. Gaussview 5.0.8. Gaussian Inc. 2008.
26. Korotaev V.Yu., Borkov A.Yu., Moshkin V.S. et al. Highly diastereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of nonstabilized azomethine ylides to 3-nitro-2-trihalomethyl-2H-chromenes: synthesis of 1-benzopyrano[3,4-c]pyrrolidines // *Tetrahedron*. -2013. -69. -P. 8602-8612.
27. Habib P.M., Raju B.R., Kavala V. et al. Catalyst-free 1,3-dipolar cycloaddition of 3-nitrochromene with sodium azide: a facile method for the synthesis of 4-aryl-1,4-dihydrochromeno[4,3-d][1,2,3]triazole derivatives // *Ibid.* -2009. -65. -P. 5799-5804.
28. Dubuffet T., Neuman-Tancredi A., Cussac D. et al. Novel benzopyrano[3,4-c]pyrrole derivatives as potent and selective dopamine D3 receptor antagonists // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* -1999. -9. -P. 2059-2064.
29. Haight A.R., Bailey A.E., Baker W.S. et al. A Scalable Synthesis of Fiduxosin // *Org. Process. Res. Dev.* -2004. -8. -P. 897-902.
2. Hepworth J. D. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Oxford : Pergamon Press. 1984. 3: 2285.
3. Zeni G., Larock R.C. Synthesis of Heterocycles via Palladium π -Olefin and π -Alkyne Chemistry. *Chem. Rev.* 2004. 104: 2285.
4. Rene R., Demerseman P., Guillaumel J. Sur une transformation inattendue du β -methyl β -nitrostyrene en aldehyde salicylique. *Tetrahedron*. 1981. 37: 4215.
5. Xiao G.Q., Liang V.X., Chen S.H., Qu T.M., Bu X.Z., Yan M. 3-Nitro-2H-chromenes as a New Class of Inhibitors against Thioredoxin Reductase and Proliferation of Cancer Cells. *Arch. Pharm.* 2012. 345: 767.
6. Yin S.-Q., Shi M., Hong T.-T., Zhang C.-M., Han K., Cao Biyin, Zhang Z., Du X., Tang L.-Q., Mao X., Liu Z.-P. Preparation of S14161 and its analogues and the discovery of 6-bromo-8-ethoxy-3-nitro-2H-chromene as a more potent antitumor agent in vitro. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2013. 23: 3314.
7. Rahmani-Nezhad S., Safavi M., Pordeli M., Ardestani S.K., Khosravani L., Pourshojaei Y., Mahdavi M., Emami S., Faroumadi A., Shafiee A. Synthesis, in vitro cytotoxicity and apoptosis inducing study of 2-aryl-3-nitro-2H-chromene derivatives as potent anti-breast cancer agents. *Eur. J. Med. Chem.* 2014. 86: 562.
8. Furuta T., Hirooka Y., Abe A., Sugata Y., Ueda M., Murakami K., Suzuki T., Tahaka K., Kan T. Concise synthesis of dideoxy-epigallocatechin gallate (DO-EGCG) and evaluation of its anti-influenza virus activity. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007. 17: 3095.
9. Nyeryes M., Viranyi G., Marth G., Dansco A., Blasco G., Toke L. 3-Nitrochromene Derivatives as 2π Components in 1,3-Dipolar Cycloadditions of Azomethine Ylides. *Synlett*. 2004: 2761.
10. Viranai G., Marth G., Dansco A., Blasco G., Toke L., Nyerges M. 3-Nitrochromene derivatives as 2π components in 1,3-dipolar cycloadditions of azomethine ylides. *Tetrahedron*. 2006. 62: 8720.
11. Habib P.M., Kavala V., Raju B.R., Kuo C.-W., Huang W.-C., Yao C.-F. "On-Water"-Promoted C-Alkylation of Indoles with 2-Aryl-3-nitro-2H-chromenes under Catalyst-Free Conditions. *Eur. J. Org. Chem.* 2009. 26: 4503.
12. Ono N., Sugi K., Ogawa T., Aramaki S. 3-Nitrochromenes for second order nonlinear optical applications. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993. 1: 1781.
13. Demerseman R., Guillaumel J., Clavel J.-M., Royer R. *Tetrahedron Letters*. 1978. 19: 2011.
14. Sakakibara T., Koezuka M., Sudoh R. A Convenient Synthesis of 2-Substituted 3-Nitro-2H-chromene Derivatives. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1978. 51: 3095.
15. Rao T.S., Deshpande H.H., Mathur H.H., Trivedi G.K. A Novel Synthesis of 6-Methoxy and 7-Methoxy Flavonols. *Heterocycles*. 1984. 22: 1943.
16. Varma R.S., Kobalka G.W. A Convenient One-pot Synthesis of 3-Nitro-2H-chromenes by Ultrasonic Agi-

REFERENCES

1. Schweizer E.E., Meeder-Nycz O. *Chromenes, Chromanes, Chromones*. New York: Wiley-Interscience. 1977. 31: 11.

- tation on Basic Alumina. *Heterocycles*. 1985. **23**: 139.
17. Li P., Luo L.-L., Li X.-S., Xie J.-W. A simple method for the synthesis of functionalized 6-aryl-6H-dibenzo[*b,d*]pyran derivatives from 3-nitro-2H-chromenes. *Tetrahedron*. 2010. **66**: 7590.
 18. Rao J.N.S., Raghunathan R. An expedient synthesis of pyrrolidinyl spirooxindole grafted 3-nitrochromenes through 1,3-dipolar cycloaddition reaction of azomethine ylides. *Tetrahedron Lett.* 2013. **54**: 6568.
 19. Chaitanya T.K., Nagarajan R. An efficient, solvent-free approach to heteroarylcarbazoles: synthesis of 3-chromenylcarbazoles, 3,6-bis-(chromenyl)carbazoles and 3-quinolylcarbazoles. *Tetrahedron Lett.* 2007. **48**: 2489.
 20. Chornous V.O., Grozav A.M., Vovk M.V. Chemistry and biological activity of azoles. (Saarbrücken: Lambert Acad. Publ., 2014).
 21. Chornous V.A., Grozav A.N., Mel'nik O.Ja., Pirozhenko V.V., Vovk M.V. Polyfunctional imidazoles: X. Synthesis of 4-chloro-5-(2-nitroalkenyl)-1H-imidazoles and their reaction with 5-methyl-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-one. *Russ. J. Org. Chem.* 2015. **51**(4): 534.
 22. Jaeger R., Lagowskij J. B., Manners I., Vancso G.J. Ab initio studies on the structure, conformation, and chain flexibility of halogenated poly(thionylphosphazenes). *Macromolecules*. 1995. **28**: 539.
 23. Lunazzi L., Mancinelli M., Mazzanti A., Pierini M. Stereomutation of Axially Chiral Aryl Coumarins. *J. Org. Chem.* 2010. **75**: 5927.
 24. Ayala P.Y., Schlegel H.B. Identification and treatment of internal rotation in normal mode vibrational analysis. *J. Chem. Phys.* 1998. **108**: 2314.
 25. Gaussview5.0.8. Gaussian Inc. 2008.
 26. Korotaev V.Yu., Borkov A.Yu., Moshkin V.S., Matochkina E.G., Kodess M.I., Sosnovskikh V.Y. Highly diastereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of nonstabilized azomethine ylides to 3-nitro-2-trihalomethyl-2H-chromenes: synthesis of 1-benzopyrano[3,4-*c*]pyrrolidines. *Tetrahedron*. 2013. **69**: 8602.
 27. Habib P.M., Raju B.R., Kavala V., Kuo C.-W., Yao C.-F. Catalyst-free 1,3-dipolar cycloaddition of 3-nitrochromen with sodium azide: a facile method for the synthesis of 4-aryl-1,4-dihydrochromeno[4,3-*d*][1,2,3]triazole derivatives. *Tetrahedron*. 2009. **65**: 5799.
 28. Dubuffet T., Neuman-Tancredi A., Cussac D., Audinot V., Loutz A., Millan M.J., Lavielle G. Novel benzopyrano[3,4-*c*]pyrrole derivatives as potent and selective dopamine D₃ receptor antagonists. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1999. **9**: 2059.
 29. Haight A.R., Bailey A.E., Baker W.S., Cain M.H., Copp R.R., DeMattei J.A., Ford K.L., Henry R.F., Hsu M.C., Keyes R.F., King S.A., McLaughlin M.A., Melcher L.M., Nadler W.R., Oliver P.A., Parekh S.I., Patel H.H., Seif L.S., Staeger M.A., Wayne G.S., Wittenberger S.J., Zhang W.A. A Scalable Synthesis of Fiduxosin. *Org. Process. Res. Dev.* 2004. **8**: 897.

Надійшла 17.11.2015

УДК 541.127:541.64+678.6

Ю.М.Сивергин¹, А.В.Бодулев², Н.В.Ухова², С.М.Киреева^{1*}, С.М. Усманов²

К ТЕОРИИ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ ДИЭПОКСИД— ДИАМИН

¹ Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991, Россия

² Бирский филиал Башкирского государственного университета, ул. Интернациональная, 10, Бирск, 452453, Россия

* e-mail: oligoacrylate@chph.ras.ru

Методом численного эксперимента впервые исследована кинетика синтеза и структурообразования разветвленного эпоксиполимера в рамках формирования единичного структурного элемента (ЕСЭ). Получены кривые гранулометрического распределения ЕСЭ и формулы фрагментарного и функционального составов ЕСЭ.

Ключевые слова: диэпоксид, диамин, кинетика отверждения, структурообразование, единичный структурный элемент, гранулометрическое распределение.

ВВЕДЕНИЕ. По кинетике отверждения систем эпоксиолигомер—полиамин имеется значительное количество работ [1–4], но все они посвящены изучению брутто-процесса, продуктом которого является трехмерный эпоксиполимер, образованный в результате протекания в реакционной системе не менее одиннадцати реакций. Проблема структурообразования в трехмерных эпоксидных полимерах (ТЭП), также имеющая важное теоретическое и практическое значение, до сих пор не решена. Исследование морфологии ТЭП показало [1, 5–8], что для них типична микронеоднородная глобулярная структура с размером глобул 20–200 (и более) нм. В структуре ТЭП выделяют две области — более плотная (глобулярная) и менее плотная (межглобулярная), причем выявлена генетическая связь между морфологией исходных эпоксиолигомеров и ТЭП. Для качественного изображения структуры ТЭП предложены фрагментарный и кластерный подходы, базирующиеся на гипотетических идеях. Образованию негомогенной структуры ТЭП способствуют термодинамические факторы (энтропийный и другие), формирование структурных последовательностей, циклизация, вероятностный характер формирования структур, присутствие концевых и иных подвешенных групп, низкомолеку-

лярных структурных элементов. Что представляет собой структура глобул — неизвестно, а приведенные в литературе схемы их строения являются необоснованными.

Предложены различные схемы формирования структуры ТЭП. Мы придерживаемся следующей схемы структурообразования ТЭП: эпоксиолигомер + отвердитель → единичный структурный элемент (ЕСЭ, наноглобула) → микроглобула (включает множество ЕСЭ — единичных трехмерных структурных элементов или наноглобул) → макротело образца ТЭП (включает множество микроглобул и отдельных наноглобул). В процессе отверждения имеют место переходы жидкое состояние → золь-гель-состояние → гель-состояние → стеклообразное состояние. При подъеме температуры в ТЭП происходят переходы: стеклообразное состояние → переходное состояние → высокоэластическое состояние → деструкция ТЭП с выделением продуктов распада ТЭП.

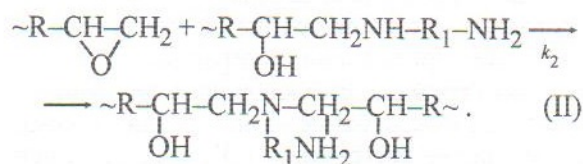
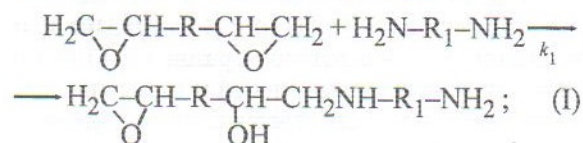
В настоящей работе мы представляем результаты моделирования методом Монте-Карло (численный эксперимент) кинетики процесса отверждения и формирования начального элемента структуры эпоксиполимера, протекающего в системе диэпоксид (ДЭ) + диамин (ДА) в рамках образования единичного

структурного элемента. Судя по анализу литературы, разработанный нами подход реализован впервые в мире.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Был выполнен численный эксперимент по исследованию кинетики отверждения и структурообразования ТЭП статистическим методом Монте-Карло в рамках формирования ЕСЭ (наноглобулы), а не в условиях протекания реакций ДЭ+ДА во множестве нанообъемов реакционной системы с образованием большого числа наноглобул (брутто-процесс). В этом состоит принципиальное отличие нашего подхода от экспериментальных подходов, принятых другими авторами [1–4]. Методика моделирования, разработанная нами, опубликована в работах [1, 9].

Выбрана простая кубическая решетка размерности $10 \times 10 \times 10$, константы скоростей реакций k_1 и k_2 ступенчатой поликонденсации варьировали в диапазоне $k_1 = k_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ и $k_1 = 25k_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с. Режим загрузки реагентов в реакционный объем — стохастический. Число параллельных опытов 5000, что давало возможность получить более надежные усредненные результаты.

Исследовали процесс взаимодействия ДЭ с ДА, учитывая только две реакции:



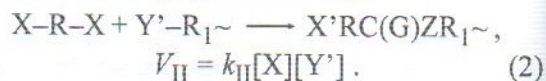
Введем обозначения: X — мономерная эпокси группа (ЭГ); Y — мономерная аминогруппа (АГ); X' и Y' — подвешенные к остову структурного элемента (СЭ) ЭГ и АГ; Z — вторичная АГ; N — третичная АГ; G — гидроксильная группа. Мономерных групп Z, N и G — нет. Таким образом, для мономерных указанных выше ДЭ и ДА можно записать: X–R–X и Y–R₁–Y и т. д. В рассматриваемой системе для нашего случая может реализовываться следу-

ющий ряд реакций:

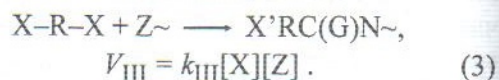


образуются группы X', Y', Z и G, скорость реакции $V_I = k_I[X][Y]$.

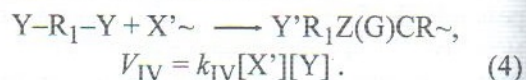
Эта реакция есть стадия инициации (первый акт) процесса отверждения системы ДЭ—ДА. В случае брутто-процесса реакция (1) может осуществляться многократно, по крайней мере, до момента израсходования мономерных ЭГ и АГ. Но для случая процесса отверждения этой системы в рамках формирования ЕСЭ она протекает лишь единожды, в момент начала образования ЕСЭ (первый его акт):



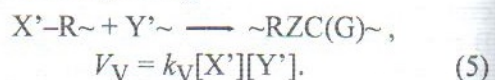
Здесь взаимодействуют группы мономерных X и подвешенных Y', мономерный ДЭ присоединяется к остову макроцепи:



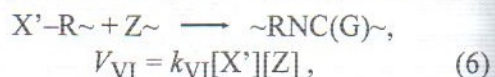
Встраивание мономерного ДЭ в остов осуществляется по реакции с ВА:



Мономерный ДА взаимодействует с подвешенной ЭГ с присоединением к макроцепи (наращивание длины):



Реакция подвешенных ЭГ и АГ происходит с наращиванием длины цепей (ветвей и др.):



ветвление — через ВА.

Реакции этерификации и сшивания (и циклообразования) не учитываются, продуктом реакции является разветвленная макромолекула, образованная по указанным выше реакциям. Примем, что реакционная способность групп X и X', Y и Y' во всех шести реакциях одинакова, то есть $k_I = k_{II} = k_{IV} = k_V = k_1$ и $k_{III} = k_{VI} = k_2$. В этом случае можно ограничиться двумя ки-

нетическими уравнениями для реакций I и II:

$$V_1 = k_1[X][Y]; \quad V_2 = k_2[X][Z].$$

Изменение кажущейся реакционной способности с ростом конверсии α системы учитывается программой автоматически.

Мы не использовали допущения о равномерном распределении реагентов в реакционном объеме; картирование реагентов и процесс отверждения ДЭ протекали в условиях как стохастичности, так и детерминированности в зависимости от конкретной ситуации, возникающей в ходе протекания процесса. Эффект замещения специальным образом не принимали во внимание, но он мог учитываться автоматически, в результате ситуации, складывающейся в ходе выбора реагентов и их картирования в решетке. Полагали независимость реакционной способности эпоксидных и аминных групп друг от друга. Программа позволяет получать как кинетические закономерности, так и топологические характеристики ЕСЭ: степень полимеризации P_n (число образующихся связей С–N), число эпоксигрупп ($x_o, x_{\text{reac}}, x_{\text{res}}$), гидроксильных, первичных ($y_o, y_{\text{reac}}, y_{\text{res}}$), вторичных ($z_o, z_{\text{reac}}, z_{\text{res}}$) и третичных (N) аминовых групп в ЕСЭ. Индексы *o*, *reac* и *res* указывают общее число групп, число прореагировавших и остаточных в ЕСЭ групп соответственно. Средние значения параметров находили из 5000 параллельных опытов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Степень конкурентоспособности функциональных групп определяется величиной константы скорости реакции, то есть чем она больше, тем чаще будет возникать потребность в реагенте для этой реакции. Рассмотрим вариант отверждения ДЭ диамином ($k_1 = k_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с, 5000 опытов). Кинетические кривые в координатах P_n , $Y(y)$, $Z(z)$ от t имеют вид, характерный для реакций n -го порядка (рис. 1, а), где y и z есть число вступивших в реакцию NH_2 - и NH -групп соответственно. Преобразуем эти кривые к виду $\alpha(t)$, $\beta(t)$ и $\gamma(t)$, где α , β , γ есть глубина превращения ЭГ- ($\alpha = x_{\text{reac}}/x_o$), NH_2 - ($\beta = y_{\text{reac}}/y_o$) и NH -групп ($\gamma = z_{\text{reac}}/z_o$) (рис. 1, б). Порядок расположения кривых на рисунке обусловлен разным начальным количеством этих групп. Поэ-

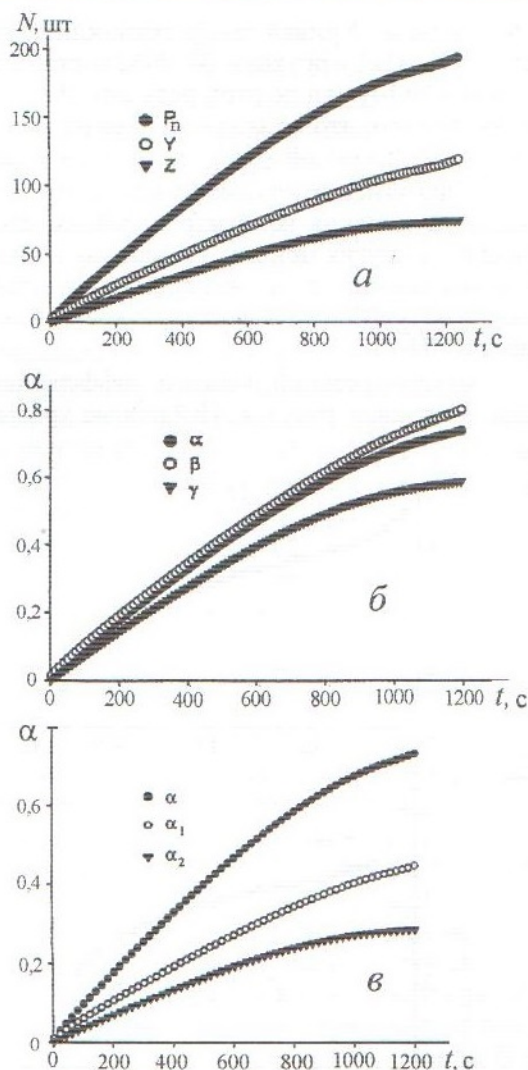


Рис. 1. Кинетические кривые $P_n(t)$, $Y(t)$, $Z(t)$ (а); $\alpha(t)$, $\beta(t)$, $\gamma(t)$ (б) и $\alpha(t)$, $\alpha_1(t)$, $\alpha_2(t)$ (в) от t при $k_1 = k_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с, решетка кубическая 10^3 , 5000 опытов.

тому для удобства сравнения представим эти кривые в координатах $\alpha(t)$, $\alpha_1(t)$, $\alpha_2(t)$ (рис. 1, в), где α — суммарная доля израсходованных эпоксигрупп, α_1 и α_2 есть доли эпоксигрупп в реакциях $\text{ЭГ} + \text{NH}_2$, $\text{ЭГ} + \text{NH}$ соответственно, причем $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$. Кривая $\alpha(t)$ отражает кинетику расходования суммарного количества ЭГ, увеличения степени полимеризации P_n ЕСЭ и числа НО-групп. Кривая $\alpha_1(t)$ показывает кинетику расхода ЭГ и ПА в реакции $\text{ЭГ} + \text{ПА}$, увеличения P_n и числа ВА- и НО-групп по

этой реакции. Кривая $\alpha_2(t)$ есть кинетика расхода ЭГ и ВА в реакции ЭГ+ВА, роста P_n и числа N и НО-групп по этой реакции. На рис. 1, в наблюдаем, что кривая $\alpha_1(t)$ лежит выше кинетической кривой $\alpha_2(t)$, то есть реакция $\text{NH}+\text{ЭГ}$ протекает медленнее реакции $\text{NH}_2+\text{ЭГ}$ вследствие влияния концентрационных, стерических и других причин. Из данных по числу реакций следует, что на первые пять актов реакции $\text{NH}_2+\text{ЭГ}$ имеет место только один акт реакции $\text{NH}+\text{ЭГ}$.

Скорости реакций находим дифференцированием кривых рис. 1, в. Найденные кривые

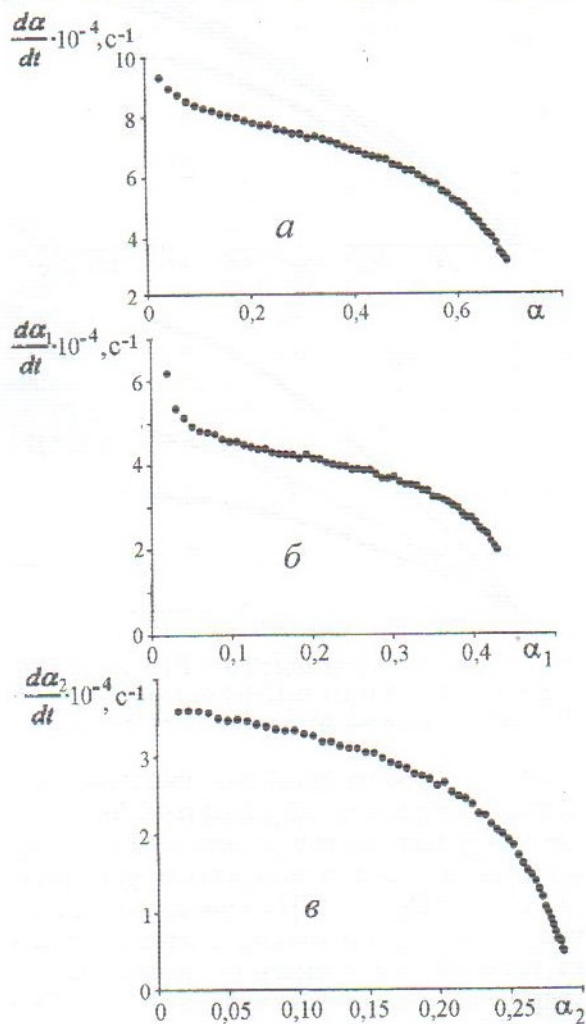


Рис. 2. Скорости реакций α (а), α_1 (б), α_2 (в) при $k_1=k_2=5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с, решетка кубическая 10^3 , 5000 опытов.

Таблица 1

Влияние конверсии α на кинетические параметры процесса (k , л/моль·с)

α	$n_{\text{эф}}$	$k_{\text{эф}}$	n_1	k_1	n_2	k_2
0.10	0.1	$6.9 \cdot 10^{-4}$	0.2	$3.7 \cdot 10^{-4}$	0.1	$3.1 \cdot 10^{-4}$
0.20	0.1	$6.5 \cdot 10^{-4}$	0.1	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.1	$2.8 \cdot 10^{-4}$
0.30	0.1	$6.3 \cdot 10^{-4}$	0.1	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.1	$2.3 \cdot 10^{-4}$
0.40	0.2	$5.7 \cdot 10^{-4}$	0.2	$3.1 \cdot 10^{-4}$	0.2	$1.9 \cdot 10^{-4}$
0.52	0.3	$5.2 \cdot 10^{-4}$	0.2	$3.1 \cdot 10^{-4}$	0.5	$1.2 \cdot 10^{-4}$
0.57	0.7	$3.9 \cdot 10^{-4}$	0.5	$1.9 \cdot 10^{-4}$	0.5	$6.9 \cdot 10^{-5}$
0.60	1.3	$2.7 \cdot 10^{-4}$	0.9	$1.2 \cdot 10^{-4}$	1.9	$1.4 \cdot 10^{-5}$
0.71	2.8	$1.3 \cdot 10^{-4}$	1.9	$4.5 \cdot 10^{-5}$	4.9	$2.2 \cdot 10^{-7}$
0.75	5.9	$3.7 \cdot 10^{-5}$	3.8	$7.9 \cdot 10^{-6}$	12.5	$1.1 \cdot 10^{-11}$
0.79	7.5	$6.6 \cdot 10^{-6}$	4.6	$1.1 \cdot 10^{-7}$	21.2	$1.5 \cdot 10^{-16}$

скоростей реакций, как это следует из рис. 2, имеют плавный ниспадающий характер. Значения скорости реакции $\text{NH}_2+\text{ЭГ}$ больше таковой для реакции $\text{NH}+\text{ЭГ}$. На начальной стадии процесса отверждения падение скорости $d\alpha_1/dt$ происходит более резко по сравнению с $d\alpha_2/dt$, а в конце процесса величина $d\alpha_2/dt$ падает заметнее, чем $d\alpha_1/dt$ (рис. 2) из-за более сильного стерического влияния окружения на вторичные NH-группы.

Логарифмируя уравнения скоростей реакций, находим из графиков ($\lg d\alpha/dt(\lg \alpha)$) константы $k_{\text{эф}}$, k_1 , k_2 , $n_{\text{эф}}$, n_1 , n_2 , которые приведены в табл. 1. Из таблицы и рис. 3 следует, что значения констант скоростей реакций $k_{\text{эф}}$, k_1 и k_2 уменьшаются с ростом глубины превращения, что обусловлено возрастанием стерических препятствий в реакционной системе с увеличением α . Известно, что $k=pZ$, где p — стерический фактор, Z — частотный фактор. Ясно, что с ростом α значения Z и p уменьшаются и растет коэффициент диффузии для функциональных групп, то есть понижение значений этих факторов будет обуславливать падение констант скоростей реакций.

Программа моделирования учитывает эти стерические влияния автоматически, без введения каких-то специальных допущений. В реальной системе ДЭ—ДА с ростом α возрастает вязкость системы, уменьшается молекулярная

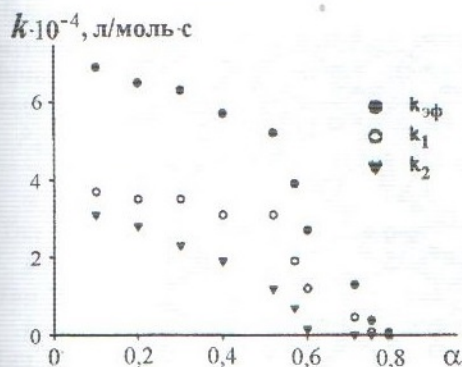


Рис. 3. Зависимости констант скоростей реакций k_1 и k_2 от глубины превращения α .

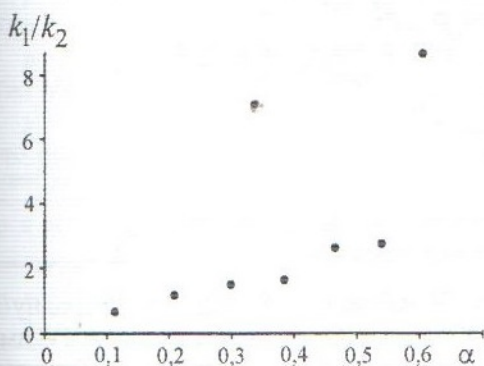


Рис. 4. Отношение констант скоростей реакций k_1/k_2 в зависимости от α .

подвижность с возникновением гель- и стеклообразного состояний, что обуславливает падение значений констант скоростей. Как следует из приведенных результатов, очевидно, что для глубины превращения, меньшей 0,5, понижение величин k не является резким, но далее значения констант уменьшаются быстрее. По моменту резкого падения величин k можно определить области гелеобразования и стеклования.

Известно, что порядок реакции есть сумма показателей степеней концентрации веществ в уравнении действующих масс и он определяется механизмом реакций. Обычно порядок химических реакций варьирует в диапазоне 0—3 и может иметь как целочисленные значения, так и дробные. Мы наблюдаем, что порядок n реакций, протекающих при отверждении системы ДЭ—ДА, изменяется до значений, заметно превышающих $n = 3$ (изменение в диапазоне 3—

30). В областях при $\alpha > 0,6$ —0,7, в которых $n > 3$, состояние ЕСЭ переходит в гелеобразное, а при $\alpha > 0,7$ — в стеклообразное, в которых большое значение играют диффузионные эффекты (табл. 1). Таким образом, полагаем, что порядок реакции n включает две составляющие — химическую и диффузионную и $n = n_{\text{ch}} + n_{\text{dif}}$. Значения n_{ch} от 0 до 3, а $n_{\text{dif}} = n_{\text{lim}} - n_{\text{ch}}$, где n_{lim} — предельное значение n для диффузионных условий. Поэтому высокие значения n не должны вызывать отторжения, а их нужно принимать как фактор, указывающий на переход процесса отверждения при определенных α из химической в диффузионную область. Из уравнения $1/k_{\text{эф}} = 1/k_{\text{хим}} + 1/k_{\text{диф}}$ представляется возможным оценить значения $k_{\text{хим}}$ (в данном примере оно $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ л/моль · с) для химической стадии реакции и для диффузионной $k_{\text{диф}}$. Мы оценили, как изменяется n для экспериментально найденных зависимостей $\alpha(t)$ и оказалось, что n варьирует от 0 до 6, что совпадает с нашими результатами.

Отношение констант скоростей реакций k_1/k_2 в зависимости от α приведено на рис. 4. До значений $\alpha \approx 0,2$ это отношение близко к 1, а при дальнейшем росте конверсии отношение возрастает до 3 и в области $\alpha \approx 0,5$ (наступление состояния гелеобразования) оно резко увеличивается до 9. Этот факт свидетельствует о более сильной зависимости скорости реакции $\text{NH} + \text{ЭГ}$ от α , а в реальном случае — от молекулярной подвижности участков цепей, включающих функциональные группы. В нашем численном эксперименте указанное явление отражает уменьшение взаимной доступности функциональных групп.

В режиме $k_1 = 25k_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/моль · с наблюдаем кинетические зависимости, аналогичные вышеописанным зависимостям для режима $k_1 = k_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/моль · с, а отличия сводятся, как и ожидалось, к заметному падению вклада реакции $\text{ЭГ} + \text{NH}$ в общий процесс (кривая $\alpha_2(t)$ лежит заметно ниже кривой $\alpha_1(t)$ и т. д. и это различие заметно сказывается при формировании структуры ЕСЭ).

Структурообразование. Рассмотрим структурообразование ЕСЭ в режиме $k_1 = k_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/моль · с (5000 опытов). Программа позволяет по-

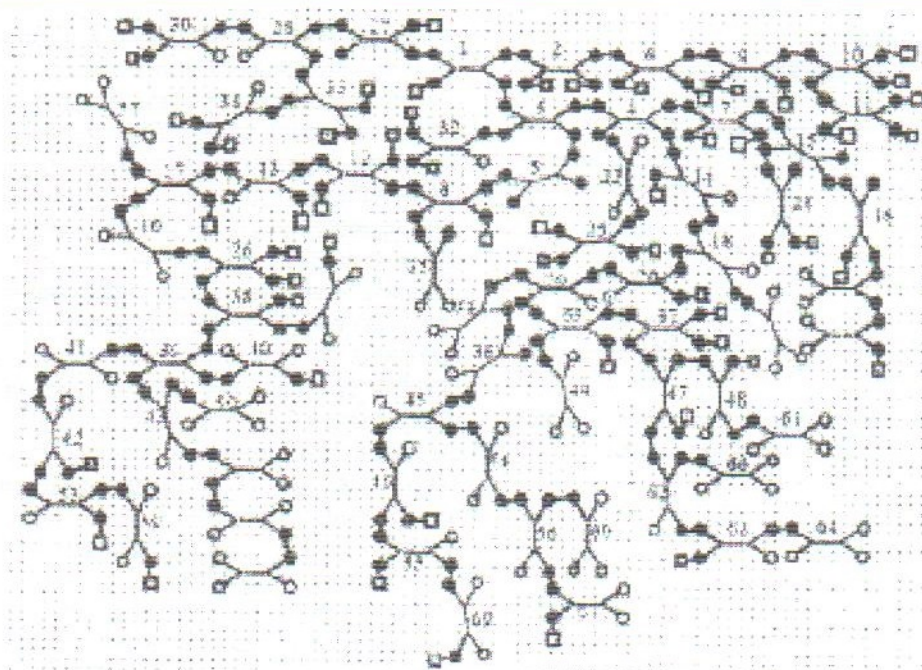


Рис. 5. Структура ЕСЭ, полученного в режиме отверждения ДЭ диаминами, $k_1=k_2=5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с, 5000 опытов, решетка простая кубическая 10^3 .

лучить пошаговые топологические характеристики ЕСЭ, дающие возможность понять структурные особенности образования ЕСЭ. При сборке структуры использовали фрагментарный подход, что позволило построить качественную структуру, присущую наноглобулам макротела ТЭП. На рис. 5 представлен мгновенный снимок одной из таких структур ЕСЭ, полученных в этом режиме для кубической решетки 10^3 . Структура ЕСЭ представляет собой разветвленную макромолекулу. Символы $\circ$, $\square$ и $\bullet$ указывают на водород аминогруппы, эпоксидную группу и прореагировавшие амино- и эпоксигруппы (то есть символ $\bullet$ адекватен связи C–N и число таких символов соответствует степени полимеризации P_n и числу НО-групп в нашем случае). Короткая черта соответствует связи C–N или группе R, а длинная — группе R_1 . Исходный диамин имеет четыре символа $\circ$ в структурном фрагменте или две первичные аминогруппы; для фрагмента I $P_n = 1$ и он содержит по одной ПА, ВА, ЭГ и НО-группе; структуры II и VI обладают $P_n = 2$, двумя эпоксигруппами, двумя вторичными аминогруппами и двумя НО-группами; для фраг-

мента III наблюдаем $P_n = 2$, одну ПА, одну ТА, две ЭГ и две НО-группы; структура IV имеет одну третичную и одну вторичную аминогруппы, две ЭГ, три НО-группы и $P_n = 3$; наконец, для фрагмента V характерны две третичные АГ, четыре эпоксигруппы и четыре НО-группы, $P_n = 4$. Для описания структур ЕСЭ достаточно приведенных выше шести структурных фрагментов. НО-группы на мгновенном снимке (рис. 5) не указаны.

В остоле предельного ЕСЭ наблюдаем длинную макроцепь (назовем ее ствол), включающую 18 структурных фрагментов различных типов. От ствола отходят ветви длиной 11, 5, 4, и 2 фрагмента. От ветвей разветвляются свои ветви длиной 6, 5, 3, 2 и 2 фрагмента. Всего получаем 9 ветвей, помимо них, как к стволу, так и к ветвям подвешены отдельные разнотипные фрагменты. Некоторые ветви имеют в своих цепях собственные ответвления. Рассматриваемый ЕСЭ включает 69 фрагментов.

Характер процесса отверждения ЭО диаминами является преимущественно стохастическим и до момента запределивания реак-

Таблица 2

Изменение фрагментарного состава ЕТСЭ с ростом P_n ($k_1=k_2=5\cdot 10^{-4}$ л/моль·с; решетка — простая кубическая 10^3 , 5000 опытов (то же в табл. 3))

P_n	22	41	61	82	99	118	133	150	173	177	191	200
α	0.08	0.16	0.23	0.31	0.38	0.45	0.51	0.58	0.66	0.69	0.73	0.76
Тип I	2	2	2	1	2	2	2	3	8	9	12	9
p	0.25	0.14	0.1	0.04	0.06	0.05	0.05	0.06	0.14	0.15	0.18	0.13
Тип II	1	1	2	2	2	3	4	2	2	2	3	4
p	0.13	0.08	0.1	0.07	0.06	0.08	0.09	0.04	0.03	0.03	0.04	0.06
Тип III		2	4	5	4	5	6	7	5	5	5	6
p		0.14	0.19	0.19	0.13	0.13	0.14	0.14	0.09	0.08	0.07	0.09
Тип IV	2	3	3	5	7	8	9	9	15	17	19	19
p	0.25	0.21	0.14	0.19	0.22	0.21	0.21	0.18	0.26	0.28	0.28	0.29
Тип V	3	6	9	12	15	18	20	23	25	25	25	26
p	0.37	0.43	0.43	0.44	0.47	0.48	0.46	0.48	0.43	0.41	0.39	0.36
Тип VI			1	2	2	2	2	5	3	3	3	5
p			0.04	0.07	0.06	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.04	0.07
Всего фрагментов	8	14*	21	27	32	38	43	49	58	61	67	69

Примечание. Здесь и в табл. 3 p — вероятность образования фрагмента.

ции ЭГ+АГ эта случайность сохраняется (выбор АГ и ЭГ, реакции поликонденсации, картирования ДА и ДЭ), но после завершения процесса случайность переходит в определенность и мы получаем конкретную структуру фрагмента, цепи и всего ЕСЭ (рис. 5). Ввиду иммобилизации функциональных групп и уменьшения числа каналов для выбора путей протекания реакции стохастичность может перейти в детерминированность процесса, также переходящего в определенность структуры ЕСЭ после его завершения.

С ростом глубины превращения α растет количество фрагментов IV и V и вероятность их образования увеличивается (табл. 2; обращает на себя внимание, что вероятность образования фрагментов по ходу превращения ЭГ и АГ является переменной). Очевидно, что при $\alpha \rightarrow 1$ структура ЕСЭ будет состоять, главным образом, из фрагментов типа V. Для описания фрагментарного состава ЕСЭ мы ввели понятие фрагментарной формулы. К примеру, для рассматриваемого предельного ЕСЭ фрагментарная формула имеет вид $200P_n 914П6Ш19IV$

26V5VI (69 фрагментов). Для описания функционального состава ЕСЭ ввели понятие функциональной формулы. Итак, химический состав данного ЕСЭ по функциональным группам есть $200P_n 61Э15ПА46ВА77ТА200ОН$ (такова его функциональная формула). Число однофункциональных узлов в остоле ЕСЭ типа АГ (О—) и ЭГ (□—) по ходу формирования ЕСЭ растет (причина — иммобилизация этих групп в объеме ЕСЭ), также как и узлов типа —О— (ВА) и —●— (ТА). Доли ПА составляют 0.16, ВА — 0.3 и ТА — 0.55, причем ясно, что при $\alpha \rightarrow 1$ доля ТА $\rightarrow 1$, а доли ВА и ПА $\rightarrow 0$. По ходу превращения ЭГ и АГ число вступивших в реакцию ЭГ и АГ возрастает (то есть число текущих функциональных групп в системе с ростом превращения групп уменьшается). Расход ЭГ по реакции ЭГ+ПА составляет 61.5, а по реакции ЭГ+ВА — 38.5 %. Стехиометрическая доля ДА $\mu = 0.35$ (избыток АГ). Фрагментарная и функциональная формулы являются постоянными характеристиками рассматриваемого ЕСЭ в отличие от картинок структуры ЕСЭ, являющихся ее мгновенным снимком.

Таблица 3

Изменение фрагментарного состава ЕТСЭ с ростом P_n ($k_1 = 25k_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с)

P_n	25	50	101	123	145	164	180	188
α	0.1	0.19	0.39	0.47	0.56	0.63	0.69	0.72
Тип I	1	3	4	5	4	7	8	9
p	0.08	0.13	0.09	0.09	0.07	0.1	0.11	0.12
Тип II	6	8	11	14	18	18	17	18
p	0.5	0.35	0.25	0.26	0.3	0.26	0.23	0.24
Тип III			2	3	5	5	6	4
p			0.05	0.07	0.08	0.07	0.08	0.04
Тип IV	2	5	9	12	13	17	16	15
p	0.17	0.22	0.2	0.23	0.21	0.25	0.22	0.2
Тип V		1	4	5	7	8	12	15
p		0.04	0.09	0.09	0.11	0.12	0.16	0.2
Тип VI	3	6	14	14	4	14	15	15
p	0.25	0.26	0.32	0.26	0.23	0.2	0.2	0.2
Всего фрагментов	12	23	44	53	61	69	74	76

Качественно подобна структуре ЕСЭ, изображенной на рис. 5, структура ЕСЭ, образовавшаяся в режиме процесса $k_1 = 5 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 0.2 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с, то есть величина k_2 в 25 раз меньше k_1 (решетка 10^3). Это означает, что вероятность вступления в реакцию вторичной АГ будет ниже по сравнению с первичной АГ. В структуре этого ЕСЭ выделяется ствол остова ЕСЭ — макроцепь длиной 31 фрагмент и от него отходят ветви различной длины: 12, 6, 5, 4, 3, 3, 3 фрагментов; от ветвей исходят две ветви длиной 4 и 2 фрагмента (всего — 9 ветвей). Помимо них, к стволу и ветвям остова ЕСЭ подвешены отдельные фрагменты разных типов. Для предельного ЕСЭ (табл. 3) фрагментарный состав имеет вид: $188P_n 9118\Pi 4\Pi 15IV 15V 15VI$ (итого в ЕСЭ 76 фрагментов). Его химический состав по функциональным группам — $188P_n 38E 13PA 90BA 49TA 188OH$. Из сравнения обоих режимов для этой решетки наблюдаем заметное расхождение составов, что вполне ожидаемо. При уменьшении k_2 число ветвей не изменилось, но их длина, как и длина ствола (31 фрагмент), возросла; число фрагментов типов III, IV и V уменьшилось; расход ВА понизился (от 77 для $k_1 = k_2$ до 49 для $k_1 = 25k_2$); понизилась доля узлов

типа —●— (от 0.54 до 0.38), типа —○— (от 0.15 до 0.1) и возросла доля узлов типа —○— (от 0.3 до 0.52, первая цифра относится к варианту $k_1 = k_2$). При уменьшении значения k_2 имеет место хорошо выраженное уменьшение образования ТА, особенно на начальных стадиях процесса. Например, при $P_n = 10$ $n(N) = 4(k_1 = k_2)$ и 0 ($k_1 = 25k_2$), $P_n = 21$ ТА = 8 и 2, $P_n = 31$ ТА = 12 и 3 и т. д., то есть имеет место преимущественный вклад в рост P_n реакции ЭГ+ПА. Расход ЭГ по реакции ЭГ+ПА равен 73.9, а по реакции ЭГ+ВА — 26.1 %. Стехиометрическая доля ДА $\mu = 0.4$ (избыток АГ). Резюмируя, приходим к выводу, что подбором природы ДА можно влиять на фрагментарный и функциональный составы ЕТСЭ и всего макротела эпоксиполимера.

Полагая, что в качестве ДЭ был взят эпоксиолигомер ЭД-5 ($M = 340$ г/моль), а ДА — м-фенилендиамин ($M = 108$ г/моль), плотность ЭП $\rho = 1.22$, мы вычислили диаметры d ЕСЭ: 49.5 и 51 нм (кубическая решетка). Меньшие значения типичны для варианта $k_1 > k_2$.

Как следует из описанных выше структур ЕСЭ, они имеют вид дерева с выраженным стволом и ветвями разных поколений и в выбранных нами условиях реализации процесса отверждения системы ДЭ—ДА не проявляется трехмерной структуры, а формируется разветвленная макромолекула, причем узлами ветвления выступают группы ВА. При протекании процесса отверждения ДЭ в макромассе (блочное отверждение, брутто-процесс) отдельные ЕСЭ будут взаимодействовать между собой по имеющимся в них функциональным группам с формированием трехмерного полимерного макротела. Образующиеся циклы могут выполнять функции сшивков.

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ. Условия моделирования отверждения ДЭ диамином позволили нам, впервые в мировой практике, получить кривые гранулометрического распределения (ГМР) ЕСЭ, представлен-

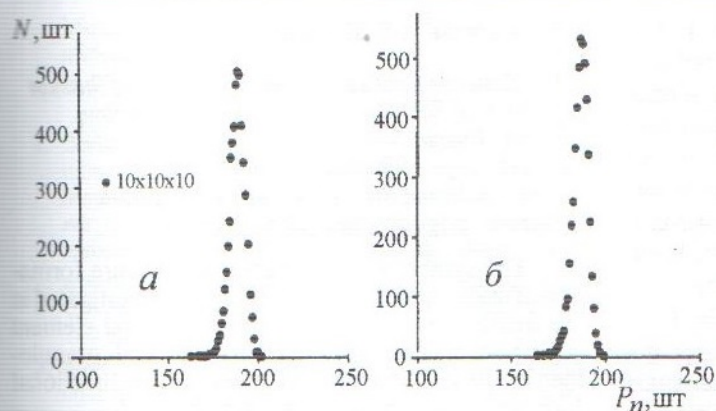


Рис. 6. Гранулометрическое распределение ЕСЭ для кубической решетки 10^3 при значениях констант скоростей реакций $k_1 = k_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с (а) и $k_1 = 5 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 0.2 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с (б), 5000 опытов.

ные на рис. 6. Во всех исследованных нами вариантах процесса отверждения ДЭ кривые ГМР имеют мономодальный характер распределения ЕСЭ. В режиме двух реакций $\text{NH}_2 + \text{ЭГ}$ и $\text{NH} + \text{ЭГ}$, случай $k_1 = k_2$, кривая ГМР имеет вид узкого асимметричного (уширение со стороны более низких P_n) мономодального пика, максимум которого находится в области $P_n \approx 188$ с шириной пика на его полувысоте 9.5 в шкале P_n . Значение максимальных ЕСЭ $P_n \approx 202$. Так как на одну связь C—N приходится $0.25M_A$ и $0.5M_E$, то при $M_A = 128$ и $M_E = 336$ величина $M_{\text{ЗВ}} = 200$. Для $P_n = 202$ — $M_{\text{ЕСЭ}} \approx 40400$, для $P_n = 188$ — $M_{\text{ЕСЭ}} \approx 37600$, для $P_n = 9.5$ — $M_{\text{ЕТСЭ}} \approx 1900$.

С уменьшением значения k_2 положение максимума кривых ГМР варьирует незначительно, при этом несколько меняется асимметричность максимума (рис. 6). Ширина пиков на его полувысоте также близка в обоих случаях. В случае простой кубической решетки 10^3 низкомолекулярные ЕСЭ в обоих вариантах режимов присутствуют в количестве менее 10 штук.

Мы проанализировали изменение кривых ГМР на разных глубинах превращения эпоксигрупп (α). В случае решетки 10^3 до значений $\alpha \sim 0.8$ ГМР имеется от одной до трех точек, расположенных в области низкомолекулярных единичных структурных элементов, и множество точек (около 5000), постепенно перемещающихся в сторону возрастающих значений P_n ЕСЭ

с ростом α . При предельных значениях P_n , то есть в конце процесса отверждения диэпоксида, кривая ГМР приобретает вид рассмотренной выше мономодальной кривой ГМР. Вероятность образования низкомолекулярных структурных элементов составляет $\sim (2-6) \cdot 10^{-4}$, то есть весьма низкая вследствие иммобилизации функциональных групп. С точки зрения развития процесса отверждения эти ЕСЭ являются мертвыми и в макротеле полимеризата выполняют роль инертных примесей, ухудшающих прочностные и другие свойства ТЭП.

Итак, приходим к выводу, что отдельные единичные ЕСЭ (наноглобулы)

различаются между собой только количеством функциональных групп, разных фрагментов, входящих в цепи ствола и ветвей, и степенью разветвленности остова ЕТСЭ. С ростом α происходит преобладающее возрастание доли фрагментов типов IV и V (табл. 2, 3) по сравнению с другими типами.

Остов ЕСЭ содержит множество функциональных групп (эпоксидные, первичные и вторичные аминогруппы, НО-группы), в принципе, способных вступать в дальнейшие реакции ступенчатой поликонденсации и др. Этот факт важен с практической точки зрения, так как он свидетельствует о возможности использования подобных ЕСЭ в качестве гелей (исходное сырье) для создания материалов на их основе, то есть, возможно, является целесообразным развить гелевую технологию для производства эпоксигелей.

ВЫВОДЫ. Таким образом, нами описаны кинетика процесса отверждения системы ДЭ—ДА и ее структурообразование при разных режимах отверждения в рамках формирования единичного структурного элемента, являющегося фундаментальной структурной единицей конечного эпоксиполимера. Установлено влияние изменения соотношения констант скоростей реакций на состав формирующейся структуры ЕСЭ; выведены фрагментарная и функциональная формулы состава ЕСЭ, которые, в отличие от мгновенных снимков структуры, яв-

ляются константами данного ЕСЭ; вид флеш-снимков зависит от подвижности поворотных изомеров, изменяющих свое положение в пространстве. Освещено наличие гранулометрического распределения ЕСЭ, которое может оказывать негативное влияние на комплекс механических и иных свойств ТЭП. Рассчитаны вероятности образования фрагментов различного типа. Показано, что подбором режима отверждения реагентов возможен синтез ЕСЭ (наноглобул) в виде разветвленной макромолекулы. Присутствие в ЕСЭ функциональных групп дает возможность создания гелевой технологии для получения изделий при формировании гелей. Наблюдаемая множественность типов структурных фрагментов и ЕСЭ согласуется с аксиомой вариативности ("создание всего сущего в природе обусловлено стремлением к возникновению и существованию в максимально возможных случайных вариантах"), сформированной ранее.

ДО ТЕОРІЇ КІНЕТИКИ ОТВЕРДЖЕННЯ ТА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ СИСТЕМИ ДІЕПОКСИД—ДІАМІН

Ю.М.Сивергин¹, О.В.Бодулев², Н.В.Ухова², С.М.Кіреєва^{1*}, С.М.Усманов²

¹ Інститут хімічної фізики ім. М.М.Семенова РАН, вул. Косигіна, 4, Москва, 119991, Росія

² Бірський філіал Башкирського державного університету, вул. Інтернаціональна, 10, Бірськ, 452453, Росія

* e-mail: oligoacrylate@chph.ras.ru

Методом чисельного експерименту вперше досліджено кінетику синтезу і структуроутворення розгалуженого епоксиполімеру в межах формування одиничного структурного елементу (ОСЕ). Отримано криві гранулометричного розподілення ОСЕ і формули фрагментарного і функціонального складу ОСЕ.

Ключові слова: діепоксид, діамін, кінетика отвердження, структуроутворення, одиничний структурний елемент, гранулометричне розподілення.

TO THE THEORY OF THE CURING KINETICS AND FORMATION STRUCTURE OF THE SYSTEM DIEPOXIDE—DIAMINE

Yu.M.Sivergin¹, A.V.Bodulev², N.V.Ukhova²,

S.M.Kireeva^{1*}, S.M.Usmanov²

¹ N.N.Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Science, 4 Kosygin Str., Moscow, 119991, Russia

² Birsksk Dep. of Bashkirsky university, 10 International Str., Birsksk, 452453, Russia

* e-mail: oligoacrylate@chph.ras.ru

The synthesis kinetics and the structure formation of the branched epoxypolymer was investigated in the frame forming of the unitary structural element (USE) for the first time. The curves of USE granulo-metric distribution and fragmental and functional formulas of the composition were obtained.

Key words: diepoxy, diamine, cure kinetics, structure formation, unitary structural element, granulo-metric distribution.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бодулев А.В., Бодулева Н.В., Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Моделирование методом Монте-Карло отверждения системы диэпоксид—диамин в рамках формирования единичного трехмерного структурного элемента. Структурообразование. -Уфа: Гилем, 2013. -Ч. 1.
2. Epoxy Resins: Chemistry and Technology / Eds. C.A.May, Y.Tanaka. -New York.: Marcel Dekker, 1988. -2nd ed.
3. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. -Киев: Наук. думка, 1990.
4. Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители. -Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд., 1995.
5. Сухарева Л.А., Коврижных Ю.П., Zubov П.И. Исследование процесса формирования надмолекулярных структур при полимеризации ненасыщенных полиэфиров // Высокомолекуляр. соединения. -1969. -11А. -С. 1888.
6. Киселев М.Р., Бардышев И.И. Структурная организация жидких низкомолекулярных эпоксидных олигомеров // Журн. физ. химии. -2007. -81, № 2. -С. 265.
7. Чалых А.Е., Сметов Ф.М., Санжаровский А.Т., Якубович С.В. О применении метода травления к исследованию надмолекулярной структуры линейных и пространственно-сшитых полимеров // Высокомолекуляр. соединения. -1974. -16А, № 8. -С. 1748—1754.
8. Stutz H., Mader H.J., Simak P., Voelkel R. Characterization of the network structure in amine-cured epoxy resins by selective degradation // Macromol. Chem. Phys. -1994. -195. -P. 2759—2769.
9. Сивергин Ю.М., Ухова Н.В., Усманов С.М. Отверждение эпоксидных соединений диаминами.

Моделирование методом Монте-Карло // Пласт. массы. -2011. - № 4. -С. 29–32.

REFERENCES

1. Bodulev A.V., Boduleva N.V., Syvergin Yu.M., Usmanov S.M. *The modeling of the Monte Carlo method of curing system diepoxy—diamine in the frame forming unitary three-dimensional structural element. Structure-forming*. Pt 1. (Ufa: Hilem, 2013).
2. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. Eds. C.A.May, Y.Tanaka (NY: Marcel Dekker, 1988. 2nd ed.).
3. Zaitsev Yu.S., Kochergin Yu.S., Pakter M.K., Kucher R.V. *Epoxy oligomers. and adhesive compositions*. (Kiev: Naukova dumka, 1990).
4. Moshinskii L.Ya. *Epoxy Resins and hardeners*. (Tell-Aviv: Arkadia press. Ltd., 1995).
5. Sukhareva L.A., Kovrizhnykh Yu.P., Zubov P.I. Investigation of process Rising of Supramolecular Structures at Polymerization of unsaturated. Polyesters. *Vysokomolek. Soedin.* (Highmolec. compounds). 1969. 11A: 1888.
6. Kiselev M.R., Bardyshev I.I. The Structural organization of liquid lowmolecular Epoxy oligomers. *J. Phys. Chem.* 2007. 81 (2): 265. [in Russian].
7. Chalykh A.E., Smelov F.M., Sanzharovskii A.T., Yakubovich S.V. On the Application of the Etching Method to the investigation of the Supramolecular Structure of Linear and Three-Dimensional Polymers. *Vysokomolek. Soedin.* (Highmolec. Compounds). 1974. 16A (8): 1748.
8. Stutz H., Mader H.J., Simak P., Voelkel R. Characterization of the network structure in amine-cured epoxy resins by selective degradation. *Macromol. Chem. Phys.* 1994. 195: 2759.
9. Syvergin Yu.M., Uchova N.V., Usmanov S.M. The curing kinetics of epoxy-amine. The modeling of Monte Carlo method. *Plastic-masses*. 2011. (4): 29. [in Russian].

Поступила 18.04.2016

УДК 547.783 + 547.789

Л.М.Салісва^{1*}, Н.Ю.Сливка¹, Р.І.Васькевич², М.В.Вовк²

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 2,3-ДИГІДРОІМІДАЗО[2,1-*b*][1,3]ТІАЗОЛУ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОЮ ЦИКЛІЗАЦІЄЮ 3-АЛІЛ-2-ТІОКСОІМІДАЗОЛІДИН-4-ОНІВ

¹ Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки
просп. Волі, 13, Луцьк, 43025, Україна

² Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна

* e-mail: lesya_nykytyuk@ukr.net

Електрофільною циклізацією 3-аліл-2-тіоксоімідазолідин-4-онів під дією бромів або поліфосфорної кислоти синтезовано нові 2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазоли. Показано, що взаємодія 2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,3-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-ону з вторинними амінами приводить до розкриття імідазольного циклу і утворення похідних 2-іліденаміно-1,3-тіазолідину.

Ключові слова: 3-алілтїогідантоїни, імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазоли, 1,3-тіазолідини, електрофільна циклізація.

ВСТУП. Гетероциклічна система тіогідантоїну (2-тіоксоімідазолідин-4-ону) характеризується вираженими біоформними властивостями і представлена в значній кількості фізіологічно активних речовин. Структури цього типу входять до складу антиконвульсійних агентів [1], інсектицидів [2], природних сполук [3], а також використовуються як темплати для формування різноманітних комбінаторних бібліотек [4, 5]. В останній час виявлена здатність деяких представників такого класу сполук виступати в ролі антагоністів андрогенних [6–9] та клітинних [10–12] рецепторів.

Упродовж останніх десятиліть предметом посиленої уваги дослідників стали конденсовані похідні тіогідантоїну, серед яких знайдені сполуки із протипухлинною [13–16], антиоксидантною [17] та антимікробною [18] активністю. Структурні особливості тіогідантоїнового циклу створюють можливість для реалізації 3 типів аелювання. Зокрема, для отримання імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазольних бігетероциклів зазвичай застосовують *S*-алкілювання галогенокарбонільними сполуками із наступною циклізацією за участю атома N³ тіогідантоїнового циклу [17–19]. Взаємодія за участю атома N¹ 2-тіогідантоїну із 2-формілбензойною кислотою дозволяє отримувати [1,5-*b*]конденсовані похідні [20].

Циклоконденсація 4-біс(метилсульфаніл)метилідентїогідантоїнів із малонітрилом або ціанотїоацетамідом виявилась успішною для одержання [1,2-*c*]похідних [21].

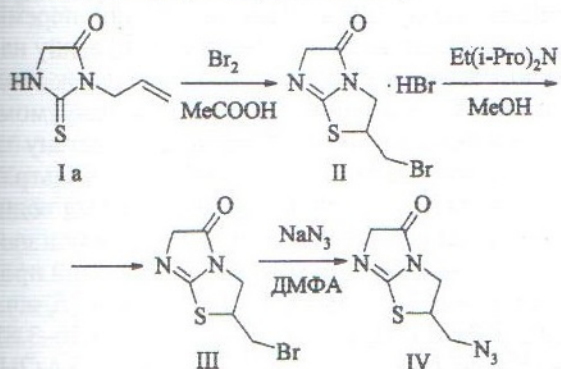
Серед перерахованих конденсованих систем особливо цікавими темплатами для конструювання потенційно біоактивних сполук видаються низькомолекулярні імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазоли. Саме тому пошук нових підходів до їх дизайну є важливою синтетичною проблемою.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Реакція електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації (ЕВЦ) функціоналізованих олефінів є потужним синтетичним інструментом для створення ефективних підходів до частково гідрованих моно- та полігетероциклічних систем — важливих структурних блоків біологічно активних сполук [22]. Аналіз літературних джерел засвідчив, що серед різноманітних алкенілвмісних азолів та азинів 3-алілзаміщені тіогідантоїни мало досліджені в такого типу перетвореннях. Зокрема, в короткому повідомленні [23] наводяться приклади їх бромовання в тетрахлорометані, однак структура отриманих сполук строго не доведена. Тому видавалось доцільним детальніше дослідити реакції ЕВЦ 3-алілтїогідантоїнів (Iа–в) із такими реагентами як бром та поліфосфорна кислота (ПФК) і ви-

зчитати деякі перетворення отриманих продуктів.

Встановлено, що реакція 3-аліл-2-тіогідантоїну Ia із бромом в оцтовій кислоті супроводжується анелюванням тіазолінового циклу і приводить із виходом 95 % до гідроброміду 2-(бромометил)-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-ону (II), який при дії *N*-етил-*N,N*-дізопропіламіну практично кількісно перетворюється у вільну основу (III). Бромометильна група останньої схильна до подальшої функціоналізації, що наочно було продемонстровано прикладом нуклеофільного заміщення атома бромом на азидогрупу при взаємодії з азидом натрію у ДМФА. Утворена азидопохідна (IV) є перспективною для легування імідазотіазольного біциклу шляхом його модифікації триазолометильним фрагментом за рахунок "клік-реакції" із похідними ацетилену [24–26].

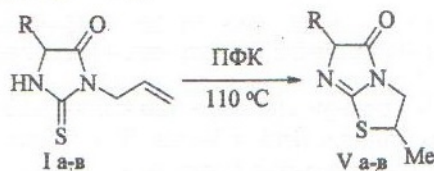
Формування у процесі анелювання тіазолінового циклу надійно підтверджено наявністю в спектрі ЯМР ^1H сполуки II мультиплетів H^2 -метиленових протонів при 3.92–3.95 м.ч. та екзоциклічної бромометильної групи при 4.01 м.ч., а також мультиплету H^1 -метинового протона при 4.93–4.98 м.ч. Варто також зазначити, що температура топлення сполуки II на 30 °C перевищує вказану у повідомленні [23]. Процеси послідовного перетворення солеподібної сполуки II в похідні III та IV при дії нуклеофільних реагентів не зачіпають структуру тіазолідинового циклу, що підтверджується їх спектральними параметрами (див. нижче).



Поліфосфорна кислота як протондонорний реагент та реакційне середовище раніше успішно використовувалась нами для циклізації амідів стирилоцтових кислот [27] та 2-алілсуль-

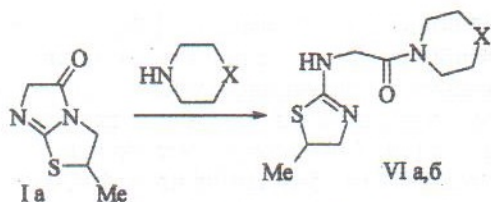
фанілпіридо[3,4-*d*]піримідинів [28]. У ряду *S*-алкілованих похідних 5-ариліден-2-тіогідантоїнів описано її застосування як конденсуючого реагента для анелювання тіазольного та тіазинового циклів [19]. Ми опробували можливість перебігу реакції ЕВЦ 5-незаміщеного тіогідантоїну (Ia) та його алкільних аналогів (Iб,в) із хіральним атомом карбону в середовищі ПФК.

Встановлено, що нагрівання вказаних сполук із ПФК упродовж 1 год при 110 °C приводить до 2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-онів (Va–в) із виходами 74–94 %. Внутрішньомолекулярна циклізація з утворенням тіазолідинового ядра підтверджується наявністю в спектрах ЯМР ^1H сполуки (Va) мультиплету H^2 -метинового протона при 4.26–4.28 м.ч. та двох мультиплетів діастереотопних H^3 -метиленових протонів відповідно при 3.32–3.37 та 3.87–3.91 м.ч. У свою чергу біциклічні сполуки Vб,в, які відзначаються наявністю двох хіральних центрів, за спектральними характеристиками метинових та метиленових протонів утворюються у вигляді суміші двох, а не чотирьох діастереомерів. Це обумовлено тим, що стереогенний центр біля атома C^5 має точно визначену конфігурацію, аналогічну до конфігурації оптично активних амінокислот, на основі яких синтезовані тіогідантоїни (Iб,в). Порівняння інтегральних інтенсивностей метильних груп у положенні 2 тіазолідинового циклу дозволило встановити діастереомерне співвідношення для сполуки Vв — 4:5.



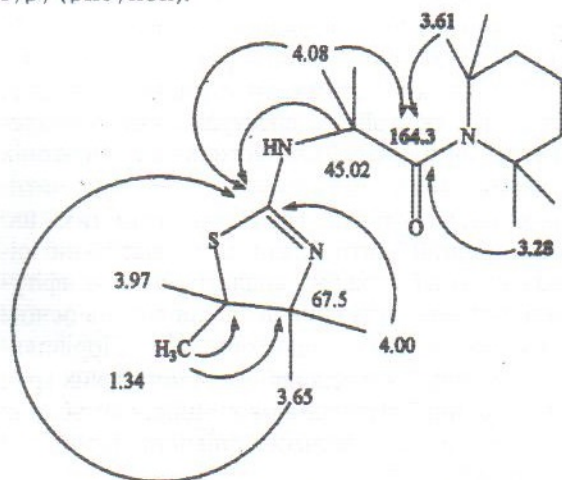
I, V: R = H (a), Me (б), PhCH_2 (в).

Нами виявлено, що біциклічна система імідазо[2,1-*b*][1,3]тіазолу є лабільною по відношенню до HN -нуклеofilів. На прикладі сполуки Va показано, що при її обробленні вторинними амінами (морфоліном або піперидином) при кімнатній температурі має місце розкриття амідного зв'язку в імідазолідиновому циклі, що приводить до похідних 2-іліденаміно-1,3-тіазолідину (VIa,б):



VI: X = O (a), CH₂ (б).

Для строгого доказу будови утворених продуктів VI був використаний метод гетероядерної ¹³C-¹H кореляції через один (НМQC) та через два-три (НМBCGP) зв'язки, який на прикладі сполуки VIб дозволив надійно віднести протони піперидинового ядра (3.28 і 3.61 м.ч.) та атома карбону карбонільної групи (164.3 м.ч.) і тим самим підтвердити запропоновану структуру (рисунок).



Кореляція в спектрі НМBCGP для 2-[(5-метил-1,3-тіазолідин-2-ілден)аміно]-1-(піперидин-4-іл)етанону (VIб).

ІЧ-спектри сполук у таблетках KBr записані на приладі Bruker Vertes 70. Спектри ЯМР ¹H та ¹³C отримані на спектрометрі Varian VXR-400 (399.97 і 125.74 відповідно), внутрішній стандарт ТМС. Хроматомас-спектри одержані на приладі Agilent 1100/DAD/HSD/VLG119562.

3-Аліл-2-гіоксоімідазолідин-4-они (I) синтезовано за методом, наведеним у роботі [20].

Гідробромід 2-(бромометил)-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-ону (II). До 1.0 г (6.41 ммоль) 3-аліл-2-гіоксоімідазолідин-4-ону (Ia) в 10 мл оцтової кислоти додавали при перемішуванні розчин 1.03 г (6.41 ммоль) бром у

10 мл оцтової кислоти. Реакційну суміш перемішували 2 год, утворений осад відфільтровували, промивали гексаном та сушили на повітрі. Вихід 95 %, т.топл. 193–195 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 568 (C–Br), 615, 657 (C–S), 1044, 1196 (C–N), 1442, 1479 (CH₂), 1588 (C=N), 1774 (C=O), 2922 (CH₂), 2960 (CH). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ , м.ч.: 3.92–3.95 м (2H, NCH₂), 4.01–4.08 м (2H, CH₂Br), 4.74 с (2H, NCH₂), 4.93–4.98 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-*d*₆), δ , м.ч.: 21.07 (CH₂Br), 76.22 (C²), 116.99 (C³), 131.40 (C⁶), 157.88 (C⁸), 171.95 (C⁵). Мас-спектр, m/z : 237 [M+1]⁺.

Знайдено, %: C 22.53; H 2.60; Br 50.41. C₆H₈Br₂N₂OS. Розраховано, %: C 22.80; H 2.53; Br 50.62.

2-(Бромометил)-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-он (III). До 0.50 г (1.58 ммоль) гідроброміду (II) в 10 мл метанолу при перемішуванні додавали розчин 0.20 г (1.55 ммоль) діізопропілетиламіну в 5 мл метанолу. Реакційну суміш перемішували впродовж 30 хв, розчинник випарювали, залишок промивали 2 мл води, екстрагували 20 мл дихлорометану та упарювали. Отримували олієподібну речовину із виходом 97 %. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.ч.: 3.50–3.56 м (1H, NCH₂), 3.64–3.68 м (1H, NCH₂), 3.82–3.84 м (1H, CH₂Br), 3.90–3.93 м (1H, CH₂Br), 4.38–4.40 м (1H, CH), 4.42 с (2H, NCH₂). Мас-спектр, m/z : 237 [M+1-Br]⁺.

Знайдено, %: C 30.88; H 3.15; Br 33.54. C₆H₇BrN₂OS. Розраховано, %: C 30.65; H 3.00; Br 33.99.

2-(Азидометил)-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-он (IV). До 0.50 г (2.13 ммоль) імідазотіазолу (III) в 10 мл ДМФА при перемішуванні додавали 0.28 г (4.26 ммоль) азиду натрію. Реакційну суміш нагрівали впродовж 1 год при 60 °С, розчинник видаляли під вакуумом, до залишку додавали 10 мл дихлорометану та відфільтровували нерозчинний осад. Фільтрат випарювали, до залишку додавали 10 мл води, екстрагували дихлорометаном (2–10 мл) та знову випарювали. Отримували олієподібний продукт. Вихід 83 %. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.ч.: 3.62–3.71 м (2H, CH₂N₃ + 1H, NCH₂), 3.76–3.81 м (1H, NCH₂), 4.20–4.29 м (1H, CH), 4.43 с (2H, NCH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.ч.: 42.47 (CH₂N₃), 50.12 (C²), 54.12 (C³), 66.21 (C⁶), 166.86 (C⁸), 175.75 (C⁵). Мас-спектр, m/z : 198 [M+1]⁺.

Знайдено, %: C 36.78; H 3.33; N 35.30. C₆H₇-

N₅OS. Розраховано, %: C 36.54; H 3.58; N 35.51.

Циклізація 3-аліл-2-тіоксоімідазолідин-4-онів у ПФК. До суміші 12 г H₃PO₄ та 12 г P₂O₅ при перемішуванні додавали (2.0 ммоль) 3-аліл-2-тіоксоімідазолідин-4-ону (Ia–в). Реакційну суміш нагрівали впродовж 1 год при 110 °C та залишали на ніч. Реакційну суміш виливали у 50 г льоду, нейтралізували насиченим розчином карбонату калію, екстрагували дихлорометаном (2–15) мл та випарювали.

2-Метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6H)-он (Va). Вихід 93 %, т.топл. 64–66 °C. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 612, 689 (C–S), 1099, 1177 (C–N), 1456 (CH₃), 1606 (C=N), 1730 (C=O), 2933 (CH₂), 2964 (CH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.ч.: 1.56 д (3H, CH₃, *J*=4.0 Гц), 3.32–3.37 м (1H, NCH₂), 3.87–3.91 м (1H, NCH₂), 4.26–4.28 м (1H, CH), 4.40 с (2H, NCH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.ч.: 20.48 (CH₃), 46.76 (C²+C⁶), 65.60 (C³), 167.92 (C⁸), 175.74 (C⁵). Мас-спектр, *m/z*: 157 [M+1]⁺.

Знайдено, %: C 45.79; H 5.42; N 17.66. C₆H₈N₂OS. Розраховано, %: C 46.13; H 5.16; N 17.93; O 10.24; S 20.53.

Діастереомерна суміш 6-метил-2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6H)-онів (Vb). Олієподібна речовина. Вихід 74 %. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.ч.: 1.44 д (3H, CH₃, *J*=8.0 Гц), 1.55 д (3H, CH₃, *J*=8.0 Гц), 3.23–3.36 м (1H, CH₂), 3.86–3.91 м (1H, CH₂), 4.25–4.28 м (1H, CH), 4.40–4.43 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.ч.: 16.87 (CH₃), 20.91 (CH₃), 21.00 (CH₃), 47.03 (C²), 47.12 (C²), 47.38 (C³), 72.32 (C⁶), 166.82 (C⁸), 179.22 (C⁵). Мас-спектр, *m/z*: 171 [M+1]⁺.

Знайдено, %: C 49.45; H 5.87; N 16.44. C₇H₁₀N₂OS. Розраховано, %: C 49.41; H 5.88; N 16.48.

Діастереомерна суміш 6-бензил-2-метил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6H)-онів (Vc). Олієподібна речовина. Вихід 94 %. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.ч.: 1.17 д (3H, CH₃, *J*=8.0 Гц), 1.47 д (3H, CH₃, *J*=8.0 Гц), 2.96–3.08 м (3H, CH+CH₂), 3.23–3.27 м (3H, CH+CH₂), 3.57–3.62 м (1H, CH), 3.66–3.70 м (1H, CH), 3.99–4.04 м (2H, CH₂), 6.63–4.68 м (2H, CH₂), 7.17–7.23 м (10 H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-*d*₆), δ , м.ч.: 20.46 (CH₃), 20.81 (CH₃), 36.94 (CH₂ бензил), 37.09 (CH₂ бензил), 46.39 (C²), 76.49 (C³), 76.74 (C³), 77.00 (C⁶), 126.36 (C⁴ аром), 127.73 (C², C⁶ аром), 129.11 (C³, C⁵ аром), 135.51 (C¹ аром), 135.93 (C¹ аром), 166.40

(C⁸), 177.26 (C⁵). Мас-спектр, *m/z*: 247 [M+1]⁺.

Знайдено, %: C 63.75; H 5.51; N 11.14. C₁₃H₁₄N₂OS. Розраховано, %: C 63.41; H 5.69; N 11.38.

Взаємодія дигідроімідазотіазолу (Va) із вторинними амінами. До 0.30 г (1.92 ммоль) сполуки Va при перемішуванні та охолодженні до 5–10 °C додавали 1 мл вторинного аміну і залишали на 12 год. Надлишок аміну видаляли під вакуумом, залишок кристалізували із метанолу.

2-[(5-Метил-1,3-тіазолідин-2-іліден)аміно]-1-(морфолін-4-іл)етанон (VIa). Вихід 88 %, т.топл. 76–78 °C. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 607, 631 (C–S), 1033, 1109 (C–O–C), 1440 (CH₃), 1460 (CH₂), 1557 (C–N), 1613 (C=N), 1653 (C=O), 2857 (CH₂), 2923 (CH₂), 2963 (CH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.ч.: 1.35 д (3H, CH₃, *J*=8.0 Гц), 3.38 д (2H, CH₂, *J*=8.0 Гц), 3.43 с (1H, NH), 3.63 (8H, CH₂, *J*=7.8 Гц), 3.93–3.99 м (1H, CH), 4.09 с (2H, NCH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.ч.: 20.95 (CH₃), 41.93 (C⁵ тіазол), 44.33, 44.83 (C², C⁶ морф), 47.78 (NCH₂), 65.95, 66.33 (C³, C⁵ морф), 67.01 (C⁴ тіазол), 160.03 (C² пазол), 166.45 (C=O). Мас-спектр, *m/z*: 244 [M+1]⁺.

Знайдено, %: C 49.57; H 7.18; N 17.11. C₁₀H₁₇N₃O₂S. Розраховано, %: C 49.36; H 7.04; N 17.27.

2-[(5-Метил-1,3-тіазолідин-2-іліден)аміно]-1-(піперидин-4-іл)етанон (VIb). Вихід 89 %, т.топл. 93–95 °C. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 624 (C–S), 1232, 1252 (CH₂), 1443 (CH₃), 1465 (CH₂), 1598 (C=N), 1646 (C=O), 2851 (CH₂), 2927 (CH), 3250 (NH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.ч.: 1.34 д (3H, CH₃, *J*=8.2 Гц), 1.48–1.53 м (4H, 2 CH₂), 1.60–1.64 м (2H, CH₂), 3.26–3.30 м (4H, 2 CH₂), 3.53 с (1H, NH), 3.60–3.65 м (2H, CH₂), 3.92–4.01 м (1H, CH), 4.07 с (2H, NCH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.ч.: 20.97 (CH₃), 23.97 (C⁴ піпер), 25.05 (C² піпер), 25.77 (C⁶ піпер), 42.77 (NCH₂), 44.80 (C⁵ піпер), 44.91 (C³ піпер), 47.80 (C⁴ тіазол), 67.33 (C⁵ тіазол), 159.74 (C² тіазол), 165.72 (C=O). Мас-спектр, *m/z*: 242 [M+1]⁺.

Знайдено, %: C 54.49; H 8.06; N 17.57. C₁₁H₁₉N₃OS. Розраховано, %: C 54.74; H 7.93; N 17.41.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2,3-ДИГИДРОИМИДАЗО[2,1-*b*][1,3]ТИАЗОЛА ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ 3-АЛЛИЛ-2-ТИОКСОИМИДАЗОЛИДИН-4-ОНОВ

Л.М.Салисва^{1*}, Н.Ю.Сливка¹, Р.І.Васькевич², М.В.Вовк²

¹ *Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки, просп. Воли, 13, Луцк, 43025, Украина*

² *Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина*

* e-mail: lesya_nykytyuk@ukr.net

Электрофильной циклизацией 3-аллил-2-тиоксо-имидазолидин-4-онов под действием брома или полифосфорной кислоты синтезированы новые 2,3-дигидроимидазо[2,1-*b*][1,3]тиазолы. Показано, что взаимодействие 2-метил-2,3-дигидроимидазо[2,3-*b*][1,3]тиазол-5(6H)-она с вторичными аминами приводит к раскрытию имидазольного цикла и образованию производных 2-илиденамино-1,3-тиазолидина.

Ключевые слова: 3-аллилтиогидантоины, имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазолы, 1,3-тиазолидины, электрофильная циклизация.

SYNTHESIS OF 2,3-DIHYDROIMIDAZO-[2, 1-*b*][1,3]THIAZOLE DERIVATIVES BY ELECTROPHILIC CYCLIZATION OF 3-ALLYL- 2-THIOXOIMIDAZOLIDIN-4-ONES

L.M.Saliyeva¹*, N.Yu.Slyvka¹, R.I.Vas'kevych², M.V.Vovk²

¹ *Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Volia Avenue, Lutsk, 43025, Ukraine*

² *Institute of Organic Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanska Str., Kyiv, 02660, Ukraine*

* e-mail: lesya_nykytyuk@ukr.net

Electrophilic cyclization of 3-allyl-2-thioxoimidazolidine-4-ones by the action of bromine or polyphosphoric acid new 2,3-dihydro-imidazo [2,1-*b*][1,3] thiazoles have been synthesized. Interaction of 2-methyl-2,3-dihydro-imidazo [2,3-*b*][1,3]thiazol-5-one with the secondary amines leads to disclose the imidazole ring and the formation of 2-ylidenamino-thiazolidine-1,3 derivatives.

Key words: 3-allylthiohydantoin, imidazo[2,1-*b*][1,3]thiazoles, 1,3-thiazolidines, electrophilic cyclization.

ЛІТЕРАТУРА

- Dang P., Madan A.K. Structure-activity study on anticonvulsant (thio)hydantoin using molecular connectivity indices // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* -1994. -**34**. -P. 1162–1166.
- Lindel T., Hoffmann H. Synthesis of Dispacamide from the Marine Sponge *Agelas dispar* // *Tetrahedron Lett.* -1997. -**38**. -P. 8935–8938.
- Yadav L.D.S., Shukla S. Synthesis of New Peptidyl Imidazodithi(and -thiadi)azoles as Potential Fungicides // *J. Agric. Food. Chem.* -1995. -**43**. -P. 2526–2529.
- Colacino E., Lamaty F., Martinez J., Parrot I. Microwave-assisted solid-phase synthesis of hydantoin derivatives // *Tetrahedron Lett.* -2007. -**48**. -P. 5317–5320.
- Dressman B.A., Spangle L.A., Kaldor S.W. Solid Phase Synthesis of Hydantoins Using a Carbamate Linker and a Novel Cyclization / Cleavage Step // *Ibid.* -1996. -**37**. -P. 937–940.
- Tran C., Ouk S., Clegg N.J. et al. Development of a second-generation antiandrogen for treatment of advanced prostate cancer // *Science*. -2009. -**324**. -P. 787–790.
- Taplin M.E., Balk S.P. Androgen receptor: a key molecule in the progression of prostate cancer to hormone independence // *J. Cell. Biochem.* -2004. -**91**. -P. 483–490.
- Harrison C. Neuromuscular disorders: Troponin activator improves muscle function // *Nat. Rev. Drug Discovery*. -2012. -**11**. -P. 272–273.
- Shen H.C., Balk S.P. Development of androgen receptor antagonists with promising activity in castration-resistant prostate cancer // *Cancer Cell*. -2009. -**13**. -P. 461–463.
- Khan A., Nicolson G., Greenman J. et al. Binding Optimization through Coordination Chemistry: CXCR4 Chemokine Receptor Antagonists from Ultrarigid Metal Complexes // *J. Amer. Chem. Soc.* -2009. -**131**. -P. 316–317.
- Valks G.C., McRobbe G., Lewis E.A. et al. Configurationally Restricted Bismacrocyclic CXCR4 Receptor Antagonists // *J. Med. Chem.* -2006. -**49**. -P. 6162–6165.
- Khan A., Silversides J.D., Madden L. et al. Fluorescent CXCR4 chemokine receptor antagonists: metal activated binding // *Chem. Commun.* -2007. -**27**, № 4. -P. 416–418.
- Marguez V.F., Twanmoch J. M., Wood H.J. K. et al. Intramolecular Cyclizations Leading to N-Bridgehead Bicyclics. 5,5-Diphenylhydantoin Derivatives // *J. Org. Chem.* -1972. -**37**. -P. 2558–2561.
- Okada K., Kelley J.A., Driscoll J.S. Intramolecular Cyclizations Leading to Bridgehead Bicyclics 2. 5,5-Dialkylhydantoin Derivatives // *J. Het. Chem.* -1977. -**14**. -P. 511–514.
- Kiec-Kononowicz K., Zejc A., Mikolajczyk M. et al. Reaction of 5,5-Diphenyl-2-thiohydantoin with 1,3-Dibromopropane. Crystal and molecular structure of 2,3,4,5-Tetrahydro-6,6-diphenylimidazo[2,1-*b*]thiazine-7(6H)-one // *Tetrahedron*. -1986. -**36**. -P. 1079–1087.
- Rangarajan M., Darbre A. Studies on sequencing of peptides from the carboxyl terminus by using the thiocyanate method // *Biochem. J.* -1976. -**157**. -P. 307–314.

17. Kiec-Kononowicz K., Korolak-Wojciechowska J., Robak J. Fused 2-Thiohydantoin Derivatives: Evaluation as Potential Antioxidants // *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* -1997. -330. -P. 85–90.
18. Dangi R.R., Hussain N., Talesara G.L. Synthesis characterization and biological evaluation of some alkoxyphthalimide derivatives of 3-(4-substituted phenyl)-6,6-diphenyl-3,3a-dihydro-2H-imidazo[2,1-*b*]pyrazolo[3,4-*d*][1,3]thiazol-7(6H)-one // *Med. Chem. Res.* -2011. -20. -P. 1490–1498.
19. Magd El-Din A.A., Elsharabasy S.A., Hassan A.Y. Reactions of 5-Arylidene-2-thiohydantoin with Halogenated Compounds and Anthranilic Acid // *Phosphorus, Sulfur, Silicon* . -2006. -181, № 1. -P. 53–67.
20. Khodair A.I., Gesson J-P., El-Ashry E-S.H. Synthesis of 15H-isoquino[2',3':3,4]imidazo[2,1-*B*]quinazoline-7,13,15-triones and 14H-isoquino[2',3':3,4]-imidazo[2,1-*B*]benzo[*G*]quinazoline-8,14,16-trione as new polycyclic fused-ring systems // *Ibid.* -2004. -179, № 12. -P. 2653–2665.
21. Elgemeie G.H., Elghandour A.H., Ali H.H., Hussein A.M. Novel 2-Thioxohydantoin ketene dithioacetals: versatile intermediates for synthesis of methylsulfonylimidazo[4,5-*c*]pyrazoles and methylsulfonylpyrrolo[1,2-*c*]imidazoles // *Synt. Commun.* -2002. -32, № 14. -P. 2245–2253.
22. Геваза Ю.И., Станинец В.И., Зефирова Н.С. Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов. -Киев: Наук. думка, 1990.
23. Делеган Е.Г., Смолянка И.В., Мелика Ю.В. Бромциклизация некоторых замещенных 3-аллил-2-тиогидантоина // *Химия гетероцикл. соединений*. -1974. -№ 11. -С. 1572–1573.
24. Kolb H.C., Sharples K.B. The growing impact of click chemistry on drug discovery // *Drug Discov. Today*. -2003. -8. -P. 1128–1137.
25. Yan L., Yong D., Yu-Fen Z. Application of Azoles Synthesis in Bioconjugate Chemistry // *Chin. J. Org. Chem.* -2006. -26. -P. 1640–1646.
26. Meldal M., Tomoe C.W. Cu-Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition // *Chem. Rev.* -2008. -108. -P. 2952–3015.
27. Васильевич Р.И., Васильевич А.И., Данилюк И.Ю., Вовк М.В. Электрофильная внутримолекулярная циклизация функциональных производных непредельных соединений V. Циклизация анилидов стирилуксусных кислот в полифосфорной кислоте // *Журн. орган. химии*. -2013. -49. -С. 1192–1198.
28. Дяченко И.В., Васильевич Р.И., Вовк М.В. Конденсированные пиридиновые системы XIII. Синтез и некоторые превращения 1,3-тиазоло(тиазино)аннелированных пиридо[3,4-*d*]пиридинов // Там же. -2014. -50. -С. 270–277.

REFERENCES

1. Dang P., Madan A.K. Structure-activity study on anticonvulsant (thio)hydantoin using molecular connectivity indices. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1994. 34: 1162.
2. Lindel T., Hoffmann H. Synthesis of Dispacamide from the Marine Sponge *Agelas dispar*. *Tetrahedron Lett.* 1997. 38: 8935.
3. Yadav L.D.S., Shukla S. Synthesis of New Peptidyl Imidazodithi(and -thiadiazoles as Potential Fungicides. *J. Agric. Food. Chem.* 1995. 43: 2526.
4. Colacino E., Lamaty F., Martinez J., Parrot I. Microwave-assisted solid-phase synthesis of hydantoin derivatives. *Tetrahedron Lett.* 2007. 48: 5317.
5. Dressman B.A., Spangle L.A., Kaldor S.W. Solid Phase Synthesis of Hydantoins Using a Carbamate Linker and a Novel Cyclization / Cleavage Step. *Tetrahedron Lett.* 1996. 37: 937.
6. Tran C., Ouk S., Clegg N.J., Watson P.A., Arora V., Wongvipat J., Smith-Jones P.M., Yoo D., Kwon A., Wasielewska T., Welsbie D., Chen C.D., Higano C.S., Beer T.M., Hung D.T., Scher H.I., Jung M.E., Sawyers C.L. Development of a second-generation antiandrogen for treatment of advanced prostate cancer. *Science*. 2009. 324: 787.
7. Taplin M.E., Balk S.P. Androgen receptor: a key molecule in the progression of prostate cancer to hormone independence. *J. Cell. Biochem.* 2004. 91: 483.
8. Harrison C. Neuromuscular disorders: Troponin activator improves muscle function. *Nat. Rev. Drug Discovery*. 2012. 11: 272.
9. Shen H.C., Balk S.P. Development of androgen receptor antagonists with promising activity in castration-resistant prostate cancer. *Cancer Cell*. 2009. 13: 461.
10. Khan A., Nicolson G., Greenman J., Madden L., McRobbie G., Pannecouque C., De Clercq E., Ullom R., Maples D.L., Maples R.D., Silverside J.D., Hubin T.L., Archibald S.J. Binding Optimization through Coordination Chemistry: CXCR4 Chemokine Receptor Antagonists from Ultrarigid Metal Complexes. *J. Amer. Chem. Soc.* 2009. 131: 316.
11. Valks G.C., McRobbie G., Lewis E.A., Hubin T.J., Hunter T.M., Sadler P.J., Pannecouque C., De Clercq E., Archibald S.J. Configurationally Restricted Bismacrocyclic CXCR4 Receptor Antagonists. *J. Med. Chem.* 2006. 49: 6162.
12. Khan A., Silversides J.D., Madden L., Greenman J., Archibald S.J. Fluorescent CXCR4 chemokine receptor antagonists: metal activated binding. *Chem. Commun.* 2007. 27: 416.
13. Marguez V.F., Twanmoch J. M., Wood H.J.K., Driscoll J.S. Intramolecular Cyclizations Leading to N-Bridgehead Bicyclics. 5,5-Diphenylhydantoin Derivatives. *J. Org. Chem.* 1972. 37: 2558.

14. Okada K., Kelley J.A., Driscoll J.S. Intramolecular Cyclizations Leading to Bridgehead Bicyclics 2. 5,5-Dialkylhydantoin Derivatives. *J. Het. Chem.* 1977. 14: 511.
15. Kiec-Kononowicz K., Zejc A., Mikolajczyk M., Zatoński A., Karolak-Wojciechowska J., Wechorek M.V. Reaction of 5,5-Diphenyl-2-thiohydantoin with 1,3-Dibromopropane. Crystal and molecular structure of 2,3,4,5-Tetrahydro-6,6-diphenylimidazo[2,1-*b*]-thiazine-7(6H)-one. *Tetrahedron*. 1986. 36: 1079.
16. Rangarajan M., Darbre A. Studies on sequencing of peptides from the carboxyl terminus by using the thiocyanate method. *Biochem. Journ.* 1976. 157: 307.
17. Kiec-Kononowicz K., Korolak-Wojciechowska J., Robak J. Fused 2-Thiohydantoin Derivatives: Evaluation as Potential Antioxidants. *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* 1997. 330: 85.
18. Dangi R.R., Hussain N., Talesara G.L. Synthesis characterization and biological evaluation of some alkoxyphthalimide derivatives of 3-(4-substituted phenyl)-6,6-diphenyl-3,3a-dihydro-2H-imidazo[2,1-*b*]pyrazolo[3,4-*d*][1,3]thiazol-7(6H)-one. *Med. Chem. Res.* 2011. 20: 1490.
19. Magd El-Din A.A., Elsharabasy S.A., Hassan A.Y. Reactions of 5-Arylidene-2-thiohydantoin with Halogenated Compounds and Anthranilic Acid. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*. 2006. 181 (1): 53.
20. Khodair A.I., Gesson J-P., El-Ashry E-S.H. Synthesis of 15H-isoquino[2',3':3,4]imidazo[2,1-*B*]quinazoline-7,13,15-triones and 14H-isoquino[2',3':3,4]imidazo[2,1-*B*]benzo[*G*]quinazoline-8,14,16-trione as new polycyclic fused-ring systems. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*. 2004. 179 (12):2653.
21. Elgemeie G.H., Elghandour A.H., Ali H.H., Hussein A.M. Novel 2-Thioxohydantoin ketene dithioacetals: versatile intermediates for synthesis of methylsulfanylimidazo[4,5-*c*]pyrazoles and methylsulfanylpyrrolo[1,2-*c*]imidazoles. *Synt. Commun.* 2002. 32 (14): 2245.
22. Gevaza Yu.I., Staninets V.I., Zefirov N.S. *Electrophilic intramolecular cyclization of olefins*. (Kyiv: Naukova Dumka, 1990). [in Russian].
23. Deegan E.G., Smolanka I.V., Melyka Yu.V. Bromocyclization of certain substituted 3-allyl-2-thiohydantoin. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*. 1974. 11: 1572.
24. Kolb H.C., Sharples K.B. The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discov. Today*. 2003. 8: 1128.
25. Yan L., Yong D., Yu-Fen Z. Application of Azoles Synthesis in Bioconjugate Chemistry. *Chin. J. Org. Chem.* 2006. 26: 1640.
26. Meldal M., Tomoe C.W. Cu-Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition. *Chem. Rev.* 2008. 108: 2952.
27. Vas'kevich R.I., Vas'kevich A.I., Daniluk I.Yu., Vovk M.V. Electrophilic Intramolecular Cyclization of Functional Derivatives of Unsaturated Compounds: V. Cyclization of Anilides of Styrylacetic Acids in Polyphosphoric Acid. *Russ. Journal of Organic Chemistry*. 2013. 49: 1192.
28. Dyachenko I.V., Vas'kevich R.I., Vovk M.V. Fused Pyrimidine Systems: XIII. Synthesis and Some Transformations of 1,3-Thiazolo(thiazino)-fused Pyrido[3,4-*d*]pyrimidines. *Russ. Journal of Organic Chemistry*. 2014. 50: 270.

Надійшла 28.03.2016

Л.Н.Ященко, Т.Т.Алексеева, Т.В.Щебриенко*

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВПС НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА, ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИТИТАНОКСИДА, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,**Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина** e-mail: maras8@ukr.net

С помощью термогравиметрического анализа изучены термические свойства синтезированных органо-неорганических ВПС (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом. На базе изопропоксида титана ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) получены два ряда гелей полититаноксида $(-\text{TiO}_2-)_n$ реакцией гидролиз—конденсация в среде полиоксипропиленгликоля и 2-гидроксиэтилметакрилата. Показано, что введение Ti-компонента в ВПС существенно повышает термическую стабильность гибридных ОН ВПС относительно исходных систем. Сопоставление данных ТГА ОН ВПС, синтезированных разными способами, показывает, что более стойкими к термоокислительной деструкции во всем температурном интервале являются ОН ВПС с максимальным содержанием полититаноксида, полученного в среде 2-гидроксиэтилметакрилата.

Ключевые слова: взаимопроникающие полимерные сетки, полиуретан, полигидроксиэтилметакрилат, полититаноксид, термическая стабильность.

ВВЕДЕНИЕ. Гибридные органо-неорганические материалы, содержащие титан, в последние годы привлекают внимание исследователей благодаря уникальным механическим, термическим, оптическим, сенсорным и фотокаталитическим свойствам [1, 2]. Наиболее перспективным методом для синтеза органо-неорганических материалов с нанодисперсной неорганической фазой на молекулярном уровне является золь-гель технология (гидролиз многофункциональных алкоксидов титана) [3, 4]. В работе [5] были синтезированы органо-неорганические композиты, содержащие полиметилметакрилат (ПММА) как органический компонент, а в качестве неорганического компонента использовали TiO_2 , полученный золь-гель методом, который химически связан с ПММА за счет привитого агента — 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Материалы обладали значительной термической стабильностью и высоким показателем преломления относительно исходного сополимера.

Вызывают интерес исследования ГЭМА-модифицированных Ti-кластеров, инкорпори-

рованных в две различные полимерные матрицы: диметакрилатную, образующую частично гетерогенную сетку с высокой плотностью сшивки и полиГЭМА, формирующую несшитую матрицу диметакрилат — ГЭМА [6]. В этой работе показано, что термомеханические свойства и термическая стабильность гибридов зависят от содержания титана. Так, введение даже незначительного его количества (2.5 % мас.) приводит к значительному повышению прочности и термической стабильности (увеличение температуры разложения на 70 °С) композитов. Оптически прозрачные гибридные органо-неорганические нанокомпозиты на основе полититаноксидного геля и полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) с различным содержанием компонентов изучены авторами работы [7]. Гель полититаноксида был получен золь-гель методом в среде ГЭМА. Гибридные материалы проявляли термическую стабильность и высокую оптическую прозрачность, которые повышались с увеличением содержания Ti-компонента.

Установлено, что введение Ti-компонента

в полиуретановую матрицу также повышает термические, механические и оптические свойства органо-неорганических композитов [8–10]. В работе [8] изучены гибридные оптические материалы на основе TiO_2 , полученного золь–гель методом, привитого к полимерной цепи полииуретана (ПТУ). Проведенные ИК- и ДСК-исследования указали на образование ковалентных связей между полтитаноксидом и полимерной цепью, при этом можно ввести до 80 % мас. бутаоксида титана. С увеличением содержания Ti -компонента в ПТУ-матрице значительно повышается термическая устойчивость в области температур 300–550 °С, что отражается и на коксовом остатке при 750 °С. Полученные гибридные материалы обладают высокими значениями показателя преломления ($n_d = 1.658–1.878$).

Авторы работы [9] установили, что TiO_2 -частицы, полученные золь–гель методом, также можно инкорпорировать в полиуретановую матрицу при использовании совмещающего агента (3-глицидилоксипропил триметоксисилан), который улучшает совместимость между органической и неорганической фазами. Синтезированные гибридные композиты продемонстрировали высокие значения термических и механических характеристик относительно исходного полиуретана. Изучены наногибридные мембраны, которые были синтезированы на основе термочувствительного полиуретана и нано- TiO_2 -частиц, полученных золь–гель методом [10]. ИК-исследования показали, что высокоактивные нано- TiO_2 -частицы или Ti-OH -группы, образованные в результате гидролиза тетрабутил титана, реагируют с активными группами полиуретана, образуя три химические связи — Ti-S , Ti-O-S и Ti-O-Ti , вклад которых отражается на термических и механических свойствах полимерных мембран.

В данной работе представляло целесообразным изучить термические свойства синтезированных органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полтитаноксида, полученного золь–гель методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. На основе изопропоксида титана ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) были получены два ряда гелей полтитаноксида ($-\text{TiO}_2-$)_n

реакцией гидролиз–конденсация в среде полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) (ММ 1000) и в среде 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Соотношение $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{H}_2\text{O}$ составляло 1:1 и 1:2 моль, содержание $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ПОПГ — 10.0 % мас., а в ГЭМА — 18.2 и 26.5 % мас. Гели полтитаноксида, полученные в среде ПОПГ, вакуумировали при 85 °С и остаточном давлении 2 мм рт.ст., а гели, сформированные в среде ГЭМА, вакуумировали с подсосом (10–20 мм рт.ст.) и температуре 40 °С для удаления побочных продуктов реакций гидролиза — поликонденсации (воды и изопропилового спирта). В результате были получены стабильные прозрачные гели.

На основе геля полтитаноксида, образованного в среде ПОПГ, и толуиленидиизоцианата (ТДИ) получали титансодержащую уретановую составляющую ВПС. Для формирования ОН ВПС к титансодержащей уретановой составляющей добавляли триметилпропан (ТМП) в качестве сшивающего агента и 2-гидроксиэтилметакрилат с предварительно растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации 2,2-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) с концентрацией 0,025 моль/л. После 5 мин перемешивания реакционную смесь заливали между стекол в герметические формы с последующей полимеризацией при температуре 60 (20 ч) и 100 °С (2.5 ч). Соотношения компонентов ПУ/ПГЭМА в исходных ВПС и ОН ВПС были 70/30 и 50/50 % мас. (в таблице — образцы ОНВ₁).

Из геля полтитаноксида, полученного в среде ГЭМА, формировали второй ряд ОНВПС. К титансодержащему ГЭМА с инициатором АИБН ($[\text{I}] = 0.025$ моль/л) добавляли предварительно синтезированный уретановый преполномер, который получали при взаимодействии ПОПГ (ММ=1000) с ТДИ, а в качестве сшивающего агента использовали ТМП. Реакционную смесь заливали между стекол в герметические формы с последующей полимеризацией при температуре 60 (20 ч) и 100 °С (2.5 ч). Соотношения компонентов ПУ/ПГЭМА в ОН ВПС составляли 50/50 и 30/70 % мас. (в таблице — образцы ОНВ₂). Пленки исходных ВПС и ОН ВПС вакуумировали до постоянной массы. Термо-

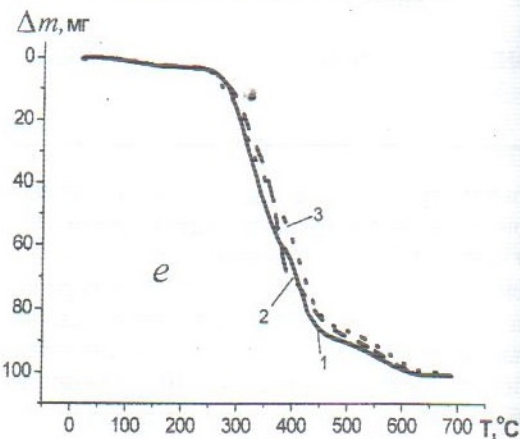
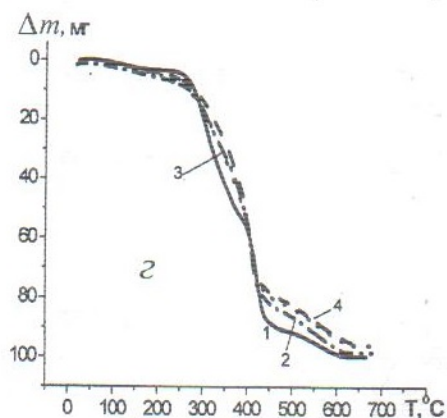
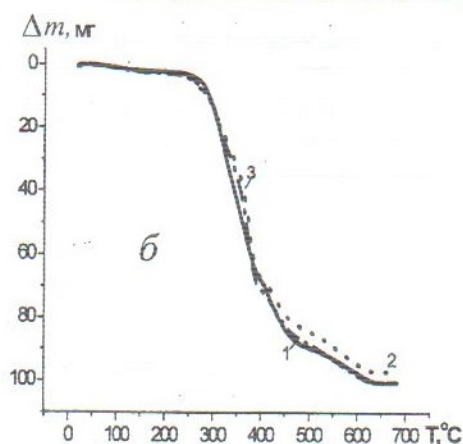
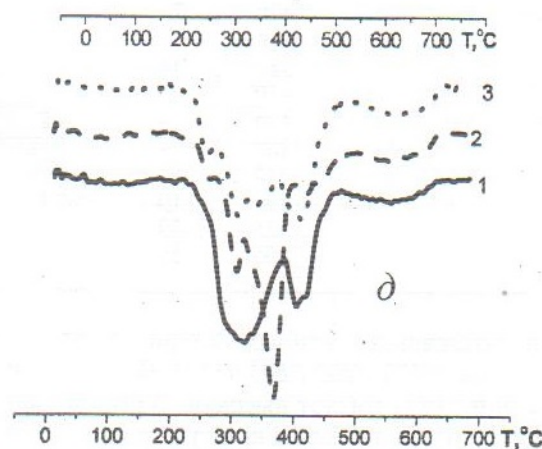
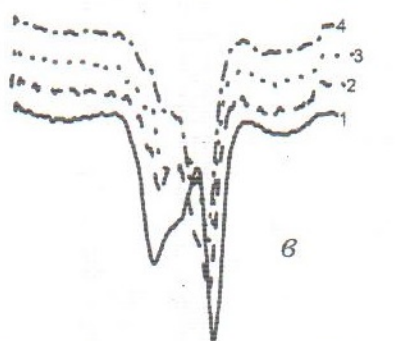
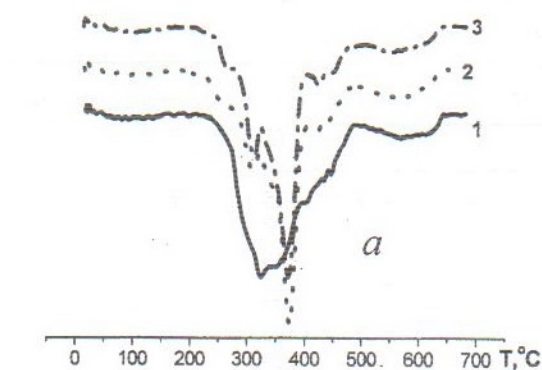
Данные термогравиметрического анализа ВПС и ОН ВПС

Обра- зец	Ti(OPr ⁱ) ₄ в ПОПГ (ГЭМА), % мас.	Ti(OPr ⁱ) ₄ /H ₂ O	ПУ/ПГЭМА/ (-TiO ₂ -) _n , % мас.	T, °C при потере массы			T _{max} , °C	Потеря массы, %	Коксовый остаток, %
				5 %	50 %	80 %			
ВПС-1	—	—	70/30/0	270	360	437	325 350 410	28 44 78	2.5
ОНВ ₁ -1	10.0	1:1	69.08/29.58/1.34	254	375	455	310 375 425	18 53 71	6.3
ОНВ ₁ -2	10.0	1:2	69.08/29.58/1.34	260	368	440	315 370 425	21 54 76	2.8
ВПС-2	—	—	50/50/0	259	355	427	325 410 425	32 41 79	1.1
ОНВ ₁ -3	5.0	1:1	49.80/49.80/0.40	260	368	439	315 375 430	20 54 77	1.8
ОНВ ₂ -1	(3.4)	1:1	49.80/49.80/0.40	253	380	444	320 350 420	25 38 68	3.2
ВПС-3	—	—	30/70/0	254	372	429	300 350 420	20 43 74	1.2
ОНВ ₂ -2	(18.2)	1:1	29.05/67.73/3.22	170	390	439	310 380 410	20 44 65	3.2
ОНВ ₂ -3	(26.5)	1:1	28.62/66.77/4.65	199	389	455	320 360 410	23 34 65	6.5
ОНВ ₂ -4	(26.5)	1:2	28.62/66.77/4.65	215	395	468	320 375 405	19 39 59	7.2

гравиметрический анализ проводили с использованием дериватографа Derivatograph Q-1500 D system F.Paulik-J.Paulik-L.Erdey в интервале температур от 20 до 800 °C в атмосфере воздуха при одновременном удалении газоподобных продуктов деструкции. Скорость повышения температуры составляла 10 град/мин, масса образцов — 100 мг, образцы предварительно измельчали в условиях, которые ограничивают механическую деструкцию. Температурные интервалы стадий разложения оценивали из дифференциальных кривых потери массы (ДТГ), учитывая тот факт, что площадь пика кривой ДТГ пропорциональна потере массы на соответствующей стадии (ТГ), а степень разделения стадий на кривых ДТГ существенно превышает возможно-

сти интегральных кривых потери массы (ТГ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Поскольку частицы TiO₂ имеют высокую термостабильность, они выступают в качестве теплового барьера для летучих продуктов и кислорода воздуха, приводя к повышению термостойкости ОН ВПС. Поэтому представляло интерес исследовать влияние способа формирования Ti-содержащей составляющей на термические свойства органо-неорганических ВПС. В результате термогравиметрического анализа термоокислительной деструкции исходных ВПС и ОН ВПС, полученных на основе полититаноксида, образованного в среде ПОПГ (рисунки а, б), установлено, что исследованные полимерные системы характеризуются тремя температурными



Кривые ДТТ (а, в, д) и ТГ (б, з, е) термоокислительной деструкции образцов ВПС и ОН ВПС: 1 — ВПС-1, 2 — ОНВ₁-1, 3 — ОНВ₁-2 (а, б); 1 — ВПС-3, 2 — ОНВ₂-2, 3 — ОНВ₂-3, 4 — ОНВ₂-4 (в, з); 1 — ВПС-2, 2 — ОНВ₁-3, 3 — ОНВ₂-1. Составы образцов приведены в таблице.

областями потери массы. Сопоставление исходной температуры разложения, которая определяется при 5 %-й потере массы образцов ВПС и ОН ВПС, показывает, что для ВПС в области температур 200—265 °C стадия разложения от-

сутствует, а потеря массы в титансодержащих ВПС (образцы ОНВ₁-1 и ОНВ₁-2) в этой области связана с удалением летучих низкомолекулярных соединений, образовавшихся при зольгель-процессе (таблица). Это согласуется с результатами, представленными в работе [11]. Экспериментальные данные свидетельствуют, что вве-

дение полититаноксида в состав ВПС, полученного при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ (рисунок, а, кривая 2), повышает температуру разложения при 50 %-й потере массы на 15 °С, а при 80 %-й — на 18 °С относительно исходной ВПС-1. Полититаноксид, полученный при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ (кривая 3), в меньшей степени отражается на стойкости к термоокислительной деструкции данных систем (таблица). Это, по-видимому, связано со структурными особенностями образованного полититаноксида. Установлено [12], что при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 \leq 1$ полититаноксид имеет линейную структуру, а при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 \geq 1$ образуются разветвленные структуры.

Для образцов исходной ВПС-1, ОНВ₁-1 и ОНВ₁-2 наблюдаются три стадии разложения в области температур 300—430 °С с максимальной скоростью разложения при температурах 325, 310 и 315, 350, 375 и 370, 410 и 425 °С соответственно (рисунок, а, таблица). Эти стадии проявляются и для всех образцов ОН ВПС, независимо от способа их формирования. Степень разделения стадий разложения для ОН ВПС относительно исходной ВПС изменяется с введением $(-\text{TiO}_2)_n$ -фрагментов, что, возможно, связано с прививкой $(-\text{TiO}_2)_n$ к ПОПГ в ходе золь-гель процесса, а в дальнейшем — со встраиванием в полиуретановую матрицу, что подтверждается ранее проведенными ИК-исследованиями [13]. Минимальная потеря массы при всех T_{max} и наибольший коксовый остаток наблюдается для образца ОНВ₁-1, полученного при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ (рисунок, б, таблица). Возможно, при этом мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{H}_2\text{O}$ образующийся полититаноксид имеет линейную структуру и в большей степени привит к ПОПГ, равномерно распределяясь в ПУ-матрице. В результате титаноксидные частицы стабилизируют полимерную матрицу и оказывают более эффективную антиоксидантную защиту ее, на что указывает повышенное содержание коксового остатка более чем в 2 раза относительно образца ОНВ₁-2 [5].

Рассмотрим влияние полититаноксида, образованного в среде ГЭМА, на стойкость к термоокислительной деструкции при формирова-

нии ОН ВПС. В рассматриваемом ряду соотношения компонентов ПУ/ПГЭМА в ОН ВПС составляли 30/70 % мас. (образцы ОНВ₂-2—ОНВ₂-4, таблица). Результаты термогравиметрических исследований образцов данного ряда показывают наличие нескольких стадий разложения на кривых ДТГ. Кривые ДТГ деструкции ОН ВПС характеризуются тремя максимумами в области температур 310—320, 355—380 и 405—410 °С (рисунок, в). Минимальная потеря массы при всех T_{max} наблюдается для образца ОНВ₂-4 с содержанием 4.65 % $(-\text{TiO}_2)_n$, полученного при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{H}_2\text{O} = 1:2$, в отличие от первого ряда (рисунок, г, кривая 4). Данный образец ОН ВПС проявляет большую стойкость к термоокислительной деструкции, на что указывает повышение температуры разложения при 50 %-й потере массы на 23 °С, а при 80 %-й потере массы — на 39 °С относительно исходной ВПС-3. Значения коксового остатка в ОН ВПС этого ряда превышают рассчитанное содержание TiO_2 в образцах в 1.3—1.6 раза в зависимости от содержания титанового компонента.

При образовании полититаноксида в среде ГЭМА также происходит частичная прививка $(-\text{TiO}_2)_n$ к полимерным цепям полигидроксизетилметакрилата (ПГЭМА). При мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ наиболее вероятно образование разветвленной структуры полититаноксида, что повышает плотность полученной полимерной системы (плотность ОНВ₂-2 и ОНВ₂-3 равна 1.2492 и 1.2570 г/см³ соответственно). Это приводит к замедлению процесса термоокислительной деструкции за счет ухудшения диффузии кислорода в полимерную матрицу и удаления продуктов разложения. Полититаноксид обладает более эффективной термостабильностью.

Возможно, это обусловлено тем, что в присутствии Ti-содержащих центров происходит менее интенсивная деструкция органических составляющих, а стадия в области температур 370—380 °С обусловлена разрывом связей между фрагментами $(-\text{TiO}_2)_n$ и органическим полимерным связующим. Данное предположение подтверждается исследованиями термической устойчивости гибридных материалов на

основе ГЭМА и титановых оксо-алкоко-клатеров, в которых установлено, что Ti-кластеры ограничивают движение полимерных сегментов матрицы и взаимодействие функциональных групп со свободными радикалами, тем самым ингибируя деполимеризацию полимерной матрицы [5].

Представляя интерес изучить термостойкость ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА 50/50 % мас. с одинаковым содержанием $(-\text{TiO}_2-)_n$ и мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^1)_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1:1$, отличающихся только способом формирования Ti-содержащей компоненты (образцы ОНВ₁-3 и ОНВ₂-1, таблица, рисунок, д, е). Анализ полученных результатов показывает, что при введении полититаноксида в состав ВПС вторым способом наблюдается повышение температуры разложения при 50 % потери массы на 25 °С, а при 80 % — на 17 °С относительно исходной ВПС-2 (рисунок, е). Значения коксового остатка в обоих типах ОН ВПС превышают рассчитанное содержание TiO_2 в данных образцах, однако для образца ОНВ₂-1 это значение выше в 1.8 раза относительно образца ОНВ₁-3, полученного первым способом. Кривые ДТГ деструкции образцов ОНВ₁-3 и ОНВ₂-1 характеризуются тремя максимумами при температурах 315 и 320, 375 и 350, 430 и 420 °С соответственно. При этом для образца ОНВ₂-1 наблюдается заметное снижение интенсивности максимума разложения в области 340—380 °С. Такое поведение, вероятно, связано с тем, что в присутствии Ti-содержащих центров происходит менее интенсивная деструкция органических составляющих при 310—320 °С относительно исходной ВПС-2, а стадия в области температур 340—380 °С обусловлена разрывом связей между фрагментами $(-\text{TiO}_2-)$ и органическим полимерным связующим. Эта стадия разложения в образце ОНВ₂-1 наступает раньше, но по интенсивности значительно ниже, что указывает на значительную термоокислительную устойчивость. Скорее всего, при образовании полититаноксида в среде ГЭМА степень прививок $(-\text{TiO}_2-)_n$ к полимерной цепи ПГЭМА выше, чем в случае с ПОПГ, что повышает плотность полученных ОН ВПС и, соответственно, устойчивость к термоокислительной деструкции.

Подобный эффект наблюдается для рассмотренных составов ОН ВПС, независимо от способа формирования Ti-содержащей составляющей, то есть при введении $(-\text{TiO}_2-)_n$ в полимерную матрицу повышается стойкость к термоокислительной деструкции относительно исходных ВПС (таблица).

Независимо от способа формирования ОН ВПС значения коксового остатка во всех образцах превышают рассчитанное содержание $(-\text{TiO}_2-)$ в 1.3—2.5 раза в зависимости от содержания полититаноксида. В области температур выше 600 °С коксовый остаток связан главным образом с оксидами металлов или остатками карбонизированных органических фрагментов. Поэтому наблюдаемый эффект, по аналогии с [16], вероятно, связан с удерживанием атома кислорода вблизи титана благодаря образованию прочных координационных связей и/или частичным подавлением окисления углеродного скелета органического компонента в присутствии Ti-компонента.

Проведенные ТГА-исследования показали, что как исходные ВПС, так и ОН ВПС устойчивы к термоокислительной деструкции до 200 °С. Потеря массы в интервале температур 280—320 °С может быть связана как с термодеструкцией полимерной цепи, так и с началом окислительных процессов [5]. Стадия с максимальной скоростью разложения при 340—400 °С (деполимеризация) соответствует дальнейшему окислительному разложению и сопровождается интенсивным выделением тепла. В этом интервале температур также может происходить разрыв связей между $(-\text{TiO}_2-)$ и органической полимерной матрицей. При 400—600 °С происходит дальнейшее разрушение углеродного скелета с выделением большого количества тепла. Полученные результаты свидетельствуют о том, что термоустойчивость ОН ВПС зависит от соотношения составляющих ВПС, способа получения Ti-компонента и количества полититаноксида в составе ВПС.

ВЫВОДЫ. При исследовании органо-неорганических ВПС термогравиметрическим методом показано, что введение Ti-компонента, полученного золь-гель методом, в ВПС на основе сетчатого полиуретана и полигидроксиэтил-

метакрилата суттєво збільшує термічну стабільність гібридних ОН ВПС порівняно з початковими системами. При утворенні неорганічної складової в ОН ВПС збільшується стійкість до окислювальної руйнування в діапазоні 200–410 °С, яка збільшується з ростом вмісту політитаноксиду в полімерній матриці. Порівняння даних ТГА ОН ВПС, отриманих різними способами, показує, що більш стійкими до термоокислювальної руйнування в усьому температурному інтервалі є ОН ВПС складу ПУ/ПГЕМА = 30/70 % мас. з максимальним вмістом політитаноксиду, отриманого в середовищі ГЕМА. Проведені дослідження дозволяють визначити спосіб підвищення термостійкості органо-неорганічних ВПС.

ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ВПС НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ, ПОЛІГІДРОКСИЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ І ПОЛІТИТАНОКСИДУ, ОТРИМАНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Л.М. Ященко, Т.Т.Алексєєва, Т.В.Цєбрєнко*

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна,
* e-mail: maras8@ukr.net*

Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) вивчено термічні властивості синтезованих органо-неорганічних ВПС (ОН ВПС) на основі сітчастого поліуретану, полігидроксietiлметакрилату (ГЕМА) та політитаноксиду, одержаного золь-гель методом. На основі ізопропоксиду титану було отримано два ряди гелів політитаноксиду $(-\text{TiO}_2)_n$ реакцією гідролізу-конденсації в середовищі поліоксипропіленгліколю та 2-гідроксietiлметакрилату. Показано, що введення Тi-компонента в ВПС суттєво підвищує термічну стабільність гібридних ОН ВПС порівняно з початковими системами. Порівняння даних ТГА ОН ВПС, одержаних різними способами, показує, що більш стійкими до термоокислювальної руйнування у всьому температурному інтервалі є ОН ВПС з максимальним вмістом політитаноксиду, отриманого в середовищі ГЕМА.

Ключові слова: взаємопроникні полімерні сітки, поліуретан, полігидроксietiлметакрилат, політитаноксид, термічна стабільність.

THE THERMAL PROPERTIES OF ORGANIC-INORGANIC IPNS BASED ON CROSS-LINKED PO-

LYURETHANE, POLYHYDROXYETHYLMETHACRYLATE AND POLY(TITANIUM OXIDE) WAS OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD

L.N.Yashchenko, T.T.Alekseeva, T.V.Tsebrienko*

Institute of Macromolecular Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

* e-mail: maras8@ukr.net

The thermal properties of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on crosslinked polyurethane, polyhydroxyethylmethacrylate (HEMA) and poly(titanium oxide) $(-\text{TiO}_2)_n$, was obtained by the sol-gel method, have been investigated by the thermogravimetric analysis (TGA). The two rows of poly(titanium oxide) gels $(-\text{TiO}_2)_n$ on the basis of titanium isopropoxide were obtained by the reaction of hydrolysis-condensation in the medium of poly(oxypropylene)glycol and 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA). It was shown that the addition of Ti-component in the IPNs significantly increases the thermal stability of the hybrid OI IPNs relatively to the initial systems. The comparison of the TGA data for OI IPNs which were obtained in the different ways is shown, that the more resistant to thermal degradation in the all temperature range are OI IPNs with the maximum content of poly(titanium oxide) was obtained in HEMA medium.

Key words: interpenetrating polymer networks, polyurethane, polyhydroxyethylmethacrylate, poly(titanium oxide), thermal stability.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bavykin D.V., Friedrich J.M., Walsh F.C. Protonated Titanates and TiO_2 Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications // *Adv. Materials*. -2006. -18. -P. 2807–2824.
2. Chen X., Mao S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // *Chem. Rev.* -2007. -107. -P. 2891–2959.
3. Brincker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. -San Diego: Academ. Press, 1990.
4. Livage J., Henry M., Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides // *Prog. Solid state Chem.* -1988. -18. -P. 259–341.
5. Yeh J.-M., Weng C.-J., Huang K.-Y. et al. Thermal and Optical Properties of PMMA-Titania Hybrid Materials Prepared by Sol-Gel Approach with HEMA as Coupling Agent // *J. Appl. Polym. Sci.* -2004. -94. -P. 400–405.
6. Trabelsi S., Janke A., Hassler R. et al. Novel Organo-Functional Titanium-oxo-cluster-Based Hybrid Materials with Enhanced Thermomechanical and Thermal Properties // *Macromolecules*. -2005.

- 38. -P. 6068–6078.
- Salomatina E.V., Biturin N.M., Gulenova M.V., Gracheva T.A. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide) // *J. Materials. Chem. C.* -2013. -1. -P. 6375–6385.
 - Lu C., Cui Z., Guan C., Guan J., Yang B., Shen Ji. Research on Preparation, Structure and Properties of TiO_2 /Polythiourethane Hybrid Optical Films with High Refractive Index // *Macromol. Materials. Eng.* -2003. -288, № 9. -P. 717–723.
 - Wu D.M., Qiu F. X., Xu H.P., Yang D.Y. Waterborne polyurethane/inorganic hybrid composites: preparation, morphology and properties // *Plastics, Rubber and Composites.* -2011. -40, № 9. -P. 449–456.
 - Zhou H., Fan H., Chen Y., Shi H. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2008. -109. -P. 3002–3007.
 - Kameneva O., Kuznetsov A.I., Smirnova L.A. et al. New photoactive hybrid organic-inorganic materials based on titanium-oxo-PHEMA nanocomposites exhibiting mixed valence properties // *J. Materials. Chem.* -2005. -15. -P. 3380–3383.
 - Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. -М.: Мир, 1969. – С. 261.
 - Цебриенко Т.В., Алексеева Т.Т. Особенности кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом // *Полимер. журн.* -2016. -38, № 1. -С. 47–55.
 - da Silva V., dos Santos L., Subda S.M. et al. Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization // *Polym. Bull.* -2013. -70. -P. 1819–1833.
 - Altuntas Z., Akmac E.C., Kahraman M.V. et al. Preparation of photocurable silica-titania hybrid coatings by an anhydrous sol-gel process // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* -2011. -58. -P. 612–618.
 - Яценко Л.Н., Тодосийчук Т.Т., Запунная К.В. Термические свойства модифицированных эпоксиуретанов // *Полимер. журн.* -2007. -29. -№ 4. -С. 253–258.
 - of transition metal oxides. *Prog. Solid state Chem.* 1988. 18: 259.
 - Yeh J.-M., Weng C.-J., Huang K.-Y., Huang H.-Y., Yu Y.-H., Yin C.-H. Thermal and Optical Properties of PMMA-Titania Hybrid Materials Prepared by Sol-Gel Approach with HEMA as Coupling Agent. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. 94: 400.
 - Trabelsi S., Janke A., Hassler R., Zafeiropoulos N. E., Fornasieri G., Bocchini S., Rozes L., Stamm M., Gerard J.-F., Sanchez C. Novel Organo-Functional Titanium-oxo-cluster-Based Hybrid Materials with Enhanced Thermomechanical and Thermal Properties. *Macromolecules.* 2005. 38: 6068.
 - Salomatina E.V., Biturin N.M., Gulenova M.V., Gracheva T.A. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide). *J. Mater. Chem. C.* 2013. 1: 6375.
 - Lu C., Cui Z., Guan C., Guan J., Yang B., Shen Ji. Research on Preparation, Structure and Properties of TiO_2 /Polythiourethane Hybrid Optical Films with High Refractive Index. *Macromol. Mater. Eng.* 2003. 288 (9): 717.
 - Wu D.M., Qiu F. X., Xu H.P., Yang D.Y. Waterborne polyurethane/inorganic hybrid composites: preparation, morphology and properties. *Plastics, Rubber and Composites.* 2011. 40 (9): 449.
 - Zhou H., Fan H., Chen Y., Shi H. . *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. 109: 3002.
 - Kameneva O., Kuznetsov A.I., Smirnova L.A., Rozes L., Sanchez C., Alexandrov A., Biturin N., Chhor K., Kanaev A. New photoactive hybrid organic-inorganic materials based on titanium-oxo-PHEMA nanocomposites exhibiting mixed valence properties. *J. Mater. Chem.* 2005. 15: 3380.
 - Feld R., Cowe P.L. *The Organic Chemistry of Titanium*. (London: Butterworths, 1965).
 - Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T. The features of the kinetics of formation of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on crosslinked polyurethane (PU), polyhydroxyethylmethacrylate (PGEMA) and polytitaniumoxide ($-\text{TiO}_2-$)_n, obtained by sol-gel method. *Polym. J.* 2016. 38 (1): 47.
 - da Silva V., dos Santos L., Subda S. M., Ligabue R., Seferin M., Carone C.L.P., Einloft S. Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization. *Polym. Bull.* 2013. 70: 1819.
 - Altuntas Z., Akmac E.C., Kahraman M.V., Apohan N.K., Gungor A. Preparation of photocurable silica-titania hybrid coatings by an anhydrous sol-gel process. *J Sol-Gel Sci. Technol.* 2011. 58: 612.
 - Yachshenko L.N., Tодосийчук Т.Т., Запунная К.В. Thermal properties of modified epoxyurethanes. *Polym. J.* 2007. 29 (4): 253. [in Russian].

REFERENCES

Поступила 16.03.2016