

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2019

№ 16

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2019

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.
О.А. Зайцева – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенни** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Ю.П. Готфрид; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет А.И. Лелюор; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 30.12.2019 г. Формат 70x108¹/₁₆. Печ. л. . Усл. печ. л. . Тираж 50 экз. Заказ № .

Цена свободная. Дата выхода в свет 27.04.2020 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Томский государственный университет, 2019

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

O.A. Zaitceva – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyskowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Publishing House (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor Yu.P. Gotfrid; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy A.I. Leloyur; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 30.12.2019. Format 70x108¹/₁₆. Printed sheets . Conventional printed sheets . Circulation – 50 copies. Order N .

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)- 52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Бажыкова К.Б. Синтез 1-(2-этоксизтил)-4-(2-(2,2-диметил-4-гидрокси-тетрагидропиранил)этинил)-4-гидроксипиперидина и его диацетата	6
Карпова Т.В., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Композитные мезопористые материалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов	15
Паньшина С.Ю., Пономаренко О.В., Бакибаев А.А., Мальков В.С. Выделение и идентификация олигомеров в синтезе кукурбитурилов	29
Гасанова У.А. Диаграмма состояния системы $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$. Получение и некоторые свойства четверного соединения $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$	39
Мамедов Ш.Г. Квазибинарный разрез $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$	47

CONTENTS

Bazhykova K.B. Synthesis of 1-(2-Ethoxyethyl)-4-(2- (2,2-dimethyl-4-hydroxy-tetrahydropyranyl)ethynyl)-4-hydroxypiperidine and his diacetate	6
Karpova T.R., Buluchevskiy E.A., Lavrenov A.V. Mesoporous composite materials based on acid-activated montmorillonites	15
Panshina S.Yu., Ponomarenko O.V., Bakibaev A.A., Malkov V.S. Segregation and identification of oligomers in the synthesis of kukurbiturils	29
Hasanova U.A. System state diagram FeS-Pb ₆ In ₁₀ S ₂₁ . Preparation and some properties of the quaternary compound Fe ₃ Pb ₁₁ In ₂₀ S ₄₄	39
Mammadov Sh.H. Quasibinary section Ag ₂ SnS ₃ -Sb ₂ S ₃	47

УДК 547.822¹/362+615.2
DOI: 10.17223/24135542/16/1

К.Б. Бажыкова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, Алматы

Синтез 1-(2-этоксиэтил)-4-(2-(2,2-диметил-4-гидрокситетрагидропиранил)этинил)-4-гидроксипиперидина и его диацетата

Целью настоящей работы является разработка простых и доступных методов синтеза новых биологически активных соединений на основе исходного кетона 1-(2-этоксиэтил)пиперидин-4-он отечественного анальгетика просидола. В связи с этим в качестве объекта исследования выбран 1-(2-этоксиэтил)пиперидин-4-он и осуществлен новый синтез с реакцией 2,2-диметилтетрагидропиран-4-олом и получен гликоль 1-(2-этоксиэтил)-4-(2-(2,2-диметил-4-гидрокситетрагидропиранил)этинил)-4-гидроксипиперидин. Также для синтеза фармакологически активных соединений этерификацией гликоля с хлористым ацетилом получен его диацетат. С помощью методов элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C установлена структура синтезированных соединений. При изучении фармакологической активности синтезированного гликоля 1-(2-этоксиэтил)-4-(2-(2,2-диметил-4-гидрокситетрагидропиранил)этинил)-4-гидроксипиперидина, не содержащего в положении 4 пиперидинового кольца традиционных фармакофорных групп (сложноэфирной или ароматического заместителя), выявлена высокая анальгетическая активность.

Ключевые слова: пиперидин, просидол, тетрагидропиранол, гликоль, диацетат, анальгетическая активность.

Введение

Для современной медицины одной из актуальных проблем остается борьба с болью. Основными направлениями в решении проблемы купирования болевого синдрома являются понимание механизмов патологической боли и поиск новых высокоэффективных фармакологических средств с наименьшим побочным действием.

Значительный вклад в развитие контроля над болью принадлежит анальгетическим и противовоспалительным средствам, однако они не всегда являются достаточно эффективными, а многие из них и вовсе обладают неблагоприятным профилем безопасности. Поэтому перспективным направлением в области создания новых препаратов является поиск биологически активных веществ с противовоспалительной и анальгетической активностью.

В настоящее время применяемые в медицинской практике сильнодействующие анальгетики (морфин, промедол, фентанил, бупренорфин, морадол, трамал и др.) обладают выраженным наркотическим потенциалом и

многократное назначение их может привести к развитию наркомании. Это в свою очередь способствует росту незаконного потребления и оборота наркотиков. Серьезными побочными эффектами, характерными для практически всех наркотических анальгетиков, являются угнетение дыхания и другие нарушения жизненно важных функций организма. Среди разрабатываемых во всем мире средств производным азотистых гетероциклов, и прежде всего пиперидина, уделяется наибольшее внимание.

Среди синтезированных веществ найдены препараты с высокой анальгетической активностью, превышающей морфин и промедол в 3–30 раз, а по широте фармакологического действия – в 2–100 раз, и в дозах, вызывающих обезболивание, не проявляющих наркотического эффекта [1].

Одним из эффективных и технологичных оказался препарат под названием просидол – гидрохлорид 1-(2-этоксизтил)-4-фенилпропионилокси-пиперидина. Просидол включен в список жизненноважных лекарственных препаратов Республики Казахстан и Российской Федерации [2, 3].

По своему обезболивающему действию просидол не уступает такому популярному за рубежом анальгетику, как норфин. Наличие минимальных нежелательных побочных эффектов у этого препарата связано, по-видимому, с присутствием в его молекуле этоксизтильного заместителя у атома азота пиперидинового цикла.

В продолжение этих исследований осуществлен синтез ряда новых соединений на основе 1-(2-этоксизтил)пиперидин-4-она, среди которых выявлены препараты с высокой местноанестезирующей и антиаритмической активностью [4–6].

Цель исследования – разработка простых и доступных методов синтеза и поиск новых эффективных анальгетиков с наименьшим побочным действием среди соединений, содержащих в своей структуре пиперидиновый цикл.

Ранее И.Н. Назаровым и Л.А. Ивановой было исследовано взаимодействие 1,2,5-триметил-4-пиперидона с рядом третичных карбинолов, в том числе 2,2-диметилтетрагидропиран-4-олом.

Мы также использовали в конденсации с пиперидоном 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-он с целью получения несимметричных ацетиленовых гликолей. Пирановый цикл входит в структуру целого ряда природных соединений, обладающих биологической активностью.

Экспериментальная часть

В качестве реагента применены 1-(2-этоксизтил)пиперидин-4-он, 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиранол, хлористый ацетил, безводный сульфат натрия, активированный уголь, КОН. В качестве растворителя применены очищенный бензол, хлороформ, эфир, изопропанол и ацетон. Ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Silufol (элюентом являлся изопропанол, соотношение изопропанола и 20%-го водного раствора аммиака составляло 9,3:0,7). ИК-

спектры соединений записаны на спектрометре Specord M-80 (Carl Zeiss, Германия) в растворе CCl_4 и таблетках KBr. Спектры ЯМР записаны на спектрометре Mercury-300 (Varian Inc, США) при рабочей частоте 300 МГц, в растворах дейтерированного хлороформа при комнатной температуре. Относительное содержание протонов различных структурных групп определяли интегрированием соответствующих полос резонансного поглощения.

В колбу, снабженную механической мешалкой, помещали 16,8 г КОН и 50 мл безводного эфира. При охлаждении до 0°C и интенсивном перешивании прибавляли по каплям смесь 17,1 г (0,1 моль) пиперидона (I) и 16,9 г (0,11 моль) 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиранола (II) в 50 мл эфира. Реакционную смесь перемешивали при температуре 0°C в течение 6 ч. Затем перемешивание продолжали при комнатной температуре (28 ч). Ход реакции контролировали с помощью ТСХ. После окончания реакции смесь разлагали водой при охлаждении. Перемешивали 30 мин, затем эфирный слой отделяли, водный слой экстрагировали бензолом и хлороформом. Экстракт сушили безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителей и избытка (II), остаток переводили в гидрохлорид (ГХ). Выпавшее масло промывали эфиром, растворяли в воде и обрабатывали активированным углем. Водный раствор подщелачивали и экстрагировали хлороформом. После отгонки хлороформа из остатка получили 13,85 г (41,5%) ГХ (III) с температурой плавления $115\text{--}117^\circ\text{C}$ (из ацетона).

1,0 г (III) растворяли в 10 мл абсолютного хлороформа. При перемешивании прибавляли по каплям 9 мл (0,14 моль) хлористого ацетила. Реакционную смесь перемешивали при $55\text{--}60^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Ход реакции контролировали по ТСХ. Затем реакционную смесь охлаждали, избыток реагентов отгоняли, к остатку добавляли воду и обрабатывали активированным углем, уголь отфильтровывали, раствор нейтрализовывали и экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили сульфатом натрия. После отгонки хлороформа получили 1,1 г (55,3%) основания (IV) в виде масла. Кристаллической соли получить не удалось.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие кетона (I) с этинилкарбинолом (II) проводилось в эфирной среде. При этом брался избыток карбинола, так как часть его подвергалась обратной реакции Фаворского с образованием 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (III). Реакция протекала медленно, получилась смесь продуктов. После исчезновения из реакционной среды кетона и обработки реакционной смеси (с удалением под вакуумом избытка карбинола и других легколетучих продуктов) выделялось масло гликоля, для которого получен кристаллический гидрохлорид.

При нагревании в хлороформе с избытком хлористого ацетила получен ди-ацетат гликоля (III) в виде масла, из которого кристаллическую соль получить не удалось. Ацелирование гликоля хлористым ацетилом в уксусном ангидриде при комнатной температуре привело к моноацилпроизводному (IV) (рис. 1).

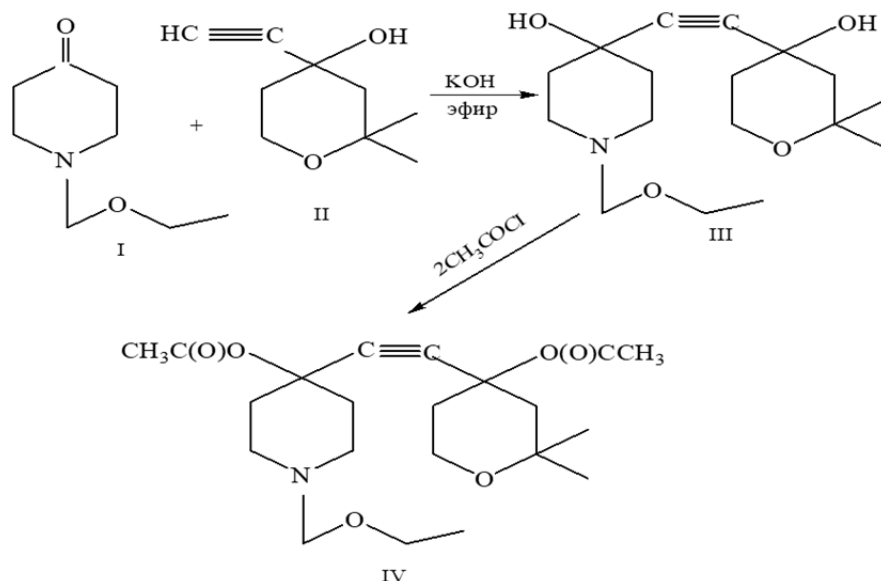


Рис. 1. 1-(2-этоксиэтил)-4-[2-(2,2-диметил-4-гидрокситетрагидропиран-4-ил)этинил]-4-гидроксиперидин (III) и диацетат 1-(2-этоксиэтил)-4-[2-(2,2-диметил-4-гидрокситетрагидропиран-4-ил)этинил]-4-гидроксиперидина (IV)

Физико-химические характеристики и данные элементного анализа гидрохлорида гликоля (III) и его диацетата (IV) приведены в табл. 1.

Таблица 1
Выходы и физико-химические характеристики соединений III–IV

Соединение	Выход, %	Т пл., °C	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
			C	H	Cl	N		C	H	Cl	N
III	41,5	115–117	59,65	8,94	9,72	3,89	C ₁₈ H ₃₂ ClNO ₄	59,74	8,91	9,79	3,86
IV	55,3	–	64,68	8,55	–	3,93	C ₂₂ H ₃₅ NO ₆	64,52	8,61	–	3,72

Структура синтезированных соединений подтверждалась с помощью ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C спектров [7, 8] (табл. 2–4).

В ИК-спектре гидрохлорида гликоля (III) наблюдаются полосы поглощения OH (3 336 см^{–1}), C≡C (2 250 см^{–1}), C–O–C связей этоксильного заместителя (1 260 см^{–1}).

Таблица 2
Данные ИК- и ЯМР ¹H спектров соединений III–IV

Соединение	Полосы поглощения в ИК-спектре, см ^{–1}						
	OH	CH _{алиф.}	NH ⁺	C≡C	C–O–C	C=O	C–O
III	3 336	2 870–2 976	2 580–2 750	2 250	1 120	–	1 064
IV	–	2 820–2 976	–	2 250	1 216	1 736	1 048

Т а б л и ц а 3

Значения химических сдвигов атомов водорода в спектрах ЯМР ^1H соединений III–IV (м.д.)

Соединение	Химический сдвиг протонов ЯМР ^1H (δ м.д. (J, Гц))						
	$3\text{H}(\text{CH}_3)$	$3\text{H}(\text{CH}_3)$	$3\text{H}(\text{CH}_3)$	$2\text{H}(\text{C}^3-\text{H}_a)$ и (C^3-H_b)	$1\text{H}(\text{C}^5-\text{H}_a)$ и (C^5-H_b)	$4\text{H}(\text{C}^{3,5}-\text{H}_a)$ и $(\text{C}^{3,5}-\text{H}_b)$	$2\text{H}(\text{CH}_2\text{N})$
III	1,18т(6,9)	1,29с	1,30с	1,69д(13,8), 1,84д(13,8)	1,75м	1,92н/р	2,58т(6)
IV	1,18т(7)	1,22с	1,32с	1,94д(14), 2,18д(14)		1,9–2,3м	2,60т(6)
Соединение	$2\text{H}(\text{C}^{2,6}-\text{H}_a)$	$2\text{H}(\text{CH}_2\text{O})$	$2\text{H}(\text{CH}_2\text{O})$	$1\text{H}(\text{C}^2-\text{H}_a)$	$1\text{H}(\text{C}^6-\text{H}_a)$	$2\text{H}(\text{OH})$	
III	2,76м	3,47кв(6,9)	3,56т(6)	3,72м	3,84м	4,35ш	
IV	2,49м	3,48кв(7)	3,54т(6)	3,78м	2,01с 3H (CH_3CO) 2,02с 3H (CH_3CO)		

Примечание. Обозначения данных ЯМР: с – синглет; т – триплет; кв – квартет; н/р – пик неразрешенный.

Т а б л и ц а 4

Значения химических сдвигов атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C соединений III–IV (м.д.)

Соединение	Химический сдвиг протонов ЯМР ^{13}C (δ м.д.)						
	$\text{C}^{2,6}$	$\text{C}^{3,5}$	C^4	C^7	C^8	C^9	C^{10}
III	50,51	38,46	66,10	57,08	67,65	66,11	14,82
IV	49,80	35,71 35,95	72,89	57,18	67,74	66,11	14,80
Соединение	C^{11}	C^{12}	C^{13}	C^{14}	$\text{C}^{2(1)}$	$\text{C}^{3(1)}$	$\text{C}^{4(1)}$
III	89,36	86,02	–	–	71,49	48,23	64,17
IV	86,92	84,85	168,7	21,48	71,37	45,01	71,67
Соединение	$\text{C}^{5(1)}$	$\text{C}^{6(1)}$	$\text{C}^{7(1)}$	$\text{C}^{8(1)}$	$\text{C}^{9(1)}$	$\text{C}^{10(1)}$	
III	39,40	58,08	26,94	28,57	–	–	
IV	36,98	57,74	26,26	28,52	168	21,65	

В спектре диацетата (IV) имеются интенсивная полоса поглощения карбонильных групп (1736 см^{-1}) и еще более интенсивная полоса асимметрических колебаний сложноэфирных C–O–C связей (1260 см^{-1}).

В спектре ЯМР ^1H основания гликоля (III) имеется триплет CH_3 этоксиэтильного заместителя (1,18 м.д.), два синглетных сигнала метильных групп при $\text{C}^{2(1)}$ тетрагидропиранового цикла (1,29 и 1,30 м.д.). Протоны пиперидинового цикла при C^3 и C^5 дают неразрешенный сигнал с центром 1,92 м.д.

В спектре ЯМР ^1H диацетата (IV) в отличие гликоля имеется значительная разница в сдвигах сигналов аксиальной (1,22 м.д.) и экваториальной (1,32 м.д.) метильных групп тетрагидропиранового цикла, в то время как аксиальные и экваториальные протоны при C^6 дают довольно узкий мультиплетный сигнал в области 3,78 м.д.

Спектр ЯМР ^{13}C также подтверждает структуру гликоля (III) и его диацетата (IV). Отнесение сигналов C атомов приведено в табл. 3.

При ацетилировании гидроксила гликоля (III) наблюдается сдвиг сигналов $\text{C}^{2,6}$ и $\text{C}^{3,5}$ атомов кольца в сильное поле, а сигнал атома C^4 смещается в слабое поле. То же самое происходит и с сигналами C-атомов тетрагидропиранового цикла. Метильные группы при C^2 тетрагидропиранового цикла дают по два сигнала (как и в спектре ЯМР ^1H), из которых более слабopольный мы относим к экваториальной метильной группе (рис. 2).

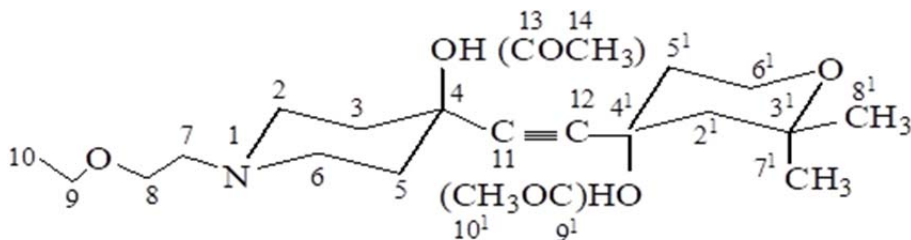


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C 1-(2-этоксизтил)-4-[2-(2,2-диметил-4-гидрокситетрагидропиран-4-ил)этинил]-4-гидроксипиперидина (III) и его диацетата 1-(2-этоксизтил)-4-[2-(2,2-диметил-4-гидрокситетрагидропиран-4-ил)эти-нил]-4-гидроксипиперидина (IV)

В спектре диацетата (IV) появляются сигналы еще двух метильных групп (21,48 и 21,65 м.д.), а также сигналы двух карбонильных C-атомов (168,77 и 168,53 м.д.). Углеродные атомы C^3, C^5 пиперидинового кольца в спектре диацетата дают два сигнала общей интенсивностью 2C, а сигнал атома C^4 очень уширен, что, по-видимому, связано с медленной инверсией цикла.

Анальгетическая активность

Как уже отмечалось, главная цель настоящей работы заключалась в разработке методов синтеза новых соединений, потенциально обладающих фармакологической активностью.

Поэтому синтезированное нами соединение в виде фармакологически приемлемых солей гидрохлорида изучено на биологическую активность под шифром «НА» на модели tail-flick (табл. 5).

При этом учитывались следующие показатели: скорость наступления анальгезии, глубина и продолжительность полной анальгезии. Соединение вводилось внутривенно в виде 0,1%-го раствора в дозах 1 мг/кг. Данные анальгетической активности и токсичность сопоставлялись с данными эталонного препарата трамала-100. Гидрохлорид гликоля (III) под лабораторным шифром «НА-45» проявил высокую анальгетическую активность.

Высокая анальгетическая активность выявлена у гидрохлорида гликоля (III), не содержащего в положении 4 пиперидинового кольца традиционных фармакофорных групп (сложноэфирной или ароматического заместителя).

Анальгетическая активность и острая токсичность соединения (III)

Шифр	Анальгетическая активность			Токсичность	
	Скорость наступления полной анальгезии	Глубина анальгезии	Продолжительность полной анальгезии	ЛД ₅₀ мг/кг	ЛД ₅₀ соедин. ЛД ₅₀ трамал
НА-45	—	2,3	70	249 ± 16,85	1,42
Трамал-100	15	1,0	30	175 ± 30,15	1

Это соединение превосходит трамал по глубине анальгезии и по длительности полной анальгезии в 2,3 раза и в 1,4 раза менее токсичен. Препарат под шифром «НА-45» представляет интерес для углубленного фармакологического изучения в качестве нового анальгетического средства.

Заключение

На основе 1-(2-этоксипиперидин-4-она для синтеза несимметричных ацетиленсодержащих γ -гликолей и эфиров исследовано взаимодействие с 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-олом и разработаны условия синтеза с удовлетворительным выходом.

Методами элементного анализа ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено строение синтезированных соединений.

При изучении биологической активности гидрохлорид гликоля (III) проявил высокую анальгетическую активность.

Синтезированные соединения представляют интерес для практической медицины в качестве обезболивающих средств.

Литература

1. Гидрохлорид 1-(2-этоксипиперидин-4-фенил-4-пропионилоксипиперидина, обладающий анальгетической активностью // Патент 1262908. Российская Федерация. 1262908/94. 27.07.94. Бюл. 1, 4.
2. Бабаян Э.А. «Просидол» – оригинальный отечественный синтетический анальгетик центрального действия // Новые лекарственные препараты. 2006. № 7. С. 3–6.
3. Новиков Г.А., Вайсман М.А., Рудой С.В., Самойленко В.В. Перспективы применения «просидола» для лечения хронической боли у онкологических больных // Новые лекарственные препараты. 2006. № 7. С. 16–25.
4. Ахметова Г.С., Амантаева А.К., Пралиев К.Д., Моисеева В.К. Синтез и фармакологические свойства нового гомолога отечественного оригинального анальгезирующего лекарственного средства просидол // Известия Томского политехнического университета. 2010. № 317 (3). С. 140–143.
5. Бажыкова К.Б., Пралиев К.Д., Поплавская И.А. Гетероциклизация продуктов трансформации 1-(2-этоксипиперидин-4-кетопиперидина // Тезисы докладов Всероссийской конференции по химии гетероциклов. Суздаль, 2000. С. 23.
6. Бажыкова К.Б., Пралиев К.Д., Поплавская И.А. Синтез и гетероциклизация в условиях реакции гидратации 4-гидрокси-4-[2-(1-гидрокси-1-циклогексил)-этинил]-1-(2-этоксипиперидин) // Химия гетероциклических соединений. 2005. № 11. С. 1649–1652.

7. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кётин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений. М. : Мир, 1983. 704 с.
8. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск : Горно-Алтайский гос. ун-т, 2009. 118 с.

Информация об авторе:

Бажикова Кульзада Бегалиновна, кандидат химических наук, доцент, кафедра химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров, факультет химии и химической технологии, Казахский национальный университет имени аль-Фараби (Алматы, Казахстан). E-mail: bzhikova@bk.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 16, 6–14. DOI: 10.17223/24135542/16/2

Kulzada B. Bazhykova

Kazakh National University al-Farabi, Kazakhstan, Almaty

Synthesis of 1-(2-Ethoxyethyl)-4-(2-(2,2-dimethyl-4-hydroxy-tetrahydropyranyl)ethynyl)-4-hydroxypiperidine and his diacetate

The aim of the study was to develop simple and affordable methods of synthesis and to search for new effective analgesics with the least side effects among compounds containing piperidine ring in their structure. We used the reaction of condensation of 2,2-dimethyl-4-ethynyltetrahydropyran-4-one with piperidone in order to obtain asymmetric acetylene glycols. The pyran cycle is part of the structure of a number of natural compounds with biological activity. The interaction of ketone (I) with ethynylcarbinol (II) was carried out in an ether medium. In this case, an excess of carbinol was taken, since part of it underwent the Favorsky reverse reaction with the formation of 2,2-dimethyltetrahydropyran-4-one (III). The reaction proceeded slowly, resulting in a mixture of products. After the ketone disappeared from the reaction medium and the reaction mixture was treated (removing excess carbinol and other volatile products under vacuum), glycol oil was released, from which crystalline hydrochloride was obtained. By heating in chloroform with an excess of acetyl chloride, glycol (III) diacetate was obtained as an oil, from which the crystalline salt could not be obtained. Acetylation of glycol with acetyl chloride in acetic anhydride at room temperature leads to the mono acyl derivative (IV). The structure of the synthesized compounds was confirmed using IR, ^1H and ^{13}C NMR spectra. High analgesic activity of glycol (III), which does not contain in position 4 the piperidine ring of traditional pharmacophore groups (ester or aromatic substituent), was detected.

Keywords: piperidine, prosidol, tetrahydropyranol, glycol, diacetate, analgesic activity.

References

1. Hydrochloride 1-(2-ethoxyethyl)-4-phenyl-4-propionyloxypiperidine, which has analgesic activity: Pat.1262908 Ros. Federation. 1262908/94; 07.27.94. Bull. 1, 4 (in Russian).
2. Babayan E.A. "Prosidol" – the original domestic synthetic analgesic of central action. New drugs. 2006, 7, 3–6 (in Russian).
3. Novikov G.A.; Vaysman M.A.; Rudoi S.V.; Samoilenko V.V. Prospects for the use of "prosidol" for the treatment of chronic pain in cancer patients. New drugs. 2006, 7, 16–25 (in Russian).

4. Akhmetova G.S.; Amantayeva A.K.; Yu V.K.; Praliev K.D.; Moiseeva L.M. Synthesis and pharmacological properties of the new homologue of the domestic original analgesic drug prosidol. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. 2010, 317, 3, 140–143 (in Russian).
5. Bazhykova K.B.; Praliev K.D.; Poplavskaya I.A. Heterocyclization of 1-(2-ethoxy-ethyl)-4-ketopiperidine transformation products. Abstracts of the All-Russian Conf. in chemistry of heterocycles. Suzdal, 2000, 23 (in Russian).
6. Bazhykova K.B.; Praliev K.D.; Poplavskaya I.A. Synthesis and heterocyclization under the conditions of the hydration reaction of 4-hydroxy-4-[2-(1-hydroxy-1-cyclohexyl) ethynyl]-1-(2-ethoxyethyl) piperidine. Journal of Chemistry of heterocyclic compounds. 2005, 11, 649–1652 (in Russian).
7. Schreiner R. [et al.] Identification of organic compounds. M.: Mir, 1983, 704 (in Russian).
8. Anisimova N.A. Identification of organic compounds. Gorno-Altaysk: Gorno-Altai state University, 2009, 118 (in Russian).

Information about the author:

Bazhykova Kulzada Begalinovna, PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Organic Substances, Natural Compounds and Polymers of the Department of Chemistry and Chemical Technology of Al-Farabi Kazakh National University. E-mail: bazhikova@bk.ru

УДК 541.128.35:666.322.4
DOI: 10.17223/24135542/16/2

Т.В. Карпова, Е.А. Булучевский, А.В. Лавренков

*Лаборатория каталитических превращений углеводородов
Центра новых химических технологий ИК СО РАН (г. Омск, Россия)*

Композитные мезопористые материалы на основе кисотно-активированных монтмориллонитов

Монтмориллонит является основным компонентом бентонитовых глин – природных алюмосиликатов. Благодаря специфическому строению каркаса кристаллической решетки и развитой межфазной поверхности, монтмориллонитовые глины обладают превосходными адсорбционными и ионообменными свойствами. Области применения бентонитовых глин расширяются за счет придания им новых свойств в результате различных видов активации. Одним из наиболее эффективных видов воздействия является обработка кислотами. Кисотно-активированные монтмориллониты используются в качестве кислотных катализаторов различных реакций. Кроме того, в последнее время во всем мире усилился интерес к использованию в качестве носителей для катализаторов и осушителей природных минералов и композитов на их основе. В связи с этим разработка композиционных материалов на основе кисотно-активированных монтмориллонитов с улучшенными текстурными и прочностными характеристиками является весьма актуальной задачей. Проведена кислотная активация раствором HCl кальциевого и натриевого монтмориллонитов Таганского месторождения. Показано, что в результате кислотной обработки происходит развитие пористой структуры за счет удаления как межслоевых катионов (Na^+ , Ca^{2+}), так и катионов октаэдрического слоя (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}). Исследованы текстурные характеристики и прочностные свойства формованных композитов на основе кисотно-активированных монтмориллонитов. Проанализирован характер изменения удельной поверхности, объема пор, распределения объема пор по размерам и прочности образцов при варьировании содержания монтмориллонита в композиции. Установлено, что композитные материалы, содержащие 80 мас. % бентонитов, обладают высокоразвитой монодисперсной пористой структурой в области размеров пор 1,8 нм и удельной поверхностью 290–330 м²/г. При этом прочность композитов достигает 100–115 кг/см², что является достаточным для промышленных носителей.

Ключевые слова: монтмориллонит, кислотная активация, композитные материалы, мезопоры, прочность.

Введение

Основным компонентом бентонитовых глин является монтмориллонит. Алюмосиликатный каркас этого слоистого минерала состоит из чередующихся параллельных двумерных слоев, образованных кремнекислородными тетраэдрами и алюмокислородными октаэдрами и расположенными в

межслоевом пространстве катионами щелочных металлов. Расположение этих слоев, степень и природа изоморфных замещений внутри них в значительной степени определяют химические и физические свойства соответствующих минералов [1–4].

Благодаря специфическому строению каркаса кристаллической решетки и развитой межфазной поверхности, монтмориллонитовые глины обладают превосходными адсорбционными и ионообменными свойствами (80–160 мэкв/100 г) [5, 6]. Основными факторами, определяющими перспективность использования природных сорбентов, являются их широкая распространенность, доступность, дешевизна и экологическая чистота.

Области применения бентонитовых глин расширятся за счет придания им новых свойств в результате различных видов активации [7–11]. Одним из наиболее эффективных видов воздействия является обработка кислотами [5, 10–12].

По характеру и силе воздействия на кристаллическую структуру монтмориллонитов кислоты можно разделить на три группы [13]. Первую группу составляют органические и разбавленные минеральные кислоты, которые извлекают из решетки монтмориллонита в раствор только обменные катионы и не затрагивают алюмосиликатные слои и порядок их упаковки. Пористая структура при этом практически остается неизменной: удельная поверхность составляет 60–70 м²/г, предельный удельный объем сорбционного пространства – около 0,1 см³/г.

Вторая группа – растворы минеральных кислот средних концентраций (2–4 н.). Под воздействием данных кислот в раствор извлекаются обменные (Na⁺, Ca²⁺) и октаэдрические катионы (Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺), разупорядочиваются алюмокремниевые пакеты в базальном направлении, но структура алюмосиликатных слоев не нарушается. В результате значительно развивается поровое пространство монтмориллонитов, S_{уд} увеличивается до 330 м²/г, V_{пор} до 0,5 см³/г.

Концентрированные минеральные кислоты (более 4 н.) относят к третьей группе, которые разрушают кристаллическую структуру монтмориллонита, вымывают все катионы, кроме кремния, в результате чего образуется высокопористый оксид кремния [14].

Кислотно-активированные монтмориллониты нашли широкое применение в качестве кислотных катализаторов таких реакций, как крекинг, изомеризация, алкилирование, ацетилирование, димеризация и полимеризация ненасыщенных углеводородов, гидрирование и дегидрирование углеводородов, дегидратация спиртов, гидратация олефинов, гидроочистка, образование эфиров и т.д. [7, 15–19]. Кроме того, в последнее время во всем мире усилился интерес к использованию в качестве носителей для катализаторов и осушителей природных минералов и композитов на их основе, способных конкурировать с традиционными SiO₂, Al₂O₃, цеолитами как за счет меньшей цены, так и за счет более высоких эксплуатационных характеристик материала.

Целью данной работы являлась разработка композиционных материалов на основе кислотно-активированных монтмориллонитов Таганского месторождения с улучшенными текстурными и прочностными характеристиками. В качестве исходного материала в работе использовали бентонитовую глину крупного Таганского месторождения (Казахстан), отличительной особенностью которой является высокая степень фазовой чистоты, что редко встречается в природных материалах. Природный бентонит содержал преимущественно фазу монтмориллонита и 5% кварца.

Кислотная обработка бентонитовых глин приводит к формированию образцов в виде высокодисперсного порошка, не поддающегося формованию и разрушающегося при малейшем механическом воздействии. Для придания необходимой механической прочности и снижения гидродинамического сопротивления слоя при дальнейшем использовании данного материала возникает необходимость формовки кислотно-активированных монтмориллонитов со связующим.

В качестве связующих для приготовления катализаторов широкое распространение получили неорганические соединения, такие как гидроксид алюминия, золи кремниевой кислоты, полифосфаты [20]. В данной работе для синтеза композитов на основе активированных монтмориллонитов в качестве связующего использовали гидроксид алюминия.

Экспериментальная часть

Для приготовления композитных носителей использовали кальциевый (CaM) и натриевый (NaM) монтмориллониты Таганского месторождения (Казахстан), предварительно активированные соляной кислотой ($\text{Ca}(\text{Na})\text{M}_{\text{HCl}}$), и коммерческий псевдобемит (Россия).

Активацию монтмориллонитов проводили 2,9 М раствором HCl при температуре 98 °С, соотношении тв. : ж = 1 : 4, скорости перемешивания 500 об./мин в течение 3 ч, с последующей отмывкой дистиллированной водой до достижения pH промывных вод равного 5. Влажность массы $\text{Ca}(\text{Na})\text{M}$ после отмывки и фильтрации составляла 60–65 мас. %.

Псевдобемит с влажностью 78 мас. % смешивали с кислотно-активированными монтмориллонитами, разбавляли дистиллированной водой до получения суспензии с концентрацией по абсолютно сухому веществу ~ 15 мас. % и гомогенизировали (скорости перемешивания ~ 1000 об./мин). Затем полученную массу дополнительно упаривали до влажности 65 мас. % и формовали в виде экструдатов через фильеру диаметром 3 мм. Гранулы просушивали на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре, затем в сушильном шкафу при 120 °С в течение 16 ч и прокаливали при 550 °С в течение 4 ч.

Были получены две серии композитных материалов $\text{XCaM}_{\text{HCl}}\text{-YAl}_2\text{O}_3$ и $\text{XNaM}_{\text{HCl}}\text{-YAl}_2\text{O}_3$, где X – содержание $\text{Ca}(\text{Na})\text{M}_{\text{HCl}}$ в мас. %, а Y – содержание Al_2O_3 в мас. %. Состав композитов рассчитывали на абсолютно сухие вещества.

Химический состав образцов определяли рентгено-флуоресцентным методом на приборах VRA-30 (Carl Zeiss, Германия) и Optima X (MRU, Германия). Текстурные характеристики образцов исследовали на анализаторе Sorptomatic 1900 (Carlo Erba, Франция) по изотермам адсорбции-десорбции азота при температуре 77,4 К. Величину $S_{уд}$ оценивали методом БЭТ по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных значений паров азота 0,05–0,30. Значение $V_{уд}$ определяли по величине адсорбции азота при равновесном относительном значении паров азота 0,990. Средний диаметр пор рассчитывали по уравнению $D_{ср} = 4V_{пор}/S_{уд}$. Прочность на раздавливание определена на приборе МП-9С (БАЗ, Россия). Среднее значение прочности определяли по 40 измерениям.

Результаты и обсуждение

Кислотная активация. Исследование химического состава Таганских естественных монтмориллонитов (табл. 1) показывает двукратное превышение оксида железа в NaM-форме по сравнению с CaM-формой, а также существенное различие в содержаниях оксидов обменных катионов.

Т а б л и ц а 1

Химические составы исходных и кислотно-активированных монтмориллонитов

Образец	Содержание, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
CaM	65,0	23,2	3,4	4,1	2,6	0,4
CaM _{HCl}	72,9	20,6	2,3	2,4	0,2	0,1
NaM	66,2	208	7,3	3,2	1,3	1,2
NaM _{HCl}	82,7	12,6	4,5	0,9	0,2	0,4

В табл. 1 также представлены данные о химических составах обеих форм монтмориллонитов после обработки 2,9 М раствором HCl. Показано, что в результате кислотной обработки в глинах увеличивается содержание SiO₂, а всех остальных элементов уменьшается: Na₂O в 3–5 раз, CaO в 6–15, MgO в 1,7–3,7, Fe₂O₃ в 1,5, Al₂O₃ в 1,2–1,7 раза.

Как ранее было показано в наших работах [13], в первые минуты активации экстрагируются обменные катионы Ca²⁺ и Na⁺. Причем для NaM характерна более низкая скорость извлечения ионов Na⁺, несмотря на их более высокое содержание. Часть катионов железа переходит в раствор на том же этапе. Катионы алюминия экстрагируются с практически постоянной скоростью в течение всего периода активации.

Пористая структура исходных NaM и CaM представлена микропорами, объём пор которых не превышает 0,1 см³/г (рис. 1). Соответственно, их удельная поверхность невелика и составляет 60–70 м²/г (табл. 2).

Обработка монтмориллонитов соляной кислотой вызывает существенное увеличение значений их удельной поверхности от 60–70 до 260–330 м²/г и суммарного объёма пор от 0,1 до 0,3–0,4 см³/г (рис. 1, табл. 2). При этом более 90% объёма представлено порами, радиус которых лежит в области 1,6–2,0 нм.

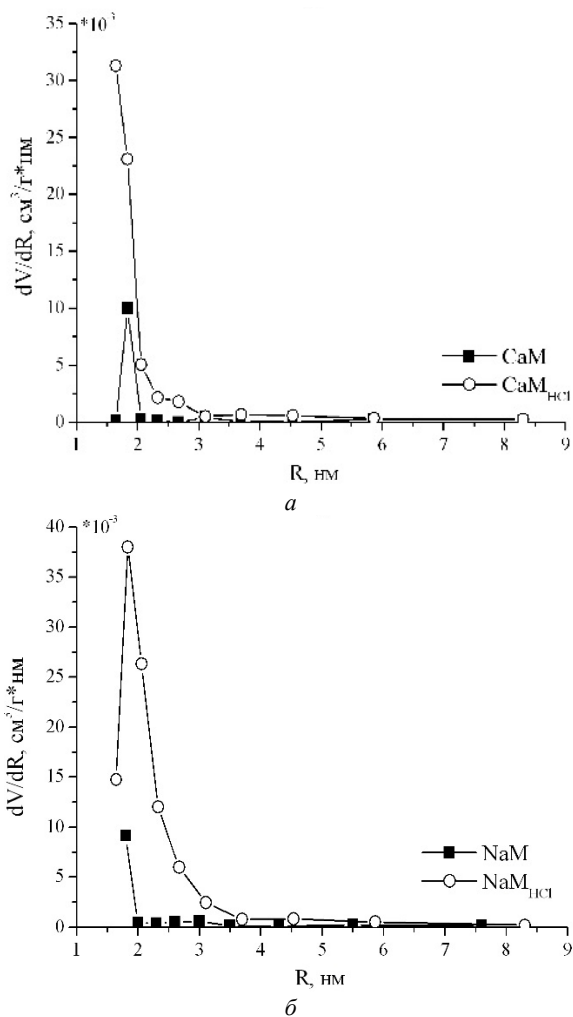


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения пор в исходных и кислотно-активированных монтмориллонитах: CaM_{HCl} (а), NaM_{HCl} (б)

Таблица 2
Текстульные характеристики исходных и кислотно-активированных монтмориллонитов

Образец	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{пор}, \text{ см}^3/\text{г}$	$R_{ср}, \text{ нм}$
CaM	73	0,11	2,7
CaM _{HCl}	266	0,31	2,3
NaM	61	0,10	3,2
NaM _{HCl}	332	0,42	2,9

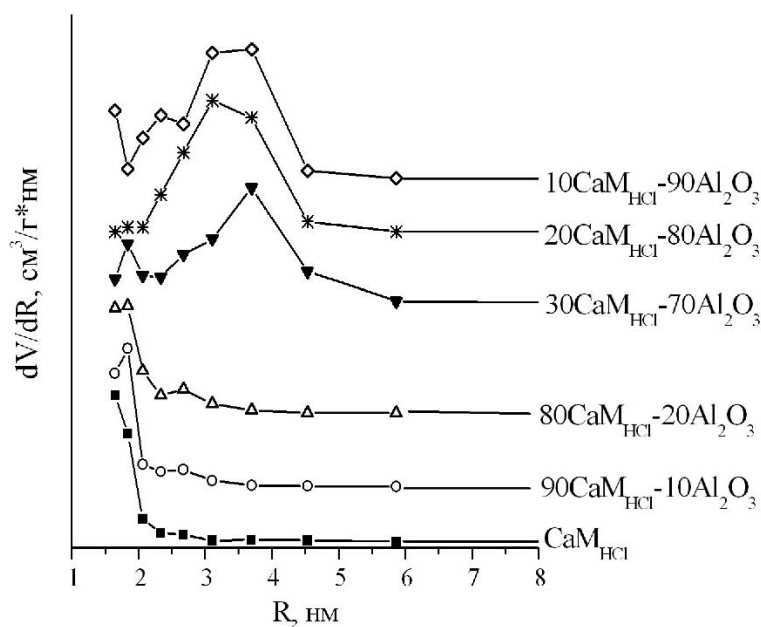
Изменения текстурных характеристик напрямую связаны с количеством удаляемых катионов. Ранее было установлено, что экстракция ионов Na^+ , Ca^{2+} и Fe^{3+} в обменной области приводит к увеличению удельной поверхности образцов до 120–150 м²/г и удельного объема пор до 0,11–0,13 см³/г [13]. Дальнейший рост удельной поверхности прямо пропорционален количеству извлеченных из кристаллической решетки ионов Al^{3+} и изоморфно замещающих Mg^{2+} и Fe^{3+} из октаэдрического слоя монтмориллонитов.

Таким образом, развитие пористой структуры монтмориллонитов при кислотной обработке происходит как за счет удаления межслоевых катионов, что вызывает ослабление межслоевого притяжения и расширение пространства между чешуйками глины (т.е. расслаивание), так и в результате удаления ионов растворимых металлов октаэдрического слоя, таких как Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} .

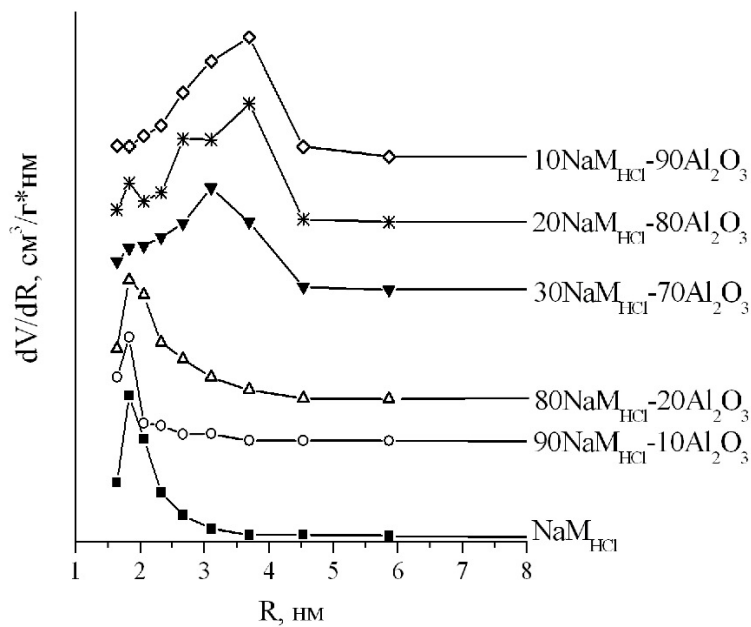
Кроме того, кислотная обработка бентонитовой глины позволяет заменить основную часть обменных щелочных и щелочноземельных катионов на протон кислоты. При этом происходит образование водородной формы монтмориллонита, которая в процессе старения превращается в Al-Fe-Mg форму [5, 12]. Также в ходе кислотной экстракции увеличивается силикатный модуль ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) монтмориллонитов от 1,7 до 2,2 для CaM и от 1,8 до 3,8 для NaM. Поскольку силикатный модуль определяет кислотные характеристики алюмосиликатов, активация кислотами позволяет тонко регулировать кислотно-основные свойства исследуемых монтмориллонитов и композитных носителей на их основе.

Композитные материалы. Исследование текстуры композитов на основе псевдобемита и кальциевого кислотно-обработанного монтмориллонита показывает, что введение в массу псевдобемита 10 мас. % бентонитовой глины формирует тонкопористую систему (рис. 2, а). Средний радиус пор для этого композита составляет 3,1 нм, тогда как для Al_2O_3 – 3,5 нм. Увеличение в композите количества CaM_{HCl} до 20–30 мас. % приводит к появлению пор в области радиусов более 4,0 нм. Кроме того, для образца $30\text{CaM}_{\text{HCl}}-70\text{Al}_2\text{O}_3$ характерно появление пор с радиусом ~ 1,8 нм. Увеличение доли активированного кальциевого монтмориллонита в композите до 80–90 мас.% резко изменяет вид дифференциальной кривой распределения пор по размерам. Максимум смещается в область тонких пор ($R = 1,8$ нм), практически исчезают поры с радиусом более 3,0 нм.

Изменения значений $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{пор}}$ композитов $\text{CaM}_{\text{HCl}}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от их состава представлены на рис. 3, а. Снижение величины удельного объема пор композитов пропорционально количеству введенного в него кальциевого монтмориллонита. $V_{\text{пор}}$ композитов составляет от 0,3 до 0,5 см³/г. В то же время удельная поверхность композитов возрастает от 240 до 276 м²/г с увеличением содержания CaM_{HCl} , достигая максимального значения 290 м²/г в образце $80\text{CaM}_{\text{HCl}}-20\text{Al}_2\text{O}_3$, для которого характерно формирование тонкопористой структуры.



a



b

Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам в композиционных материалах: $\text{CaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), $\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б)

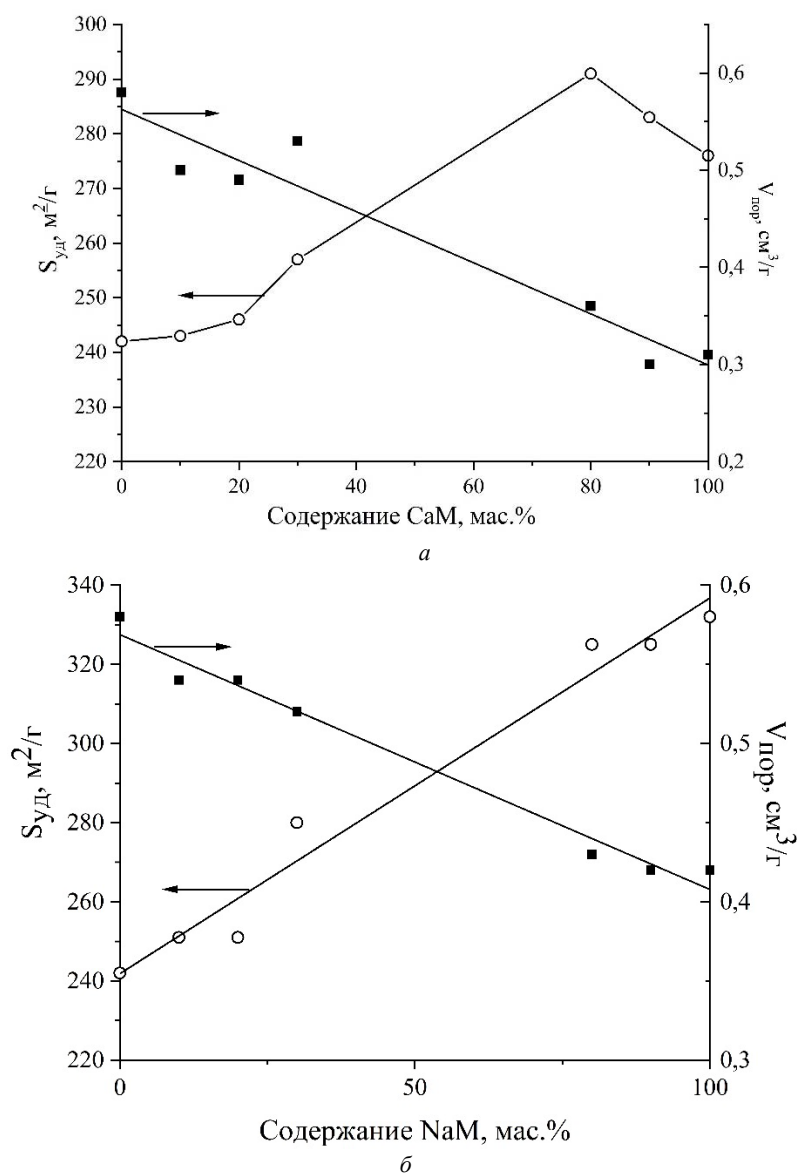


Рис. 3. Зависимости удельной поверхности и объема пор композиционных материалов от их состава: $\text{CaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), $\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б)

На рис. 2, б и 3, б представлены данные исследования пористой структуры композитов серии $\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что введение в гидроксид алюминия кислотно-активированного натриевого монтмориллонита в количестве 10–20 мас. % сохраняет общий вид кривой распределения объема пор по размерам, характерной для оксида алюминия. Средний раз-

мер пор составляет ~3,6 нм как и у Al_2O_3 . Увеличение содержания NaM_{HCl} в носителях до 80 мас. % и более вызывает формирование однородной пористой структуры, все более похожей на текстуру активированного натриевого монтмориллонита. Максимум на дифференциальной кривой распределения объема пор по размерам смещается в область тонких пор с радиусом 1,8 нм.

Как и для композитов на основе CaM_{HCl} с ростом содержания монтмориллонита в системе $\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивается удельная поверхность образцов, которая стремится к значению, соответствующему кислотно-обработанному натриевому монтмориллониту. Зависимость же $V_{\text{пор}}$ композитов от содержания NaM_{HCl} имеет обратно пропорциональную зависимость.

Таким образом, данные композитные материалы относятся к мезопористым носителям с высокой удельной поверхностью.

Первоначально смесь компонентов для приготовления композитов (гидроксид алюминия и монтмориллонит) представляет собой дисперсную систему в виде хаотично расположенных микрообъектов – анизометричных частиц – игл и пластинок, и разделенных между собой жидкой прослойкой. Для формирования тонкопористой матрицы необходимо сблизить микрообъекты на достаточно близкое расстояние и соответствующим образом сориентировать их в пространстве.

Реализация этой задачи возможна при возникновении стабильной коллоидной структуры, для чего необходимо использовать такие приемы стабилизации, как введение электролита либо перемешивание при определенных скоростях (реологический способ) [21], что, вероятно, и происходит в данном случае при смешении частиц – игл гидроксида алюминия и тонких пластинок кислотно-обработанного монтмориллонита.

Поскольку кислотно-активированный NaM характеризуется широким интервалом размеров первичных частиц (от тонких коротких чешуек до длинных, частично расщепленных желобков), а для CaM характерен узкий интервал размеров частиц [13], то для формирования более тонкодисперсного и однородно-пористого композиционного материала предпочтителен CaM , что и подтверждается результатами данного исследования.

Зависимость изменения прочности композитов при увеличении количества бентонитовой глины в образцах проходит через максимум для обеих серий (рис. 4). Прочность композитов серии $\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ возрастает от 80 кг/см² для исходного оксида алюминия до 110 кг/см² для образцов с содержанием монтмориллонита 20–30 мас. %. Показатель прочности композитов на основе кальциевого монтмориллонита максимален для образца $20\text{CaM}_{\text{HCl}}\text{-}80\text{Al}_2\text{O}_3$ (146 кг/см²), т.е. его значение увеличивается более чем в полтора раза по сравнению с исходным оксидом алюминия. Дальнейшее увеличение количества введенных $\text{Ca}(\text{Na})\text{M}_{\text{HCl}}$ приводит к снижению прочности образцов.

Увеличение прочности композитов по сравнению с исходными показателями для оксида алюминия и бентонита связано с формированием упо-

рядоченного комплекса кристаллитов псевдобемита и монтмориллонита, а также условиями формования и сушки [21].

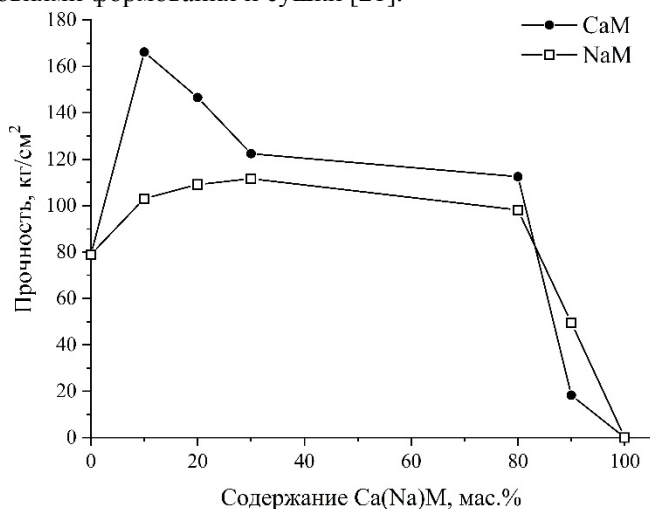


Рис. 4. Зависимость средней прочности на раздавливание композиционных материалов от их состава

Величина прочности гранул, как интегральная характеристика композитов, является ярким индикатором сложности системы. Учитывая, что прочность кислотно-активированного монтмориллонита близка к нулю, высокие значения прочности (выше 80 кг/см^2) для широкого состава композитов, содержащих от 10 до 80 мас. % монтмориллонитов, свидетельствуют о наличии физико-химического взаимодействия первичных частиц компонентов, эффект которого очень важен для практического использования композитов.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что кислотная активация монтмориллонитов Таганского месторождения 2,9 М раствором соляной кислоты обеспечивает создание однородной пористой структуры в области мезопор 1,6–1,8 нм, развитие объема мелких мезопор до $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$, увеличение удельной поверхности до $300 \text{ м}^2/\text{г}$ и высокую степень удаления примесей Na, Ca, Mg и Fe.

Комплексное изучение композитных материалов $\text{CaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ выявило неаддитивность таких свойств композитов, как удельная поверхность, распределение пор по размерам, прочность гранул. Эти факты свидетельствуют о физико-химическом взаимодействии компонентов при их смешении на уровне первичных частиц, которые обеспечивают генерацию новых качественных характеристик композитов в широком интервале составов.

Полученные композитные носители обладают высокой удельной поверхностью (250–300 м²/г), узким распределением мезопор с радиусом 1,6–1,8 нм и высокой (более 80 кг/см²) прочностью гранул на раздавливание.

Данные свойства отвечают требованиям, предъявляемым к носителям для катализаторов, и создают дополнительные возможности для химического конструирования активной поверхности катализаторов в соответствии с современными представлениями. Таким образом, отмеченные свойства разработанных композитов открывают принципиально новые возможности создания катализаторов, которые не имеют аналогов среди типичных синтетических носителей.

Авторы выражают благодарность Г.Г. Савельевой за проведение исследований текстурных свойств образцов.

Работа выполнена в рамках Комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН II.1 (AAAA-A19-119021490057-5).

Литература

1. Сырьевая база бентонитов СССР и их использование в народном хозяйстве. М. : Недра, 1972. С. 86–139.
2. Montes H.G., Duplay J., Martinez L., Geraud Y., Rousset-Tournier B. Influence of Inter-layer Cations on the Water Sorption and Swelling-Shrinkage of MX80 Bentonite // *Applied Clay Science*. 2003. № 23. P. 309–321.
3. Yang X., Li F., Xia M., Luo F., Jiang Y. Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulosic biomass carbon based montmorillonite composite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. № 256. P. 18–24.
4. Везенцев А.И., Воловичева Н.А. Вещественный состав и сорбционные характеристики монтмориллонит содержащих глин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. № 7. С. 639–643.
5. Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата : Наука, 1986. С. 55–87.
6. Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. Природные сорбенты СССР. М. : Недра, 1990. С. 24–56.
7. Moronta A., Luengo J., Ramirez Y., Quinonez J., Gonzalez E., Sanchez J. Isomerization of cis-2-butene and trans-2-butene catalyzed by acid- and ion-exchanged smectite-type clays // *Applied Clay Science*. 2005. № 29. P. 117–123.
8. Дроздов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.П., Дуплякин В.К. Текстурно-прочностные свойства композиции оксида алюминия-монтмориллонит // *Кинетика и катализ*. 2001. № 42. С. 129–138.
9. Neaman A., Pelletier M., Villieras F. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite // *Applied Clay Science*. 2003. № 22. P. 153–168.
10. Colina F.G., Costa J. High-Temperature Reaction of Kaolin with Sodium Hydrogen Sulfate // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2005. № 44. P. 4495–4500.
11. Zeynizadeh B., Rahmani S., Ilkhanizadeh S. Strongly proton exchanged montmorillonite K10 (H⁺-Mont) as a solid acid catalyst for highly efficient and environmental benign synthesis of biscoumarins via tandem Knoevenagel–Michael reaction // *Polyhedron*. 2019. № 168. P. 48–56.

12. Gates W.P., Anderson J.S., Raven M.D., Churchman G.J. Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterisation of its acid activation products // *Applied Clay Science*. 2002. № 20. P. 189–197.
13. Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов // *Российский химический журнал*. 2007. № LI. С. 69–74.
14. Okada K., Arimitsu N., Kameshima Y., Nakajima A., Mackenzie M.J.D. Preparation of Porous Silica from Chlorite by Selective Acid Leaching // *Applied Clay Science*. 2005. № 30. P. 116–124.
15. Flessner U., Jones D.J., Roziere J., Zajac J., Storaro L., Lenarda M., Paran M., Jimenez-Lopez A., Rodriguez-Castellon E., Trombetta M., Busca G. A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001. № 168. P. 247–256.
16. Murray H.H. Applied clay mineralogy today and tomorrow // *Clay Minerals*. 1999. № 34. P. 393–398.
17. Yadav M.K., Chudasma C.D., Jasra R.V. Isomerisation of α -pinene using modified montmorillonite clays // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004. № 216. P. 51–59.
18. Mahmoud S., Saleh S. Effect of Acid Activation on the De-Tert-Butylation Activity of Some Jordanian Clays // *Clays and Clay Minerals*. 1999. № 47. P. 481–486.
19. Adams J.M., Clapp T.V., Clement D.E. Catalysis by montmorillonites // *Clay Minerals*. 1983. № 18. P. 411–421.
20. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Л. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М. : Академкнига, 2006. С. 211–245.
21. Капкан Ф.С., Пивинский Ю.Е. Реологические и коллоиднохимические свойства керамических дисперсных систем // *Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов*. Л. : Наука, 1989. С. 125–141.

Информация об авторах:

Карпова Татьяна Равильевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория каталитических превращений углеводородов, Центр новых химических технологий ИК СО РАН (г. Омск, Россия). E-mail: ktr@ihcp.ru

Булучевский Евгений Анатольевич, кандидат химических наук, заведующий лабораторией каталитических превращений углеводородов, Центр новых химических технологий ИК СО РАН (г. Омск, Россия). E-mail: bulu@ihcp.ru

Лавренов Александр Валентинович, доктор химических наук, директор углеводородов, Центр новых химических технологий ИК СО РАН (г. Омск, Россия). E-mail: lavr@ihcp.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 16, 15–28. DOI: 10.17223/24135542/16/2

Tatiana R. Karpova, Evgeniy A. Buluchevskiy, Alexander V. Lavrenov

*Laboratory of Catalytic Processing of Hydrocarbons, Center of New Chemical Technologies
BIC, Omsk, Russia*

Mesoporous composite materials based on acid-activated montmorillonites

Montmorillonite is the main component of bentonite clays, which are natural aluminosilicates. Due to the specific structure of the crystal lattice framework and the developed interfacial surface, montmorillonite clays have excellent adsorption and ion-exchange properties. The areas of application of bentonite clays are expanding

due to giving them new properties as a result of various types of activation. One of the most effective types of activation is acid treatment. Acid-activated montmorillonites are used as acid catalysts for various reactions. In addition, recently in the world there has been growing interest in the use of natural minerals and composites based on them as supports for catalysts and dehumidifiers. In this regard, the development of composite materials based on acid-activated montmorillonites with improved texture and strength characteristics is very relevant. Acid activation of calcium and sodium montmorillonites from the Taganskoe deposit was performed with HCl solution. It was shown that the development of the porous structure occurs due to the removal of both interlayer cations (Na^+ , Ca^{2+}) and cations of the octahedral layer (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) during the acid treatment. The texture characteristics and strength properties of extruded composites based on acid-activated montmorillonites are investigated. The nature of the change in the specific surface, pore volume, pore volume distribution and strength of the samples with varying montmorillonite content is analyzed. It was found that composite materials containing 80 wt.% bentonites have a highly developed monodisperse porous structure in the pore size range of 1.8 nm and a specific surface area of 290–330 m^2/g . The strength of the composites reaches 100–115 kg/cm^2 , which is sufficient for industrial supports.

Keywords: montmorillonite, acid activation, composite materials, mesopores, strength.

References

1. Syr'evaja baza bentonitov SSSR i ih ispol'zovanie v narodnom hozjajstve [The raw material base of bentonites of the USSR and their use in the national economy]; Nedra: Moskva, 1972, 86–139.
2. Montes H.G.; Duplay J.; Martinez L.; Geraud Y.; Rousset-Tournier B. Influence of Inter-layer Cations on the Water Sorption and Swelling-Shrinkage of MX80 Bentonite. *Applied Clay Science*. 2003, 23, 309–321.
3. Yang X.; Li F.; Xia M.; Luo F.; Jiang Y. Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulosic biomass carbon based montmorillonite composite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018, 256, 18–24.
4. Vezencev A.I.; Volovicheva N.A. Veshhestvennyj sostav i sorbcionnye harakteristiki montmorillonit sodержashhih glin [The material composition and sorption characteristics of montmorillonite containing clays]. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. 2007, 7, 639–643.
5. Batalova Sh.B. Fiziko-himicheskie osnovy poluchenija i primeneniya katalizatorov i adsorbentov iz bentonitov [Physico chemical basis for the preparation and use of catalysts and adsorbents from bentonites]. Nauka: Alma-Ata, 1986, 55–87.
6. Distanov U.G.; Mihajlov A.S.; Konjuhova T.P. Prirodnye sorbenty SSSR [Natural sorbents of the USSR]. Nedra: Moskva, 1990, 24–56.
7. Moronta A.; Luengo J.; Ramirez Y.; Quinonez J.; Gonzalez E.; Sanchez J. Isomerization of cis-2-butene and trans-2-butene catalyzed by acid- and ion-exchanged smectite-type clays. *Applied Clay Science*. 2005, 29, 117–123.
8. Drozdov B.A.; Doronin V.P.; Sorokina T.P.; Guljaeva T.P.; Dupljakin V.K. Teksturno-prochnostnye svoystva kompozicii oksida aljuminija-montmorillonit [Texture-strength properties of the alumina-montmorillonite composite]. *Kinetika i kataliz*. 2001, 42, 129–138.
9. Neaman A.; Pelletier M.; Villieras F. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite. *Applied Clay Science*. 2003, 22, 153–168.
10. Colina F.G.; Costa J. High-Temperature Reaction of Kaolin with Sodium Hydrogen Sulfate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2005, 44, 4495–4500.

11. Zeynizadeh B.; Rahmani S.; Ilkhanizadeh S. Strongly proton exchanged montmorillonite K10 (H⁺-Mont) as a solid acid catalyst for highly efficient and environmental benign synthesis of biscoumarins via tandem Knoevenagel–Michael reaction. *Polyhedron*. 2019, 168, 48–56.
12. Gates W.P.; Anderson J.S.; Raven M.D.; Churchman G.J. Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterisation of its acid activation products. *Applied Clay Science*. 2002, 20, 189–197.
13. Finevich V.P.; Allert N.A.; Karpova T.R.; Dupljakin V.K. Kompozicionnye nanomaterialy na osnove kislotno-aktivirovannyh montmorillonitov [Composite nanomaterials based on acid-activated montmorillonites]. *Rossiiskij himicheskij zhurnal*. 2007, LI, 69–74.
14. Okada K.; Arimitsu N.; Kameshima Y.; Nakajima A.; Mackenzie M.J.D. Preparation of Porous Silica from Chlorite by Selective Acid Leaching. *Applied Clay Science*. 2005, 30, 116–124.
15. Flessner U.; Jones D.J.; Roziere J.; Zajac J.; Storaro L.; Lenarda M.; Paron M.; Jimenez-Lopez A.; Rodriguez-Castellon E.; Trombetta M.; Busca G. A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001, 168, 247–256.
16. Murray H.H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*. 1999, 34, 393–398.
17. Yadav M.K.; Chudasma C.D.; Jasra R.V. Isomerisation of α -pinene using modified montmorillonite clays. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004, 216, 51–59.
18. Mahmoud S.; Saleh S. Effect of Acid Activation on the De-Tert-Butylation Activity of Some Jordanian Clays. *Clays and Clay Minerals*. 1999, 47, 481–486.
19. Adams J.M.; Clapp T.V.; Clement D.E. Catalysis by montmorillonites. *Clay Minerals*. 1983, 18, 411–421.
20. Shabanova N.A.; Popov V.V.; Sarkisov P.L. Himija i tehnologija nanodispersnyh oksidov [Chemistry and technology of nanosized oxides]. *Akademkniga: Moskva*, 2006, 211–245.
21. Kaplan F.S.; Pivinskij Ju.E. Reologicheskie i kolloidnohimicheskie svoystva keramicheskikh dispersnyh sistem [Rheological and colloid-chemical properties of ceramic disperse systems]. V sb.: Himija i tehnologija silikatnyh i tugoplavkih nemetallicheskih materialov. *Nauka: Leningrad*, 1989, 125–141.

Information about the authors:

Karpova Tatiana Ravil'evna, Candidate of Chemical Sciences, Researcher, Laboratory of Catalytic Processing of Hydrocarbons, Center of New Chemical Technologies BIC (Omsk, Russia). E-mail: ktr@ihcp.ru.

Buluchevskiy Evgeniy Anatol'evich, Candidate of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of Catalytic Processing of Hydrocarbons, Center of New Chemical Technologies BIC (Omsk, Russia). E-mail: bulu@ihcp.ru

Lavrenov Alexander Valentinovich, Doctor of Sciences in Chemistry, Associate Professor, Director Center of New Chemical Technologies BIC (Omsk, Russia). E-mail: lavr@ihcp.ru

УДК 661.7:547.897

DOI: 10.17223/24135542/16/3

С.Ю. Паньшина^{1,2}, О.В. Пономаренко³, А.А. Бакибаев¹, В.С. Мальков¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
(Томск, Россия),

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(Томск, Россия),

³Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева
(Республика Казахстан, Нур-Султан)

Выделение и идентификация олигомеров в синтезе кукурбитурилов

В химии гетероциклических соединений особое место занимают бициклические мочевины, среди которых наибольший интерес вызывают 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (гликолурил) и его производные. Геометрические особенности гликолурилов, а именно каркасная структура, по существу, определили возможность синтеза и изучения на их основе таких супрамолекулярных поликонденсированных соединений, как кукурбит[*n*]урилы. Последние находят широкое применение в синтетической, медицинской отраслях и материаловедении. Кукурбит[*n*]урилы представляют собой макроциклические молекулы, состоящие из гликолурильных мономеров, связанных метиленовыми мостиками ($-\text{CH}_2-$). Атомы кислорода расположены вдоль и наклонены внутрь, образуя частично закрытую полость. Данные системы обычно синтезируют реакцией поликонденсации между гликолурилом и формальдегидом в кислых растворах. Как правило, таким многофункциональным мономерам, как гликолурил, свойственна ступенчатая полимеризация с получением ациклических олигомеров, что приводит к снижению выхода целевого кукурбит[*n*]урила. В данном случае ключевым фактором, влияющим на выход кукурбит[*n*]урила и его структурные параметры, является соотношение исходных реагентов. Идентификация кукурбит[*n*]урилов осложнена чрезвычайно трудной растворимостью, и о формировании макроциклической структуры судят на основании данных рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. В данной работе изучены реакции конденсации гликолурила с формальдегидом в соотношениях 1:1, 1:1.3, 1:4 в кислой среде, где в результате выделены и идентифицированы димерные и тримерные олигомеры – предшественники в синтезе кукурбит[*n*]урилов. Структуры выделенных соединений доказаны на основании данных ИК-, ЯМР-спектроскопии, об олигомерной природе свидетельствуют сигналы концевых NH- и OH-групп. В процессе исследования разработан метод селективного получения олигомеров путем регулирования количества формальдегида. Также найдены условия процесса конденсации, при которых не достигается заключительная стадия циклизации до кукурбит[*n*]урилов, где образование метилольного димера ингибирует дальнейшую конденсацию, так как ONCH_2 -концевые группы «стопорят» дальнейший процесс. Данное строение вещества объясняет то, что при длительной реакции и высокой температуре не образуются нерастворимых осадков, свидетельствующих о формировании макромолекулярных систем.

Ключевые слова: гликолурил, формальдегид, кукурбит[*n*]урилы, олигомеры, конденсация.

Введение

Благодаря каркасности структуры бициклических бисмочевин октанового ряда (гликолурилов), последние послужили основой для создания ценных веществ, используемых в различных сферах человеческой деятельности: дезинфекторов [1, 2], лекарственных препаратов [3, 4], стабилизаторов полимеров [5], самостоятельных взрывчатых веществ или их компонентов [6–8] и других важных веществ и материалов.

Геометрические особенности гликолурилов, по существу, определили возможность синтеза и изучения на их основе супрамолекулярных соединений. В ходе таких исследований установлено, что гликолурилы выступают строительными блоками таких полициклических конденсированных систем, как кукурбит[*n*]урилы [9–11] и бамбус[*n*]урилы [12, 13], обладающих рядом уникальных физико-химических свойств. Кукурбит[*n*]урилы представляют собой поликонденсированные системы, где мономером является гликолурил **1**, молекулы которого в макроцикле связаны между собой метиленовыми ($-\text{CH}_2-$) мостиками (рис. 1). Эти макромолекулы были впервые синтезированы Берендом в 1905 г. путем конденсации гликолурила с формальдегидом [14], но их структура впервые была определена в 1981 г. [15].

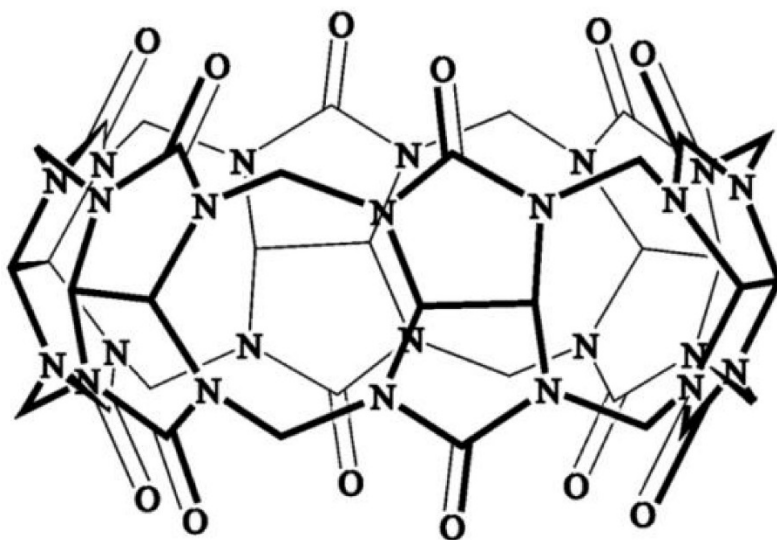


Рис. 1. Структура кукурбит(6)урила

Известно, что макроциклические молекулы кукурбит[*n*]урила обычно получают реакцией поликонденсации между гликолурилом **1** и формальде-

гидом в кислых растворах при температуре выше 50 °С течение суток [16, 17], однако в реакционной смеси всегда может присутствовать различное количество олигомеров. Как правило, многофункциональным мономерам, таким как гликолурил **1**, свойственна ступенчатая полимеризация с получением ациклических олигомеров, что приводит к снижению выхода целевого кукурбит[*n*]урилы [18]. Как известно [19], идентификация кукурбит[*n*]урилов осложнена чрезвычайно трудной растворимостью последних, и о формировании макроциклической структуры судят на основании данных рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

Таким образом, цель данной работы – выделение и идентификация промежуточных продуктов (олигомеров) в синтезе кукурбит[*n*]урилы при эквимолярном соотношении гликолурил **1** – реагент и при избытке формальдегида для понимания химизма формирования макроциклов.

Обсуждение результатов

В данной работе нами изучены реакции конденсации гликолурила **1** с формальдегидом в соотношениях 1:1, 1:1.3, 1:4 в кислой среде (рис. 2), в результате выделены и идентифицированы олигомеры – предшественники **2–4** в синтезе кукурбит[*n*]урилов. Выходы веществ **2**, **3** и **4** составляют 66, 53 и 43% соответственно.

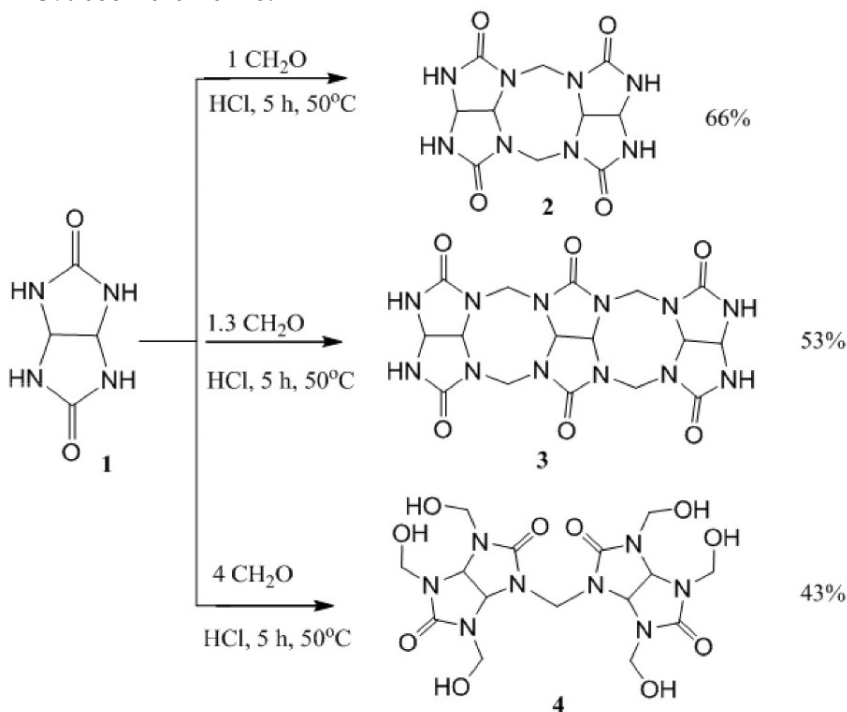


Рис. 2. Синтез олигомеров **2–4** на основе гликолурила **1** и формальдегида

Структуры соединений **2–4** доказаны на основании данных ИК-, ЯМР-спектроскопии. В спектре ^1H ЯМР димера **2** присутствуют сигналы протонов метиновой группы $\text{CH}-\text{CH}$, которые резонируют дублетами при 5,66 и 5,61 м.д. соответственно. Протоны метиленовых мостов $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ проявляются в областях 5,38 и 4,06 м.д.

В спектре ЯМР ^{13}C отчетливо выделен химический сдвиг метиленовых мостов $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ при 51,46 м.д., а $\text{CH}-\text{CH}$ углероды имеют сигнал при 70,25 м.д. и группа $\text{C}=\text{O}$ проявляется при 156,29 м.д.

В ИК-спектре димера **2** установлены полосы: $3\,420\text{ см}^{-1}$ для NH -групп и $1\,710\text{ см}^{-1}$ для амидных $\text{C}=\text{O}$.

В ПМР спектре **3** присутствуют сигналы протонов $\text{CH}-\text{CH}$ -групп в виде дуплетов при 5,61 м.д., 5,56 м.д. и в виде синглета при 5,49 м.д. Протоны метиленовых мостов резонируют дублетами при 4,41 и 5,36 м.д. В спектре ^{13}C ЯМР присутствующие химические сдвиги углеродов групп: $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ при 54,48 м.д., $\text{CH}-\text{CH}$ при 73,27 м.д. и $\text{C}=\text{O}$ в области 159,31 м.д.

В ИК-спектре **3** установлены аналогичные димеру **2** полосы: 3421 см^{-1} для NH -групп и 1706 см^{-1} для амидных $\text{C}=\text{O}$.

Сигналы протонов NH групп соединений **2, 3** в спектрах ^1H ЯМР не обнаруживаются, что, по-видимому, связано с их дейтериообменом с растворителем.

Для тримеров **3** возможны три ориентации в пространстве: эндо-структура, эндо-, экзоструктура и экзоструктура [20]. Очевидно, что эндо-интермедиат [21] более устойчив, чем экзо- и эндо-, экзоструктуры, так как ион-дипольные взаимодействия и водородные связи между карбонильными группами эндосоединения и протонов, как и катионы, увеличивают стабильность эндоконформации в растворе. Именно данные структуры подходящей длины могут быть вовлечены в процесс циклизации с образованием макроциклических молекул типа кукурбит[n]урила.

В процессе синтеза веществ **2** и **3** при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ в условиях кислотного катализа образуется незначительное количество неидентифицированного труднорастворимого осадка.

Необходимо отметить, что тетраметилольный димер **4**, получаемый в процессе конденсации при избытке формальдегида, является свидетельством того, что формирование супрамолекул в данном случае затруднено, так как метилольные концевые группы «стопорят» дальнейший процесс конденсации за счет отсутствия партнера реакции со свободными NH -группами. Данный факт может объяснять, что при длительной реакции и высокой температуре не образуется нерастворимых осадков, свидетельствующих о формировании макромолекулярных систем. Аналогичный димер **4** мы выделили в ходе отдельного эксперимента при нагревании до $60\text{ }^\circ\text{C}$ водного раствора тетраметилолгликолурила **5** при $\text{pH} = 3,4$ (рис. 3).

Структура димера **4** доказана с привлечением данных ИК- и ЯМР-спектроскопии. В спектре ^1H ЯМР имеются два дублета метиновых протонов $\text{CH}-\text{CH}$ при 5,63 и 5,40 м.д., дублет дублетов метилольных CH_2 -групп при 4,09 м.д. и синглет протонов метиленового $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ моста при

3,19 м.д. А в спектре ^{13}C ЯМР, вследствие неэквивалентности $\text{C}=\text{O}$ -группы, дают два химических сдвига при 158,75 и 159,30 м.д. Углероды CHCH резонируют двумя сигналами при 73,27; 66,87 м.д. Отчетливо выделяется пик метиленового моста при 54,48 м.д., а метиловольные углероды CH_2OH слились в один сигнал в области 64,65 м.д.

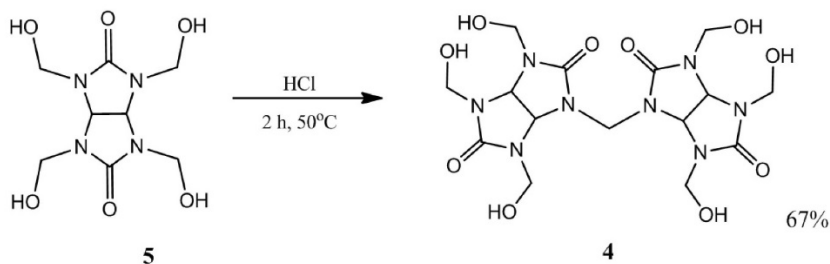


Рис. 3. Синтез димера **4** на основе тетраметилглицолурила **5**

В ИК-спектре тетраольного димера **4**, в отличие от веществ **2**, **3**, установлена широкая полоса поглощения в области 3442 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям OH -групп.

Стоит отметить, что если образование **4** ингибирует дальнейшую конденсацию, то это свидетельствует в пользу того, что процесс олигомеризации протекает ступенчато, а не синхронно (рис. 4).

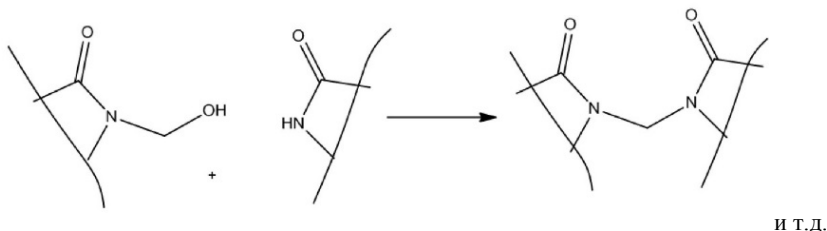


Рис. 4. Химизм конденсации метиловольных производных и гликолурила **1**

Таким образом, в данной работе были выделены и идентифицированы олигомеры-предшественники **2–4** формирования макроциклов по реакции конденсации гликолурила с формальдегидом в соотношениях 1:1, 1:1.3, 1:4 в кислой среде.

Кроме того, были найдены условия процесса конденсации, при которых не достигается заключительная стадия циклизации до кукурбит[n]урилов.

Разработан метод селективного получения олигомеров **2–4** путем регулирования количества формальдегида.

Результаты региорегулируемого процесса конденсации дают дополнительную информацию о путях образования кукурбит[n]урилов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР для соединений **2–4** записывали на спектрометре Bruker AVANCE III HD (Bruker, США) с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно в растворе D_2O , внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС).

ИК-спектры (KBr) для **2–4** регистрировали на спектрометре FTIR Bruker Alpha (Bruker, США) в диапазоне 400–4 000 см^{-1} .

Температуры плавления определяли на приборе Buchi (Buchi AG, Швейцария).

Синтез олигомеров 2–4

Получение димера 2. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и холодильником, помещают 7,1 г (0,05 моль) гликолурила **1**, 25 мл воды и 10 мл концентрированной кислоты HCl при перемешивании. После гомогенизации смеси добавляют 3,75 мл (0,05 моль) 40%-го раствора формальдегида. Смесь выдерживают в течение 5 ч при температуре 50 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, фильтрат после охлаждения оставляют стоять на 12 ч. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывают и промывают холодной водой и получают **2** количеством 10,16 г (66%). Т. разл. более 320 °С [18].

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, D_2O) δ , м.д.: 5,66 (д, $J = 7,5$ Гц, 2H, CH), 5,61 (д, $J = 7,5$ Гц, 2H, CH), 5,38 (д, $J = 15$ Гц, 2H, CH_2), 4,06 (д, $J = 15$ Гц, 2H, CH_2). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, D_2O) δ , м.д.: 156,29 (C=O), 70,25 (CHCH), 51,46 (CH_2). ИК-спектр (KBr) см^{-1} : 3 420 (NH), 2 828 (CH), 1 710 (C=O).

Получение тримера 3. Синтез вещества **3** проводили аналогично получению димера **2**, при смешении 7,1 г (0,05 моль) гликолурила **1** и 5 мл (0,067 моль) 40% раствора формальдегида. Выход **3** составил 12,57 г (53%). Т. разл. более 350 °С.

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, D_2O) δ , м.д.: 5,61 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H, CH), 5,56 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H, CH), 5,49 (с, 2H, CH), 5,36 (д, $J = 15$ Гц, 4H, CH_2), 4,41 (д, $J = 15$ Гц, 4H, CH_2). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, D_2O) δ , м.д.: 159,31 (C=O), 73,27 (CHCH), 54,48 (CH_2). ИК-спектр (KBr) см^{-1} : 3421 (NH), 2 827 (CH), 1 706 (C=O).

Получение димера 4. Метод А. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и холодильником, помещают 7,1 г (0,05 моль) гликолурила **1**, 25 мл воды и 10 мл концентрированной кислоты HCl при перемешивании. После гомогенизации смеси добавляют 15 мл (0,2 моль) 40%-го раствора формальдегида. Смесь выдерживают в течение 5 ч при температуре 50 °С и после отгоняют 3 части воды. Далее охлажденную реакционную массу разбавляют 100 мл метанола. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывают и промывают метанолом. Выход **4** составил 10,23 г (43%). Т. разл. более 280 °С.

Метод Б. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и холодильником, помещают 6,55 г (0,025 моль) тетраметилолгликолурила **5**, 50 мл воды

и 1 мл концентрированной кислоты HCl при перемешивании. Смесь выдерживают в течение 2 ч при температуре 60 °С и после отгоняют 3 части воды. Далее охлажденную реакционную массу разбавляют 100 мл метанола. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывают и промывают метанолом. Выход **4** составил 7,98 г (67%). Т. разл. более 280 °С.

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, D_2O) δ , м.д.: 5,63 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H, CH), 5,40 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H, CH), 4,09 (дд, $J = 27, 15$ Гц, 12H, CH_2), 3,19 (с, 2H, CH_2). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, D_2O) δ , м.д.: 158,75 (C=O), 159,30 (C=O), 73,27, 66,87 (CHCH), 64,65 (CH_2OH), 54,48 (CH_2). ИК-спектр (KBr) cm^{-1} : 3 442 (OH), 2 880 (CH), 1 703 (C=O).

Тетраметилполгликолурил **5** был синтезирован по методике, ранее описанной в [22].

Литература

1. Beilfuss W., Gradtko R., Krull I., Steinhauer K. Patent DE 102004059041.2006.
2. Denk A., Emter A., Moddick C. Patent GB 2354771.2001.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М. : Новая волна, 2005. С. 86.
4. Прокопов А.А., Костебелов Н.Б., Берланд А.С. Изучение экстракции альбикара из организма крыс // Химико-фармацевтический журнал. 2002. № 3. С. 13–16.
5. Бакибаев А.А., Яговкин А.Ю., Вострецов С.Н. Методы синтеза азотсодержащих гетероциклов с использованием мочевины и родственных соединений // Успехи химии. 1998. № 67. С. 333–352.
6. Cui K., Xu G., Xu Z., Wang P., Xue M., Meng Z., Li J., Wang B., Ge Z., Qin G. Synthesis and Characterization of a Thermally and Hydrolytically Stable Energetic Material based on N-nitrourea // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2014. № 39. P. 662–669.
7. Zharkov M.N., Kuchurov I.V., Fomenkov I.V., Zlotin S.G., Tartakovsky V.A. Nitraton of glycoluril derivatives in liquid carbon dioxide // Mendelevov Communication. 2015. № 25. P. 15–16.
8. Fang Y., Li F. Hanneng cailiao Energ. Mater. 1996. № 4 (2). P. 62–67.
9. Assaf K.I., Nau W.M. Cucurbiturils: from synthesis to high-affinity binding and catalysis // Chemical Society Reviews. 2015. № 44. P. 394–418.
10. Barrow S.J., Kasera S., Rowland M.J., del Barrio J., Scherman O.A. Cucurbituril-Based Molecular Recognition // Chemical Reviews. 2015. № 115. P. 12320–12406.
11. Lagona J., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S., Isaacs L. The cucurbit[n]uril family // Angewandte Chemie International Edition. 2005. № 44. P. 4844–4870.
12. Havel V., Babiak M., Sindelar V. Modulation of Bambusuril Anion Affinity in Water // Chemistry-A European Journal. 2017. № 23 (37). P. 8963–8968.
13. Svec J., Necas M., Sindelar V. Bambus[6]uril // Angewandte Chemie International Edition. 2010. № 122. P. 2428–2431.
14. Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.Y. Cucurbituril // Journal of the American Chemical Society. 1981. № 103. P. 7367–7368.
15. Behrend R., Meyer E., Rusche F. Ueber condensations producte aus glycoluril und formaldehyde // Justus Liebig's Annalen der Chemie. 1905. № 339. P. 1–37.
16. Kim J., Jung I.S., Kim S.Y., Lee E., Kang J.K., Sakamoto S., Yamaguchi K., Kim K. New Cucurbituril Homologues: Syntheses, Isolation, Characterization, and X-ray Crystal Structures of Cucurbit[n]uril ($n = 5, 7$, and 8) // Journal of the American Chemical Society. 2000. № 122. P. 540–541.
17. Day A., Arnold A.P., Blanch R.J., Snushall B. Controlling Factors in the Synthesis of Cucurbituril and Its Homologues // The Journal of Organic Chemistry. 2001. № 66. P. 8094–8100.

18. Huang W.-H., Zavalij P.Y., Isaacs L. Cucurbit[n]uril Formation Proceeds by Step-Growth Cyclo-oligomerization // *Journal of the American Chemical Society*. 2008. № 130. P. 8446–8454.
19. Gerasko O.A., Virovets A.V., Samsonenko D.G., Tripol'skaya A.A., Fedin V.P., Fenskeb D. Synthesis and crystal structures of supramolecular compounds of cucurbit[n]urils ($n = 6, 8$) with polynuclear strontium aqua complexes // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2003. № 52 (3). P. 585–593.
20. Jansen K., Wego A., Buschmann H.-J., Schollmeyer E., Döpp D. Glycoluril derivatives as precursors in the preparation of substituted cucurbit[n]urils // *Designed Monomers and Polymers*. 2003. № 6 (1). P. 43–55.
21. Day A.I., Arnold A.P. Cucurbiturils and method for synthesis. Patent WO 00/68232.2000.
22. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Яговкин А.Ю., Быстрицкий Е.Л. Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевины. Томск : Аграф-Пресс, 2007. С. 126–129.

Информация об авторах:

Паньшина Светлана Юрьевна, аспирант 3-го года обучения, Национальный исследовательский Томский государственный университет; лаборант, Лаборатория органического синтеза, Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Томск, Россия). E-mail: janim_svetatusik@mail.ru

Пonomarenko Оксана Владимировна, PhD-докторант 3-го года обучения, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева (Нур-Султан, Республика Казахстан). E-mail: oksana.ponomarenko.88@mail.ru

Бакибаев Абдигали Абдиманопович, доктор химических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: bakibaev@mail.ru

Мальков Виктор Сергеевич, кандидат химических наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: malkov.vics@gmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 16, 29–38. DOI: 10.17223/24135542/16/3

**Svetlana Yu. Panshina^{1,2}, Oxana V. Ponomarenko³,
Abdighali A. Bakibaev¹, Victor S. Malkov¹**

¹*National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

²*National Research Tomsk Polytechnical University (Tomsk, Russia)*

³*L.N. Gumilyov Eurasian National University (Nur-Sultan, Kazakhstan)*

Segregation and identification of oligomers in the synthesis of cucurbiturils

Bicyclic ureas, especially 2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octan-3,7-dione (glycoluril) and its derivatives, have a special place in chemistry of heterocyclic compounds. The geometrical features of glycolurils, and in particular the framework structure, essentially determined the possibility of synthesizing and studying on their basis supramolecular polycondensed compounds such as cucurbit[n]urils, which are used in the synthetic, medical, and material sectors. Cucurbit[n]urils are macrocyclic molecules consisting of glycoluril monomers linked by methylene bridges (-CH₂-). Oxygen atoms are located along and tilted inward, forming a partially closed cavity. These systems are usually synthesized by a polycondensation reaction between glycoluril and formaldehyde in acidic solutions. As a rule, for multifunctional monomers such as glycoluril, stepwise polymerization is typical with the production of acyclic

oligomers, which leads to a decrease in the yield of the target cucurbit[n]uril. In this case, the key factor affecting the yield of cucurbit[n]uril and its structural parameters is the ratio of the starting reagents. The identification of cucurbit[n]urils is complicated by extremely difficult solubility. The formation of a macrocyclic structure is confirmed on the basis of X-ray diffraction analysis and IR spectroscopy. In this work, we studied the condensation reactions of glycoluril with formaldehyde in the ratios 1: 1, 1: 1.3, 1: 4 in an acidic medium, where dimeric and trimeric oligomers, the precursors in the synthesis of cucurbit[n]urils, were isolated and identified. The structures of the isolated compounds are proved on the basis of IR, NMR spectroscopy. The oligomeric nature is evidenced by the signals of the terminal NH- and OH-groups. In the process of research, a method for the selective production of oligomers by regulating the amount of formaldehyde was developed. The conditions of the condensation process were also found under which the final stage of cyclization to cucurbit[n]urils is not achieved, where the formation of a methylol derivative inhibits further condensation, since the OHCH₂-groups "stop" the further process. This structure of the substance explains that during a long reaction and high temperature insoluble precipitates do not form, indicating the formation of macromolecular systems.

Keywords: glycoluril, formaldehyde, cucurbit[n]urils, oligomers, condensation.

References

1. Beilfuss W.; Gradtko R.; Krull I.; Steinhauer K. Patent DE 102004059041.2006.
2. Denk A.; Emter A.; Moddick C. Patent GB 2354771.2001.
3. Mashkovskij M.D. Lekarstvennye sredstva [Medicinal substances]; Novaja volna: Moskva, 2005, 86.
4. Prokopov A.A.; Kosteblov N.B.; Berland A.S. Izuchenie jekstrakcii al'bikara iz organizma krysa. [Study of excretion of albicarb from the body of rats]. Himiko-farmaceuticheskij zhurnal. 2002, 3, 13–16.
5. Bakibaev A.A.; Jagovkin A.Ju.; Vostrecov S.N. Metody sinteza azotsoderzhashchih geterociklov s ispol'zovaniem mochevin i rodstvennyh soedinenij [Methods of synthesis of nitrogen-containing heterocycles using ureas and related compounds]. Uspehi himii. 1998, 67, 333–352.
6. Cui K.; Xu G.; Xu Z.; Wang P.; Xue M.; Meng Z.; Li J.; Wang B.; Ge Z.; Qin G. Synthesis and Characterization of a Thermally and Hydrolytically Stable Energetic Material based on N-nitro urea. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2014, 39, 662–669.
7. Zharkov M.N.; Kuchurov I.V.; Fomenkov I.V.; Zlotin S.G.; Tartakovsky V.A. Nitraton of glycoluril derivatives in liquid carbon dioxide. Mendeleev Communication. 2015, 25, 15–16.
8. Fang Y.; Li F. Hanneng cailiao Energ. Mater., 1996, 4 (2), 62–67.
9. Assaf K.I.; Nau W.M. Cucurbiturils: from synthesis to high-affinity binding and catalysis. Chemical Society Reviews. 2015, 44, 394–418.
10. Barrow S.J.; Kasera S.; Rowland M.J.; del Barrio J.; Scherman O.A. Cucurbituril-Based Molecular Recognition. Chemical Reviews. 2015, 115, 12320–12406.
11. Lagona J.; Mukhopadhyay P.; Chakrabarti S.; Isaacs L. The cucurbit[n]uril family. Angewandte Chemie International Edition. 2005, 44, 4844–4870.
12. Havel V.; Babiak M.; Sindelar V. Modulation of Bambusuril Anion Affinity in Water. Chemistry-A European Journal. 2017, 23 (37), 8963–8968.
13. Svec J.; Necas M.; Sindelar V. Bambus[6]uril. Angewandte Chemie International Edition. 2010, 122, 2428–2431.
14. Freeman W.A.; Mock W.L.; Shih N.Y. Cucurbituril. Journal of the American Chemical Society. 1981, 103, 7367–7368.
15. Behrend R.; Meyer E.; Rusche F. Ueber condensations producte aus glycoluril und formaldehyde. Justus Liebig's Annalen der Chemie. 1905, 339, 1–37.

16. Kim J.; Jung I.S.; Kim S.Y.; Lee E.; Kang J.K.; Sakamoto S.; Yamaguchi K.; Kim K. New Cucurbituril Homologues: Syntheses, Isolation, Characterization, and X-ray Crystal Structures of Cucurbit[n]uril ($n = 5, 7$, and 8). *Journal of the American Chemical Society*. 2000, 122, 540–541.
17. Day A.; Arnold A.P.; Blanch R.J.; Snushall B. Controlling Factors in the Synthesis of Cucurbituril and Its Homologues. *The Journal of Organic Chemistry*. 2001, 66, 8094–8100.
18. Huang W.-H.; Zavalij P.Y.; Isaacs L. Cucurbit[n]uril Formation Proceeds by Step-Growth Cyclo-oligomerization. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, 130, 8446–8454.
19. Gerasko O.A.; Virovets A.V.; Samsonenko D.G.; Tripol'skaya A.A.; Fedin V.P.; Fenskeb D. Synthesis and crystal structures of supramolecular compounds of cucurbit[n]urils ($n = 6, 8$) with polynuclear strontium aqua complexes. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2003, 52 (3), 585–593.
20. Jansen K.; Wego A.; Buschmann H.-J.; Schollmeyer E.; Döpp D. Glycoluril derivatives as precursors in the preparation of substituted cucurbit[n]urils. *Designed Monomers and Polymers*. 2003, 6 (1), 43–55.
21. Day A.I.; Arnold A.P. Cucurbiturils and method for synthesis. Patent WO 00/68232.2000.
22. Bakibaev, A.A.; Mamaeva, E.A.; Janovskij, V.A.; Jagovkin, A.Ju.; Bystrickij, E.L. Preparativnye metody sinteza azotsoderzhashhih soedinenij na osnove mochevin [Preparative methods for the synthesis of nitrogen-containing compounds based on urea]; Agraf-Press: Tomsk, 2007, 126–129.

Information about the authors:

Panshina Svetlana Yur'evna, 3d year postgraduate of specialty chemistry, National Research Tomsk Polytechnical University; analyst of the Laboratory of Organic Synthesis, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: janim_svetatusik@mail.ru.

Ponomarenko Oxana Vladimirovna, 3-year PhD student of specialty chemistry. L.N. Gumilyov Eurasian National University (Nur-Sultan, Kazakhstan) E-mail: oksana.ponomarenko.88@mail.ru.

Bakibaev Abdigali Abdimanapvich, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Leading Researcher of the Laboratory of Organic Synthesis, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: bakibaev@mail.ru.

Malkov Victor Sergeevich, Candidate of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of Organic Synthesis, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: malkov.vics@gmail.com.

УДК 546.72, 682.815+22
DOI: 10.17223/24135542/16/4

У.А. Гасанова

*Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева
Национальной АН Азербайджана (Республика Азербайджан, Баку)*

Диаграмма состояния системы $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$. Получение и некоторые свойства четверного соединения $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$

Методами физико-химического анализа впервые изучены фазовые равновесия в системе $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ и построена диаграмма ее состояния. Установлено, что система $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{FeS-In}_2\text{S}_3\text{-PbS}$ и характеризуется образованием четверного соединения состава $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ ($\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$). Соединение $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ плавится конгруэнтно при 1150 К и является фазой переменного состава. Растворимость на основе троилитной модификации (FeS) при 300 К составляет 1,0 мол. %, на основе четверного соединения растворимость охватывает от 35 до 46 мол. % $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$, а растворимость на основе $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ составляет 10 мол. % FeS . Установлено, что соединение $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ с исходными сульфидами образует эвтектическое равновесие.

Ключевые слова: диаграмма состояния, фазовое равновесие, соединение, эвтектика, растворимость, рентгенографический анализ.

Введение

Из литературных данных известно, что многокомпонентные сульфидные соединения, особенно содержащие магнитные (FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, FeIn_2S_4 и др.) ионы, являются функциональными материалами и используются в изготовлении магнитооптических приборов [1–5].

В системе $\text{PbS-In}_2\text{S}_3$ образуются тройные соединения состава PbIn_2S_4 и $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ [5]. Оба соединения плавятся конгруэнтно при температуре 1163 и 1178 К соответственно, образуя между собой и исходными сульфидами эвтектики. По данным [5], соединение $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (параметры кристаллической решетки $a = 27,632$; $b = 3,863$; $c = 15,705 \text{ \AA}$; $\beta = 95,9$; $z = 2$, пр. гр. c^2/m), а PbIn_2S_4 относится к ромбической сингонии с параметрами кристаллической решетки $a = 11,688$; $b = 3,8528$; $c = 13,763 \text{ \AA}$; $Z = 4$, пр. гр. Pnma .

Цель настоящей работы – определение фазового равновесия в системе $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ и изучение некоторых физико-химических свойств образующихся фаз переменного состава.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза сплавов $(\text{FeS})_{1-x}(\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21})_x$ были взяты элементарные компоненты особой чистоты: индий марки ВЗ, сера «ОСЧ» марки В4, железо карбонильное В4 и свинец марки С000.

Синтез образцов для исследования проводили в откачанных кварцевых ампулах при температуре 1 250–1 300 К. Следует отметить, что сплавы, содержащие >70 мол.% FeS из-за растрескивания ампулы и увеличения объёма получали в двустенных кварцевых ампулах. После 45-минутного удержания ампулы при максимальной температуре, образцы охлаждали со скоростью 40 °/м и отжигали при 600–400 К. После такой термообработки удалось получить компактные образцы, пригодные для физико-химического анализа.

Следует отметить, что четверные сплавы получены сплавлением из исходных сульфидов (FeS, Pb₆In₁₀S₂₁) ампульным методом при 1 350–1 400 К. В этом случае в качестве исходного была взята троилитная модификация FeS, полученная нами по специальной методике [8–9]. Всего было синтезировано 20 сплавов различного состава, включая исходные компоненты (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

**Результаты ДТА, РФА и металлографических измерений
для сплавов системы FeS-Pb₆In₁₀S₂₁**

Состав, мол. %		Тепловые эффекты нагрева, К	Плотность, г/см ³	Микротвердость, МПа	Фазовый со- став
FeS	Pb ₆ In ₁₀ S ₂₁				
100	0,0	1 400	4,84	2 500 ----	α (однофазн. FeS)
97	3,0	1270, 1 340	4,85	2 550 ----	двухфазн. (α+γ)
95	5,0	410, 560, 1 160, 1 280	4,85	2 550 ----	α- FeS+γ
90	10	410, 560, 980, 1 275	4,90	2 550 ----	α- FeS+γ
85	15	410, 560, 980, 1 070	4,96	2 550 ----	α- FeS+γ
80	20	420, 560, 980	5,00	2 550 ----	α- FeS+γ
75	25	410, 560, 480, 1 050	5,16	2 550 ----	α- FeS+γ
70	30	400, 560, 1 000, 1 150	5,38	эвтектика	α- FeS+γ
65	35	1 080, 1 130	5,75	2 550	α- FeS+γ
60	40	1 150	5,893	2 850	γ-(однофазн.)
55	45	1 100, 1 140	5,870	2 950	γ
50	50	1030, 1 115	5,82	2 950	двухфазн. (α+γ)
40	60	950, 1 050	5,76	2 950	γ+σ
35	65	950, 1 000	5,70	3 350	γ+σ
30	70	950	5,64	эвтектика	γ+σ
20	80	950, 1 060	5,40	----3 350	γ+σ
15	85	950, 1 100	5,42	----3 350	γ+σ
10	90	1 010, 1 135	4,76	----3 350	однофазн. (σ)
5,0	95	1 040, 1 165	4,65	----3 280	σ
0,0	100	1 178	4,62	----3 200	однофазн. (σ)

Синтезированные сплавы изучали методами физико-химического анализа, дифференциального термического анализа (ДТА) (термоанализатор НТР-73, термопара хромель-алюмелевая, скорость нагрева 7 °/мин, этало-

ном служил прокаленный Al_2O_3). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER (Bruker, Германия) (CuK_α -излучение, Ni-фильтр), микроструктурный анализ выполняли на микроскопе типа МИМ-7, а микротвердость определяли на микротвердомере марки PMT-3.

Результаты и их обсуждение

По данным дифференциального термического анализа в системе $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ протекает сложное химическое взаимодействие. На термограммах сплавов системы имеются по два тепловых эффекта (за исключением сплавов, содержащих 5–30 мол.% $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$, который имеет четыре тепловых эффекта, связанных с фазовым переходом сульфида железа), относящиеся к ликвидусу и солидусу.

Микроскопическое исследование полированных и протравленных образцов (в качестве травителя использовали разбавленный раствор азотной кислоты) показало, что образцы, содержащие 0÷1,0; 35÷46 и 90–100 мол. % $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$, однофазные, а все остальные промежуточные сплавы являются двухфазными.

Диаграмма состояния системы $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$, построенная по данным физико-химического анализа, приведена на рис. 1.

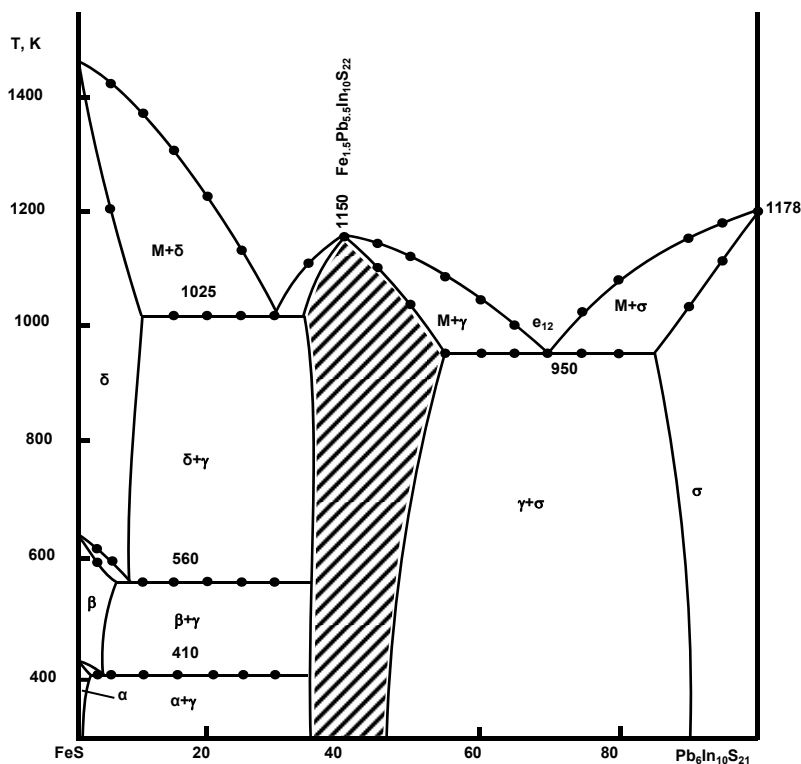


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}$

Как видно из рис. 1, система является квазибинарным сечением и характеризуется образованием четверного соединения при соотношении компонентов 2:3. Рациональный состав соединения $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{10}\text{S}_{44}(\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22})$. Это соединение плавится конгруэнтно при температуре 1150 К и является фазой переменного состава. Область гомогенности соединения $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$ в интервале концентрации 35 и 56 мол. % $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$. Как видно из рис. 1, четверное соединение делит систему $\text{FeS}-\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ на две подсистемы: $\text{FeS}-\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ и $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22} - \text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$. Как видно, обе подсистемы относятся к эвтектическому типу. Координаты эвтектик: 20 мол. % $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$, $T = 980\text{K}$ и 70 мол. % $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$, $T = 950\text{K}$.

Ликвидус системы состоит из трех ветвей первичной кристаллизации фаз $\delta\text{-FeS}$, $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$. Область первичной кристаллизации $\delta\text{-FeS}$ охватывает интервал концентрации 0–20 мол. % $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ и $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$. Область первичной кристаллизации α -фазы расположена в интервале концентрации 70–100 мол. % $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$.

Как видно из T-X диаграммы состояния на рис. 1, при низкой температуре (360 К) между компонентами образуются ограниченные области твердых растворов. По результатам микроскопического анализа на основе $\alpha\text{-FeS}$ образуются 1,0 мол. %, на основе тройного соединения ($\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$) 10 мол. % твердых растворов.

Под влиянием второго компонента температуры фазовых переходов $\alpha\text{-FeS} \leftrightarrow \beta\text{-FeS} \leftrightarrow \delta\text{-FeS}$ уменьшаются и происходят при 410 и 560 К, соответственно. Указанные фазовые переходы относятся к эвтектоидным типам.

Образование в системе $\text{FeS}-\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ новой фазы подтверждено и данными РФА (см. табл. 2, рис. 2).

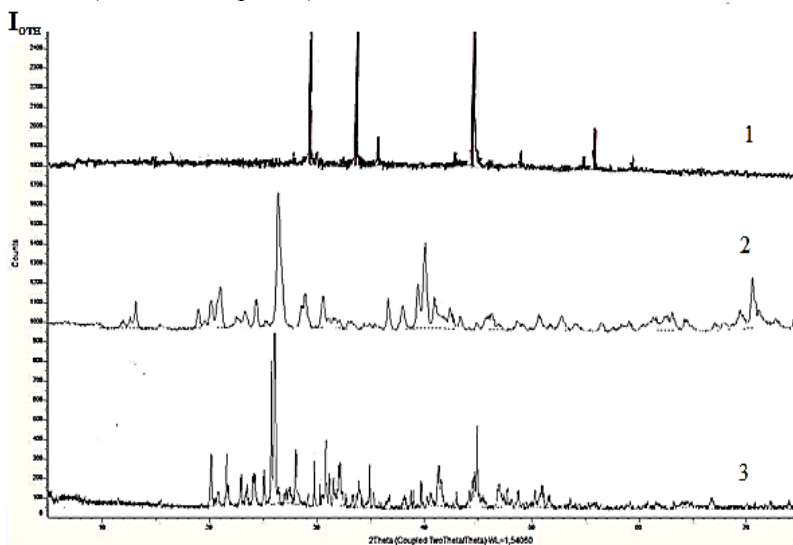


Рис. 2. Дифрактограмма сплавов системы $\text{FeS}-\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$:
1 – FeS ; 2 – $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$; 3 – $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$

Таблица 2

Рентгенограмма троилита (α -FeS) тройного соединения и новой фазы (Fe_{1,5}Pb_{5,5}In₁₀S₂₂) для сравнения

α -FeS		Fe _{1,5} Pb _{5,5} In ₁₀ S ₂₂		Pb ₆ In ₁₀ S ₂₁	
d-эксп.	I/J ₀	d-эксп.	I/J ₀	d-эксп.	I/J ₀
5,15858	3,2	3,4955	5	13,6423	5
4,72840	3,5	4,6638	8	13,7474	5
2,98650	75,4	4,5243	20	9,8469	5
2,93453	4,6	4,2721	5	7,8205	5
2,66088	75	3,9589	25	6,5447	10
2,52734	13	3,8767	30	5,4341	10
2,15453	6,9	3,8037	40	4,9224	10
2,13830	2,8	3,6812		4,5862	20
2,09139	100	3,63085	20	4,5169	55
1,95262	3	3,5806	30	4,2813	10
1,92420	8,6	3,4203	100	3,9585	50
1,7483	6,4	3,28197	25	3,4050	20
1,72463	2,1	3,1833	20	3,8649	60
1,63694	1,3	3,12978	10	3,8255	20
1,62682	2,6	3,05198	5	3,7259	5
1,50366	2,7	2,89096	40	3,6999	5
1,46878	2,3	2,83284	30	3,6564	20
1,44766	1,9	2,7443	80	3,5599	100
1,42304	2,6	2,7095	40	3,4979	5
1,34569	0,6	2,6663	20	3,4291	65
1,33129	7,4	2,6317	15	3,2709	65
		2,53436	15	3,1906	10
		2,4514	10	3,1607	10
		2,34255	20	3,1335	30
		2,33335	20	3,1037	5
		2,2348	20		
		2,05127	20		
		1,92382	70		
		1,83840	25		
		1,82911	10		
		1,80038	10		
		1,77746	5		
		1,73402	5		
		1,70263	5		
		1,67420	20		
		1,66045	10		

Как видно из рис. 2, сравнение рентгенограмм FeS, Pb₆In₁₀S₂₁ и Fe_{1,5}Pb_{5,5}In₁₀S₂₂ показывает, что на рентгенограмме четверного соединения имеется ряд сильных дифракционных линий, которые по значениям межплоскостных расстояний и интенсивностей отличаются от линий исходных сульфидов.

По данным РФА, в интервале концентраций 35–46 мол. % Pb₆In₁₀S₂₁ на рентгенограммах присутствуют только дифракционные линии четверного соединения Fe₃Pb₁₁In₂₀S₄₄. Это показывает, что соединение Fe₃Pb₁₁In₂₀S₄₄

является фазой переменного состава. В интервале концентраций 1,0–35 мол. % $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ наблюдаются линии $\alpha\text{-FeS}$ (твердый раствор на основе FeS и γ -твердый раствор на основе $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$), а в области концентрации 46–90 мол. % $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ наблюдаются линии γ и δ (твердый раствор на основе $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$).

Расчет рентгенограммы четверного соединения $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$ показал, что оно кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет следующие параметры кристаллической решетки: $a = 14,558$; $b = 3,8556$; $c = 15,558$ Å, $\beta = 96,876^\circ$, $V = 867\text{Å}^3$, $z = 1$. Экспериментальные и вычисленные плотности составляют $d = 5,845$ и $d = 5,893$ г/см³ соответственно. Анализ литературных данных показывает, что соединение $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$ изоструктурно с известным соединением $\text{Sn}_{5,5}\text{In}_{11}\text{S}_{22}$ [10]. Образование в системе $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ новой фазы $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ подтверждено и результатами измерения микротвердости. Измерение показало, что в зависимости от состава наблюдается три набора значений микротвердости: 2 500–2 550, 2 850–2 950, 3 200–3 350 МПа, относящиеся к микротвердостям α -твердых растворов на основе $\alpha\text{-FeS}$, α -твердых растворов на основе четверного соединения и $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$.

Вычислены стандартные термодинамические функции соединения $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$, имеющие следующие значения: $-\Delta_f H_{298}^0 = 833 \pm 34$ кс/мол, $-\Delta_f G_{298}^0 = 757 \pm 34$ кс/мол, $S_{298}^0 = 334 \pm 2$ мол/К.

Заключение

Таким образом, в работе впервые изучены фазовые равновесия в системе $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что диаграмма состояния системы $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ является квазибинарной и характеризуется образованием четверного соединения состава $\text{Fe}_{1,5}\text{Pb}_{5,5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$, плавящегося конгруэнтно при 1 150 К. Четверное соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет параметры решетки: $a = 14,558$; $b = 3,8556$; $c = 15,558$; $\beta = 96,876^\circ$; $z = 1$.

Литература

1. Nakatsuiji S., Tonomura H., Onuma K. et al. Spin disorder and order in quasi 2D triangular Heisenberg antiferromagnetics: comparative study of FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ and NiGa_2S_4 // Phys. Rev. Letters. 2007. Vol. 99, № 1–4. P. 157–203.
2. Rusuanskii K.Z., Haeuseler H., Bercha D.M. Band structure calculations on the layered compounds FeGa_2S_4 and NiGa_2S_4 // J. Phys. Chem. solids. 2002. Vol. 63, № 11. P. 2019–2028.
3. Haeuseler H. CoGaInS_4 , eine neue Verbindung mit FeGa_2S_4 -Struktur = CoGaInS_4 , un nouveau composé de structure de type FeGa_2S_4 , CoGaInS_4 , a new compounds with FeGa_2S_4 // Mater. Res. Bull. 1986. Vol. 21, № 6. P. 709–712.
4. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М. Магнитные свойства твердых растворов $(\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // ЖНХ. 2016. Т. 61, № 2. С. 461–467.
5. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В., Новоторцев В.М. Магнитные диаграммы твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ // ЖНХ. 2017. Т. 62, № 2. С. 361–371.

6. Труханов С.В., Боднар И.В., Зафар М.А. Магнитные и электрические свойства твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ // J. Magn. Magn. Mater. 2015. Vol. 379, № 1. P. 22–27.
7. Kramer V., Berroth K. Phase investigations in the system $\text{PbS-In}_2\text{S}_3$ and the crystal structure of PbIn_2S_4 and $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15, № 3. P. 299–308.
8. Гасанова У.А., Алиев О.М., Бахтиярлы И.Б., Мамедов Ш.Г. Исследование системы FeS-PbS // ЖНХ. 2019. Т. 64, № 2. С. 1–5.
9. Asadov M.M., Mustafayeva S.N., Hasanova U.A., Aliev O.M. et.al. Thermodynamics of $\text{FeS-PbS-In}_2\text{S}_3$ and properties of intermediate phases // Defect and Diffusion Forum. 2018. Vol. 385. P. 175–281.
10. Matsushita Y., Ueda Y. Crystal structure and physical properties of $\text{Sn}_{5.5}\text{In}_{11}\text{S}_{22}$ // J. Inorgan Chem. 2006. Vol. 45. P. 2022–2026.

Информация об авторе:

Гасанова Ульвия Адыгозал, аспирант, Институт катализа и неорганической химии им. Академика М.Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана (Баку, Республика Азербайджан). E-mail: inulviyya@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 15, 39–46. DOI: 10.17223/24135542/16/4

Ulvia A. Hasanova

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Academician M.F. Nagiyev,
National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan)*

System state diagram $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$. Preparation and some properties of the quaternary compound $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$

It is known that multicomponent sulfide compounds especially containing magnetic (FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, FeIn_2S_4 , etc.) ions are functional materials and are used in the manufacture of magneto-optical devices. The synthesized alloys were studied by methods of physicochemical analysis, differential thermal analysis (DTA) (NTR-73 thermal analyzer chromel-alumel thermocouple, heating rate 70 / min, calcined Al_2O_3 served as a reference). X-ray diffraction analysis was carried out on a Bruker D2 PHASER X-ray diffractometer ($\text{CuK}\alpha$ radiation, Ni filter); MSA- was performed on a MIM-7 microscope, and microhardness was determined on a PMT-3 microhardness tester. Using the methods of physicochemical analysis, the phase equilibria in the $\text{FeS-Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ system were studied and its state diagram was constructed first time. It has been established that the system is a quasibinary section of the quasiternary system $\text{FeS-In}_2\text{S}_3\text{-PbS}$ and is characterized by the formation of a quaternary compound of the composition $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ ($\text{Fe}_{1.5}\text{Pb}_{5.5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$). The $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ compound melts congruently at 1150 K and is a phase of variable composition. The solubility based on troilite modification (FeS) at 300K is 1.0 mol%, based on the quasiternary compound, the solubility covers 35 to 46 mol% of $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ and the solubility based on $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ is 10 mol% FeS . It was found that the compound $\text{Fe}_3\text{Pb}_{11}\text{In}_{20}\text{S}_{44}$ with the initial sulfides forms a eutectic equilibrium.

Keywords: state diagram, phase equilibrium, compound, eutectic, solubility, X-ray analysis.

References

1. Nakatsuiji S.; Tonomura H.; Onuma K. et al. Spin disorder and order in quasi 2D triangular Heisenberg antiferromagnetics: comparative study of FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ and NiGa_2S_4 , Phys. Rev. Lettters. 2007, 99, 1–4, 157–203.

2. Rusuanskii K.Z.; Haeuseler H.; Bercha D.M. Band structure calculations on the layered compounds FeGa_2S_4 and NiGa_2S_4 . *J. Phys. Chem solids*. 2002, 63, 2019–2028.
3. Haeuseler H. CoGaInS_4 , eine neue Verbindung mit FeGa_2S_4 -Struktur CoGaInS_4 , un nouveau composé de structure de type FeGa_2S_4 , CoGaInS_4 , a new compound with FeGa_2S_4 . *Mater. Res. Bull.* 1986, 21 (6), 709–712.
4. Aminov T.G.; Shabunina G.G.; Novotortsev V.M. Magnetic properties of solid solutions $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$. *ZhNKh*. 2016, 61 (2), 461–467.
5. Aminov T.G.; Shabunina G.G.; Busheva E.V.; Novotortsev V.M. Magnetic diagrams of $\text{Cu}_2\text{-xSbxSe}_4$ solid solutions. *ZhNKh*. 2017, 62 (2), 361–371.
6. Trukhanov S.V.; Bodnar I.V.; Zafar M.A. Magnetic and electrical properties of $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ solid solutions. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015, 379 (1), 22–27.
7. Kramer V.; Berroth K. Phase investigations in the system $\text{PbS-In}_2\text{S}_3$ and the crystal structure of PbIn_2S_4 and $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$. *Mater. Res. Bull.* 1980, 15 (3), 299–308.
8. Hasanova U.A.; Aliev O.M.; Bakhtiyar I.B.; Mamedov Sh.G. Investigation of the FeS-PbS system. *ZhNKh*. 2019, 64 (2), 1–5.
9. Asadov M.M.; Mustafayeva S.N.; Hasanova U.A.; Aliev O.M. et. al. Thermodynamics of $\text{FeS-PbS-In}_2\text{S}_3$ and properties of intermediate phases. *Defect and Diffusion Forum*. 2018, 385, 175–281.
10. Matsushita Y.; Ueda Y. Crystal structure and physical properties of $\text{Sn}_{5.5}\text{In}_{11}\text{S}_{22}$. *J. Inorgan. Chem.* 2006, 45, 2022–2026.

Information about the author:

Gasanov Ulvia Adygozal, graduate student, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Academician M.F. Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: inulviyya@mail.ru

УДК 546.811.57: 546.86.22
DOI: 10.17223/24135542/16/5

Ш.Г. Мамедов

*Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева
Национальной АН Азербайджана (Республика Азербайджан, Баку)*

Квазибинарный разрез $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$

В работе представлены результаты исследования взаимодействия в системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ и построена Т-х диаграмма состояния. Результаты термического анализа свидетельствуют о наличии остановок на кривых нагревания при 820–935 К. Термические эффекты на кривых нагревания эндотермические, обратимые. Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными микроструктурного анализа и подтверждают образование в системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ области твердых растворов на основе исходных компонентов. На дифрактограммах твердых растворов на основе Ag_2SnS_3 присутствуют рефлексы, характерные для моноклинной структуры. В твердых растворах на основе Sb_2S_3 присутствуют рефлексы, характерные для ромбической структуры. Изучение микроструктуры показало, что сплавы, содержащие 0–10 и 97–100 мол. % Ag_2SnS_3 однофазные, 10–97 мол. % Ag_2SnS_3 – двухфазные. С увеличением температуры образование твердых растворов на основе Sb_2S_3 достигает 12 мол. % Ag_2SnS_3 при эвтектической температуре. Установлено, что сплавы составов 0–10 мол. и 97–100 мол. % Ag_2SnS_3 являются твердыми растворами. Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии. С увеличением содержания Ag_2SnS_3 параметр ромбической решетки увеличивается для чистого Sb_2S_3 . На основании полученных результатов построена диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$. Установлено, что система $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Ag}_2\text{S--SnS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$ и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 60 мол. % Ag_2SnS_3 при 750 К. Состав эвтектической смеси определен построением треугольника Таммана.

Ключевые слова: $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$, фазовая диаграмма, система, эвтектика, твердый раствор, рентгенографический анализ.

Введение

Исследование новых функциональных материалов является важнейшим фактором развития современной науки и техники. Тиостаннаты серебра относятся к числу таких материалов [1–8].

Полупроводники группы $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ привлекают пристальное внимание исследователей благодаря уникальным свойствам и перспективе прикладных применений [9–14]. В частности, пленки Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 вызывают интерес с точки зрения их применения в микроволновых, коммутационных и оптикоэлектронных устройствах. Показано, что Sb_2S_3 может быть перспективным при использовании в фотогальванических ячейках для видимой и

ближней инфракрасной области спектра, так как имеет высокий коэффициент поглощения ($\alpha > 103 \text{ см}^{-1}$) и оптимальную ширину запрещенной зоны 1,78–2,5 эВ. Эти материалы могут также найти применение в термоэлектрических устройствах охлаждения. Соединение Sb_2S_3 плавится конгруэнтно при 820 К и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,20$; $b = 11,28$; $c = 3,83 \text{ \AA}$ [15–20]. Боковые системы, составляющие квазитройную $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$, подробно изучены. Авторы [21–25] установили существование трех соединений серебра составов: Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 и $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$. Соединение Ag_2SnS_3 характеризуется конгруэнтным плавлением при 936 К и кристаллизуется в моноклинной сингонии: Пр. г., $\text{Pna}2_1$ $a = 6,27 \text{ \AA}$; $b = 5,793 \text{ \AA}$; $c = 13,719 \text{ \AA}$; $\beta = 93,27^\circ$ [21]. $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ образуется по перитектической реакции при 955 К [21]. Авторы [25] тоже изучали данную систему. Они определили, что в системе образуются соединения составов $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, Ag_8SnS_6 и Ag_2SnS_3 .

Одним из путей поиска и разработки методов направленного синтеза новых многокомпонентных фаз и материалов является изучение фазовых равновесий. Цель исследования – изучение фазовой диаграммы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$ и определение границ твердых растворов на основе обоих компонентов. В данной работе представлены результаты исследования взаимодействия в системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$ и построена Т-х диаграмма состояния.

Методика эксперимента

Сплавы для исследования системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали из лигатур. Лигатуры Ag_2SnS_3 и Sb_2S_3 синтезированы из элементарных компонентов чистотой не менее 99,999% в откачанных кварцевых ампулах в однозонной печи при температуре 1 000 и 825 К. Поликристаллические образцы сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$ получали расплавлением исходных сульфидов в откачанных кварцевых ампулах при температуре 825–1 000 К. После окончания синтеза образцы отжигали в течение 270 ч при температуре 500 К.

Сплавы исследовали методами физико-химического анализа. Дифрактограммы снимали на установке D2 Phaser (Bruker, Германия) (CuK_α излучении, Ni-фильтр), дифференциальный термический анализ (ДТА) выполняли на низкочастотном термографе НТР-70 в температурном интервале 25–900 °С. Скорость нагрева 10°/мин. Термопара хромель-алюмелевая, в качестве стандарта использовали оксид алюминия. Микроструктурный анализ проводили на микроскопе МИМ-7, а микротвёрдость измеряли на микротвёрдомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате измерения микротвёрдости каждой фазы. Плотность сплавов измерялась стандартным пикнометрическим методом. В качестве пикнометрической жидкости применялся толуол.

Результаты эксперимента

Для исследования системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали 12 сплавов. ДТА проводили на отожженных образцах сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$.

Результаты анализа свидетельствуют о наличии остановок на кривых нагревания при 820–935 К. Термические эффекты на кривых нагревания эндотермические, обратимые (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

**Результаты ДТА, измерения плотности и микроструктуры сплавов
разреза $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$**

Состав, мол. %		Термические эффекты		Плотность, г/см ³	Фазовый состав
Ag_2SnS_3	Sb_2S_3	солидус	ликвидус		
100	0,0	–	935	4,580	$\tau (\text{Ag}_2\text{SnS}_3)$
98	2,0	900	930	4,578	τ
95	5,0	870	920	4,575	$\tau+\varepsilon$
90	10	750	885	4,570	$\tau+\varepsilon$
80	20	750	845	4,565	$\tau+\varepsilon$
70	30	750	800	4,560	$\tau+\varepsilon$
60	40	750	(эвт.)	4,554	$\tau+\varepsilon$
50	50	750	770	4,553	$\tau+\varepsilon$
40	60	750	785	4,552	$\tau+\varepsilon$
30	70	750	800	4,681	$\tau+\varepsilon$
20	80	750	810	4,670	$\tau+\varepsilon$
10	90	775	790	4,660	ε
5,0	95	790	800	4,650	ε
0,0	100	–	820	4,640	$\varepsilon(\text{Sb}_2\text{S}_3)$

Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными микроструктурного анализа и подтверждают образование в системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ области твердых растворов на основе исходных компонентов. Гомогенность твердых растворов определяли рентгеновским методом. Проведенные исследования показали, что на дифрактограммах твердых растворов на основе Ag_2SnS_3 присутствуют рефлексы, характерные для моноклинной структуры. В твердых растворах на основе Sb_2S_3 присутствуют рефлексы, характерные для ромбической структуры (рис. 1).

Для определения границ растворимости твердых растворов были синтезированы сплавы 99, 98, 97, 96, 94, 92, 90, 89, 88 мол. % исходных компонентов. Эти сплавы отжигались в течение 300 ч 600 и 450 К и затем закалялись. После тщательного изучения микроструктуры этих сплавов определялись границы растворимости.

Изучение микроструктуры показало, что сплавы, содержащие 0–10 и 97–100 мол. % Ag_2SnS_3 , однофазные, 10–97 мол. % Ag_2SnS_3 – двухфазные. С увеличением температуры образование твердых растворов на основе Sb_2S_3 достигает 12 мол. % Ag_2SnS_3 при эвтектической температуре. Установлено, что сплавы составов 0–10 мол. и 97–100 мол. % Ag_2SnS_3 являются твердыми растворами. Твердые растворы на основе сульфида-сурьмы (Sb_2S_3) кристаллизуются в ромбической сингонии. С увеличением содержания Ag_2SnS_3 параметр ромбической решетки возрастает для чистого Sb_2S_3 (табл. 2).

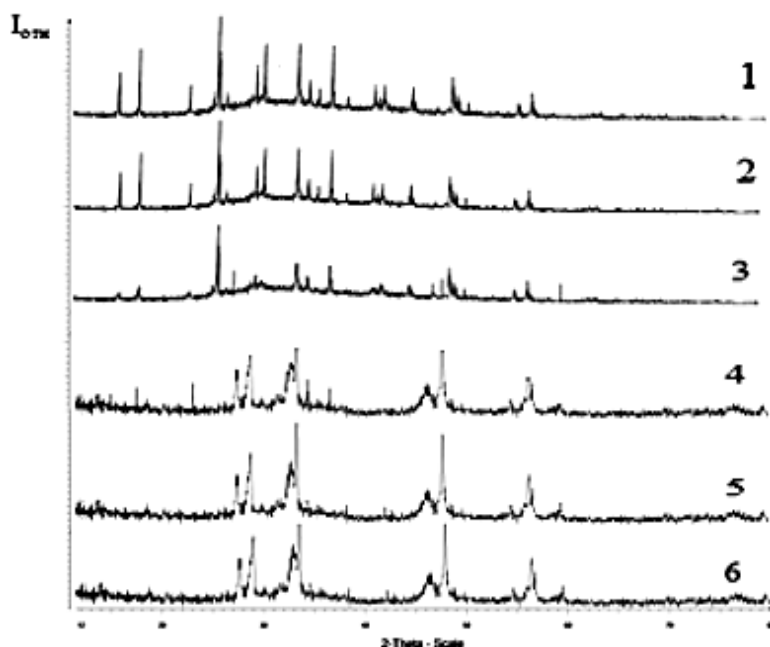


Рис. 1. Дифрактограмма сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$:
 1 – Sb_2S_3 ; 2 – 10 мол. % Ag_2SnS_3 ; 3 – 11 мол. % Ag_2SnS_3 ; 4 – 96 мол. % Ag_2SnS_3 ;
 5 – 97 мол. % Ag_2SnS_3 ; 6 – Ag_2SnS_3

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$

Состав, мол. % Ag_2SnS_3	Параметры решетки, Å			$V, \text{\AA}^3$	Сингония
	a	b	c		
0,0	11,20	11,28	3,83	483,87	Ромбическая
2,0	11,25	11,31	3,90	496,22	Ромбическая
4,0	11,29	11,33	3,92	501,48	Ромбическая
6,0	11,34	11,36	3,93	506,27	Ромбическая
8,0	11,41	11,40	3,95	513,79	Ромбическая
10	11,46	11,43	3,97	519,57	Ромбическая

На основе полученных результатов физико-химического анализа построена Т-х диаграмма разреза $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 2).

Как видно из рис. 2, система $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 60 мол. % Ag_2SnS_3 при 750 К. Состав эвтектической смеси определен построением треугольника Таммана.

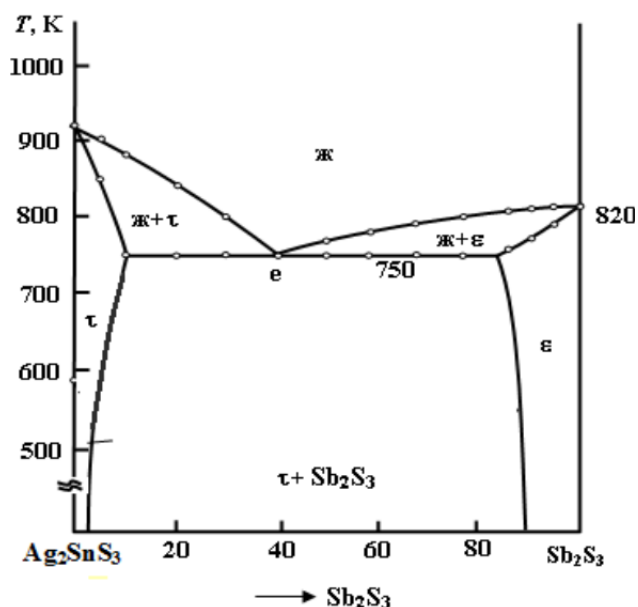


Рис. 2. Т-х диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

Ликвидус системы состоит из двух ветвей первичной кристаллизации ϵ и τ . Ветви первичной кристаллизации ϵ и τ пересекаются в эвтектической точке.

Монокристаллы твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$ были получены методом Бриджмена–Стокбаргера (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе Sb_2S_3

Состав	$T_1\text{--}T_2$, К	Скорость перемещения печи, мм/ч	Размер монокристаллов, мм	Масса монокристаллов, г
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,997}\text{--}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0,003}$	700–800	3,0	7×16	6,2
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,995}\text{--}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0,005}$	700–800	3,0	7×16	6,4
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,993}\text{--}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0,007}$	700–800	3,0	7×18	6,5

Для выращивания монокристалла $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$ предварительно синтезировали поликристаллические сплавы 3–5 г, затем измельчали и переносили в ампулу. Скорость перемещения фронта кристаллизации составила 3–5 мм/ч, в зоне кристаллизации градиент температуры 0,1–0,4 мм/ч. Таким образом, были получены однородные монокристаллические образцы длиной 20–30 мм и диаметром 15–20 мм $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$, пригодные для дальнейших исследований.

Заключение

Методами физико-химического анализа (рентгенофазового, дифференциального, термического, микроструктурного) впервые изучена и построена Т-х фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$. Установлено, что система является квазибинарным сечением квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ и относится к эвтектическому типу.

В системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ обнаружили образование твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимость на основе тиостанната серебра при комнатной температуре 3 мол. % Sb_2S_3 , а на основе Sb_2S_3 10 мол. % Ag_2SnS_3 .

Литература

1. Messina S., Nair M.T.S., Nair P.K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films // *Thin Solid Films*. 2008. № 517 (7). P. 2503–2507. DOI: [10.1016/j.tsf.2008.11.060](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.060)
2. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films // *Physica B: Condensed Matter*. 2010. № 405 (15). P. 3101–3105. DOI: [10.1016/j.physb.2010.04.020](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.04.020)
3. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films // *Comptes Rendus Chimie*. 2011. № 14 (5). P. 471–475. DOI: [10.1016/j.crci.2010.10.007](https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.10.007)
4. Arun P., Vedeshwara A.G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb_2S_3 films and their potential for photothermal optical recording // *J. Appl. Phys.* 1996. № 79 (8). P. 4029–4036. DOI: [10.1063/1.361832](https://doi.org/10.1063/1.361832)
5. Perales F., Agullo-Rueda F., Lamela J., Heras C. et al. Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. № 41. P. 045403. DOI: [10.1088/0022-3727/41/4/045403](https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/4/045403)
6. Perales F., Lifante G., Agullo-Rueda F., Heras C. et al. Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. № 40. P. 2440–2444. DOI: [10.1088/0022-3727/40/8/005](https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/8/005)
7. Avellaneda D., Nair M.T., Nair P.K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application // *J. Electrochem. Soc.* 2010. № 157 (6). P. 346–352.
8. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G. et al. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S // *J. Phys. Chem. Solids*. 2003. № 64. P. 1859–1862. DOI: [10.1016/S0022-3697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00172-0)
9. Gurieva G., Levchenko G., Levchenko S. et al. Characterization of Cu_2SnSe_3 by spectroscopic ellipsometry // *Thin Solid films*. 2013. Vol. 535, № 2. P. 384–386. DOI: [10.1016/j.tsf.2012.11.104](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.104)
10. Kim K.M., Tampo H., Shibata H. et al. Growth and characterization of coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications // *Thin Solid Films*. 2013. № 536 (1). P. 111–114. DOI: [10.1016/j.tsf.2013.03.119](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.119)
11. Delgado G.E., Mora A.Y., Marcano G. et al. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data // *Mater. Res. Bull.* 2003. № 38. P. 1949–1955. DOI: [10.1016/j.materresbull.2003.09.017](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017)
12. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Piskach L.V. et al. The $\text{Ag}_2\text{Se-HgSe-SnSe}_2$ system and the crystal structure of the $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$ compound // *J. Alloys and Compounds*. 2002. № 339. P. 140–143. DOI: [10.1016/S0925-8388\(01\)01985-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5)
13. Parasyuk O.V., Chykhrij S.I., Bozhko V.V. et al. Phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{S-HgS-SnS}_2$ system and single crystal preparation, crystal structure and properties of $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ // *J. Alloys and Compounds*. 2005. № 399. P. 32–37. DOI: [10.1016/j.jallcom.2005.03.008](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008)

14. Parasyuk O.V., Fedorchuk A.O., Kogut Yu.M. et al. The $\text{Ag}_2\text{S-HgS-GeS}_2$ system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ // J. Alloys and Compounds. 2010. № 500 (1). P. 26–29. DOI: [10.1016/j.jallcom.2010.03.198](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.198)
15. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972. С. 169–190.
16. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 // Zeitschrift für Kristallographie. 1972 № 135 (2). P. 308–315.
17. Пополитов В.И. Гидротермальная кристаллизация Sb_2S_3 // Кристаллография. 1968. № 14 (2). С. 545–548.
18. Aliev O.M., Asadov M.M., Azhdarova D.S. et al. Polythermal Section $\text{FeSb}_2\text{S}_4\text{-FeSm}_2\text{S}_4$ of the $\text{FeS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{S}_3$ System. Russ // J. Inorg. Chem. 2018. № 63. P. 833–836. DOI: [10.1134/S0036023618060037](https://doi.org/10.1134/S0036023618060037)
19. Aliyev O.M., Ajdarova D.S., Agayeva R.M. et al. Phase Relations along the $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})\text{-PbCuSbS}_3$ Joins in the Pseudoternary System $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$ and Physical Properties of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$ Solid Solutions // Inorg Mater. 2018. № 54. P. 1199–1204. DOI: [10.1134/S0020168518120014](https://doi.org/10.1134/S0020168518120014)
20. Bakhtiyarly I.B., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G. Pb-Sb-S ternary system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. № 58 (6). P. 728–733.
21. Кохан О.П. Взаимодействия в $\text{Ag}_2\text{X-B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}}\text{-Si, Ge, Sn; X-S, Se}$) системах и свойства соединений : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ужгород, 1996. 49 с.
22. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$ pseudobinary join // Neues Jahrb. mineral, Abh. 1989. № 160. P. 33–36.
23. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). Neues Jahrb. Mineral. Monatsh, 1978. P. 269–272.
24. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M=Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te}$) // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968. № 6. P. 2263–2275.
25. Kitazawa H., Kitakaze A., Sugaki A. Phase relation on the Ag-Sn-S system // Collect-ed Abstract Mineral. Soc. Japan. 1985. № 19.

Информация об авторе:

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, доктор PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева Национальной АН Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: azzim@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 16, 47–55. DOI: [10.17223/24135542/16/5](https://doi.org/10.17223/24135542/16/5)

Sh.H. Mammadov

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry. Academician M.F. Nagiyev
National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan)*

Quasibinary section $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$

The results of a study of the interaction in the $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system are presented and a T-x state diagram is constructed. The results of thermal analysis indicate the presence of stops on the heating curves at 820–935 K. The thermal effects on the heating curves are endothermic and reversible. The results of X-ray phase analysis are in good agreement with the data of microstructural analysis and confirm the formation in the $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system of solid solutions based on the initial components. The diffractograms of solid solutions based on Ag_2SnS_3 contain reflects of a monoclinic structure. The reflects of rhombic structure are presented in solid solutions based on Sb_2S_3 . The study of the microstructure showed that alloys containing 0–10 and 97–100 mol % Ag_2SnS_3 are single phase, 10–97 mol % Ag_2SnS_3 are two phase. The formation of solid solutions based on Sb_2S_3 reaches 12 mol % Ag_2SnS_3 at a eutectic tem-

perature during increasing temperature. It was found that alloys of 0–10 mol and 97–100 mol % of Ag_2SnS_3 compositions are solid solutions. Sb_2S_3 -based solid solutions crystallize in rhombic syngony. The rhombic lattice parameter increases for pure Sb_2S_3 by increasing Ag_2SnS_3 content. The phase diagram of the Ag_2SnS_3 - Sb_2S_3 system is constructed based on the obtained research results. It was found that the Ag_2SnS_3 - Sb_2S_3 system is a quasibinary section of the ternary Ag_2S - SnS_2 - Sb_2S_3 system and is of the eutectic type. Coordinates of the eutectic point: 60 mol% Ag_2SnS_3 at 750 K. The composition of the eutectic mixture is determined by constructing the Tamman triangle.

Keywords: Ag_2SnS_3 - Sb_2S_3 , phase diagram, system, eutectic, solid solution, X-ray analysis

References

1. Messina S.; Nair M.T.S.; Nair P.K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films*. 2008, 517 (7), 2503–2507. DOI: [10.1016/j.tsf.2008.11.060](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.060)
2. Maghraoui-Meherzi H.; Ben Nasr T.; Kamoun N.; Dachraoui M. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Physica B: Condensed Matter*. 2010, 405 (15), 3101–3105. DOI: [10.1016/j.physb.2010.04.020](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.04.020)
3. Maghraoui-Meherzi H.; Ben Nasr T.; Kamoun N.; Dachraoui M. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Comptes Rendus Chimie*. 2011, 14 (5), 471–475. DOI: [10.1016/j.crci.2010.10.007](https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.10.007)
4. Arun P.; Vedeshwara A.G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb_2S_3 films and their potential for photothermal optical recording. *J. Appl. Phys.* 1996, 79 (8), 4029–4036. DOI: [10.1063/1.361832](https://doi.org/10.1063/1.361832)
5. Perales F.; Agullo-Rueda F.; Lamela J.; Heras C. et al. Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, 41, 045403. DOI: [10.1088/0022-3727/41/4/045403](https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/4/045403)
6. Perales F.; Lifante G.; Agullo-Rueda F.; Heras C. et al. Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40, 2440–2444. DOI: [10.1088/0022-3727/40/8/005](https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/8/005)
7. Avellaneda D.; Nair M.T.; Nair P.K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, 157 (6), 346–352.
8. Fiechter S.; Martinez M.; Schmidt G. et al. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S. *J. Phys. Chem. Solids*. 2003, 64, 1859–1862. DOI: [10.1016/S0022-3697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00172-0)
9. Gurieva G.; Levchenko G.; Levchenko S. et al. Characterization of Cu_2SnSe_3 by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 2013, 535, 2, 384–386. DOI: [10.1016/j.tsf.2012.11.104](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.104)
10. Kim K.M.; Tampo H.; Shibata H. et al. Growth and characterization of coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*. 2013, 536 (1), 111–114. DOI: [10.1016/j.tsf.2013.03.119](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.119)
11. Delgado G.E.; Mora A.Y.; Marcano G. et al. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data. *Mater. Res. Bull.* 2003, 38, 1949–1955. DOI: [10.1016/j.materresbull.2003.09.017](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017)
12. Parasyuk O.V.; Gulay L.D.; Piskach L.V. et al. The Ag_2Se - HgSe - SnSe_2 system and the crystal structure of the $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$ compound. *J. Alloys and Compounds*. 2002, 339, 140–143. DOI: [10.1016/S0925-8388\(01\)01985-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5)
13. Parasyuk O.V.; Chykhrij S.I.; Bozhko V.V. et al. Phase diagram of the Ag_2S - HgS - SnS_2 system and single crystal preparation, crystal structure and properties of $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$. *J. Alloys and Compounds*. 2005, 399, 32–37. DOI: [10.1016/j.jallcom.2005.03.008](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008)

14. Parasyuk O.V.; Fedorchuk A.O.; Kogut Yu.M. et al. The Ag_2S - HgS - GeS_2 system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure Ag_2ZnGeS_4 . J. Alloys and Compounds. 2010, 500 (1), 26–29. DOI: [10.1016/j.jallcom.2010.03.198](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.198)
15. Samsonov G.V.; Drozdova S.V. Sulfidy (Sulfides), Moscow: Metallurgiya, 1972, 169–190.
16. Bayliss P.; Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 . Zeitschrift für Kristallographie. 1972, 135 (2), 308–315.
17. Popolitov V.I. Hydrothermal crystallization of Sb_2S_3 . Kristallografiya, 1968, 14 (2), 545–548.
18. Aliev O.M.; Asadov M.M.; Azhdarova D.S. et al. Polythermal Section $FeSb_2S_4$ – $FeSm_2S_4$ of the FeS – Sb_2S_3 – Sm_2S_3 System. Russ. J. Inorg. Chem. 2018, 63, 833–836. DOI: [10.1134/S0036023618060037](https://doi.org/10.1134/S0036023618060037)
19. Aliyev O.M.; Ajdarova D.S.; Agayeva R.M. et al. Phase Relations along the $Cu_2S(Sb_2S_3, PbSb_2S_4, Pb_3Sb_4S_{11})$ - $PbCuSbS_3$ Joins in the Pseudoternary System Cu_2S - PbS - Sb_2S_3 and Physical Properties of $(Sb_2S_3)_{1-x}(PbCuSbS_3)_x$ Solid Solutions. Inorg Mater, 2018, 54, 1199–1204. DOI: [10.1134/S0020168518120014](https://doi.org/10.1134/S0020168518120014)
20. Bakhtiyarly I.B.; Azhdarova D.S.; Mamedov Sh.G. Pb-Sb-S ternary system. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013, 58 (6), 728–733.
21. Kokhan O.P. The Interactions in Ag_2X - $B^{IV}X_2$ (B^{IV} -Si, Ge, Sn; X-S, Se) Systems and the Properties of Compounds, Doctoral Thesis. Uzhgorod: Uzhgorod State Univ., 1996.
22. Wang N.; Fan A.K. An experimental study of the Ag_2S - SnS_2 pseudobinary join. Neues Jahrb. mineral, Abh, 1989, 160, 33–36.
23. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfieldite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1978, 269–272.
24. Gorochoy O. Les composés Ag_8MX_6 ($M=Si, Ge, Sn$ et $X=S, Se, Te$). Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 6, 2263–2275.
25. Kitazawa, H., Kitakaze, A. and Sugaki, A. Phase relation on the Ag-Sn-S system. Collected Abstract Mineral. Soc. Japan, 19, 1985.

Information about the author:

Mammadov Sharafat Gadzhiaga, PhD in Chemistry, Associate Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Academician M.F. Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: azxim@mail.ru