

узгоджується з даними [5]. РФЕ спектр рівня Nb 3d для вихідного оксиду Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> складається із двох ліній при 207,3 еВ (3d<sub>5/2</sub>) та 210,0 еВ (3d<sub>3/2</sub>), з відношенням (S 3d<sub>5/2</sub> : S 3d<sub>3/2</sub>) = 2,75, що є типовим для спін-орбитально розщепленого рівня Nb 3d. Компоненти, виявлені при розкладанні спектрів РФЕ-рівня Nb 3d у ряд Лорентца-гаусса, можна віднести до РФЕ переходів оксидів ніобію різного ступеня окиснення, а саме: в області: E<sub>зв</sub> (Nb 3d<sub>5/2</sub>) = 207,3–207,2 еВ до Nb<sup>5+</sup> у Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; E<sub>зв</sub> (Nb 3d<sub>5/2</sub>) = 207,1 еВ до Nb<sup>5+</sup> та E<sub>зв</sub> (Nb 3d<sub>5/2</sub>) = 206,7 еВ до Nb<sup>4+</sup> у NbO<sub>2,46</sub>; E<sub>зв</sub> (Nb 3d<sub>5/2</sub>) = 207,0 еВ до Nb<sup>5+</sup> та E<sub>зв</sub> (Nb 3d<sub>5/2</sub>) = 206,6 еВ до Nb<sup>4+</sup> у Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub> (NbO<sub>2,42</sub>). Інтенсивність компонентів РФЕ спектру Nb 3d, асоційованих із приповерхніми фазами NbO<sub>x</sub>, для зразків Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, переважає інтенсивність таких для Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cs<sup>+</sup>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, що свідчить про високий ступінь покриття поверхні зразків нестехіометричними оксидами NbO<sub>x</sub>, високоактивними в процесах каталітичного окиснення [7, 8, 9]. Для зразків Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> енергії зв'язку електронів рівня Pt 4f<sub>5/2</sub> має значення 74,2 еВ та 74,4 еВ, відповідно, тобто платина у приповерхньому шарі перебуває у металічному стані. Асиметричний спектр РФЕ переходу O 1s<sub>1/2</sub> для всіх вивчених зразків, спостерігається в інтервалі E<sub>зв</sub> = 530,0 – 531,1 еВ і характеризується максимумами при 530,2 еВ і 530,5 еВ, що показує наявність у приповерхньому шарі ряду різних (за складом та зарядовим станом ніобію) фаз: NbO<sub>x</sub> та Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Енергія зв'язку електронів рівня Cs 3d<sub>5/2</sub> має значення 724,2 еВ (Cs<sup>+</sup>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) та 724,7 еВ (Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Це підтверджує наявність у приповерхньому шарі іонів Cs<sup>+</sup>, які локалізовані у різному оточенні. Висока активність Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> композитних каталізаторів, узгоджується з результатами дослідження приповерхневого шару методом РФЕС. Приповерхневий шар містить сполуки, що можуть виступати активними центрами в каталізі – металічну Pt та нестехіометричні оксиди NbO<sub>x</sub>, які сформовано полімеризованими поверхневими групами NbO<sub>5</sub>/NbO<sub>6</sub>, які, у свою чергу, асоційовано містковими зв'язками Nb–O–Nb.

**Висновки.** Досліджено каталітичну активність у реакції окиснення H<sub>2</sub> композитних каталізаторів, сформованих в умовах відновлення Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> воднем у присутнос-

ті Pt та Cs<sup>+</sup>. Показано, що каталітична активність залежить від хімічної природи носія, складу та будови приповерхневого шару. Встановлено, що Pt–NbO<sub>x</sub> та Cs<sup>+</sup>/Pt–NbO<sub>x</sub> проявляють більш високу активність у реакції окиснення H<sub>2</sub> ніж Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що пов'язано із формуванням активної поверхні – кисень-дефіцитних оксидів NbO<sub>x</sub>. Вплив модифікування невеликими домішками Cs<sup>+</sup> полягає в активації кисню в складі кисень-дефіцитних оксидів NbO<sub>x</sub> приповерхневого шару композитного каталізатора.

1. Aranda, D.A.G., Ramos, A.L.D., Passos, F.B., Schmal, M. Characterization and dehydrogenation activity of Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts // Catal. Today. – 1996. – Vol. 28, №1. – P. 119–125. 2. Bielski, A., Haber, J. Oxygen in catalysis. – N. Y., 1991. 3. Boffa, A.B., Lin, C., Bell, A.T., Somorjai, G. A. Lewis acidity as an explanation for oxide promotion of metals: implications of its importance and limits for catalytic reactions // Catal. Lett. – 1994. – Vol. 27, №3–4. – P. 243–249. 4. Chen, K., Bell, A.T., Iglesia, E. The relationship between the electronic and red-ox properties of dispersed metal oxides and their turnover rates in oxidative dehydrogenation reactions // J. Catal. – 2002. – Vol. 209, №1. – P. 35–42. 5. Crist, B.V. Handbook of Monocromatic XPS Spectra, J. Wiley & Sons Inc., Vol. 1 (2000). 6. Hagendorf, U., Janicke, M., Schüth, F., Schubert, K., Fichtner, M.A. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated microstructured reactor/heat exchanger for the controlled H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-reaction in the explosion regime // Proc. 2nd Int. Conf. on Microreaction Technol., – New Orleans, 1998. – New Orleans, 1998. 7. Ito, S.-I., Fujimori, T., Nagashima, K., Yuzaki, K., Kunimori, K. Strong rhodium-niobia interaction in Rh/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> and RhNbO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts – Application to selective CO oxidation and CO hydrogenation // Catal. Today. – 2000. – Vol. 57, №3. – P. 247–254. 8. Noronha, F.B., Aranda, D.A.G., Ordine, A.P., Schmal M. The promoting effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition to Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on propane oxidation // Catal. Today. – 2000. – Vol. 57, №3. – P. 247–254. 9. Ueda, A., Yamada, Y., Ioroi, T., Fujiwara, N., et al. Electrochemical oxidation of CO in sulfuric acid solution over Pt and PtRu catalysts modified with TaO<sub>x</sub> and NbO<sub>x</sub> // Catal. Today. – 2003. – Vol. 84, №3. – P. 223–229. 10. Walther, D., Fernandez-Pello, C., Dibble, R., et al. The use of hydrogen combustion for power generation // Proc. 3rd Int. Energy Conversion Eng. Conf. and Exhibit, San Francisco, 2005. – S. F., 2005. 11. Powder diffraction file PDF-2, PCPDFWIN 1.30. – Newtown Square: International Centre for Diffraction Data (PA, U.S.A.), 1997. <http://www.iccd.com>. 12. Крылов, О. В. гетерогенный катализ. – М., 2004. 13. Powder diffraction file PDF-2, PCPDFWIN 1.30. – Newtown Square: International Centre for Diffraction Data (PA, U.S.A.), 1997. <http://www.iccd.com>. 14. Яцимирский, В.К., Тесняк, В.В., Гут, И.Н., Болдырева, О.Ю. Влияние добавок Pt, Pd и Cs<sup>+</sup> на состояние поверхности и каталитическую активность WO<sub>3</sub> в реакции окисления водовода // Теор. и экспер. химия. – 2005. – Т. 41, №2. – С. 126–129. 15. Яцимирский, В. К., Тесняк, В.В., Гут, И.Н., Болдырева, О.Ю. Каталитическая активность WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> с добавками Pt и Pd и кинетика реакции окисления водовода // Теор. и экспер. химия. – 2005. – Т. 41, №5. – С. 313–316.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 547.759.4

Т. Матвіюк, студ., О. Силенко, асп., З. Войтенко, д-р. хім. наук

## КАТАЛІТИЧНА РЕАКЦІЯ МІХАЕЛЯ В ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СИСТЕМАХ

*Знайдено нові каталітичні умови, що дало змогу за реакцією Міхаеля, отримувати аддукти гетероциклічних систем з малейнімідами. Одержані продукти реакцій досліджено методами <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії.*

*New catalytically conditions that make possible to obtain adducts heterocyclic systems with maleinimides by Michael reaction have been discovered. Formed products of reactions have been investigated by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy methods.*

**Вступ.** Нашою науковою групою було знайдено новий підхід до широковідомої реакції Міхаеля. Було підібрано нові каталітичні умови проведення реакції, що дало змогу отримувати похідні C–H активних гетероциклічних систем, які є досить цікавими як з теоретичної точки зору, так і з точки зору біологічної активності, оскільки відомо, що похідні піролідин-2,5-діона здатні відновлювати обмінні процеси в корі головного мозку і особливо в підкоркових ядрах, нормалізуючи їх функцію [3]. Тому є досить актуальним створення нових сполук загальною формулою 1':

Вперше каталітична реакція Міхаеля нами була проведена на 7,9-динітропіридо[2,1-a]ізоіндолі [2] та 2-

феніліндолізіні [1]; було отримано відповідні аддукти Міхаеля (1a, 2a) і доведена їх будова. Подальша робота у цьому напрямку показала, що застосування даної реакції можливе й на інших гетероциклічних системах. При наявності таких функціональних груп, як –SH та –NH<sub>2</sub>, постає питання можливості проведення реакції регіоселективно.

**Об'єкти й методи дослідження.** Вихідні сполуки 1, 2, 3, 4 були одержані за відомими методиками [5, 6, 7, 9]. Контроль перебігу реакції здійснювався методом ТШХ з використанням пластинок Silufol UV-254. Спектри <sup>1</sup>H ЯМР записано на спектрометрі "Mecury 400" ("Varian") у ДМСO-d<sub>6</sub> внутрішній стандарт ТМС.

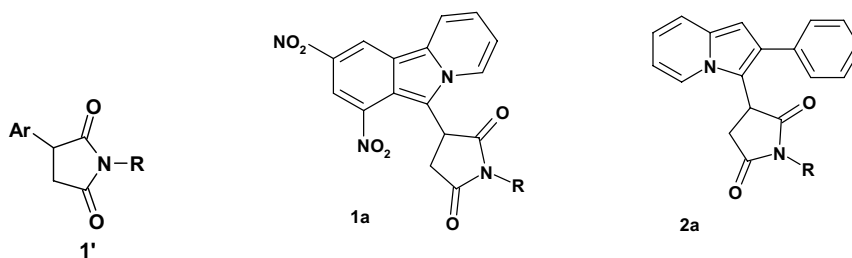
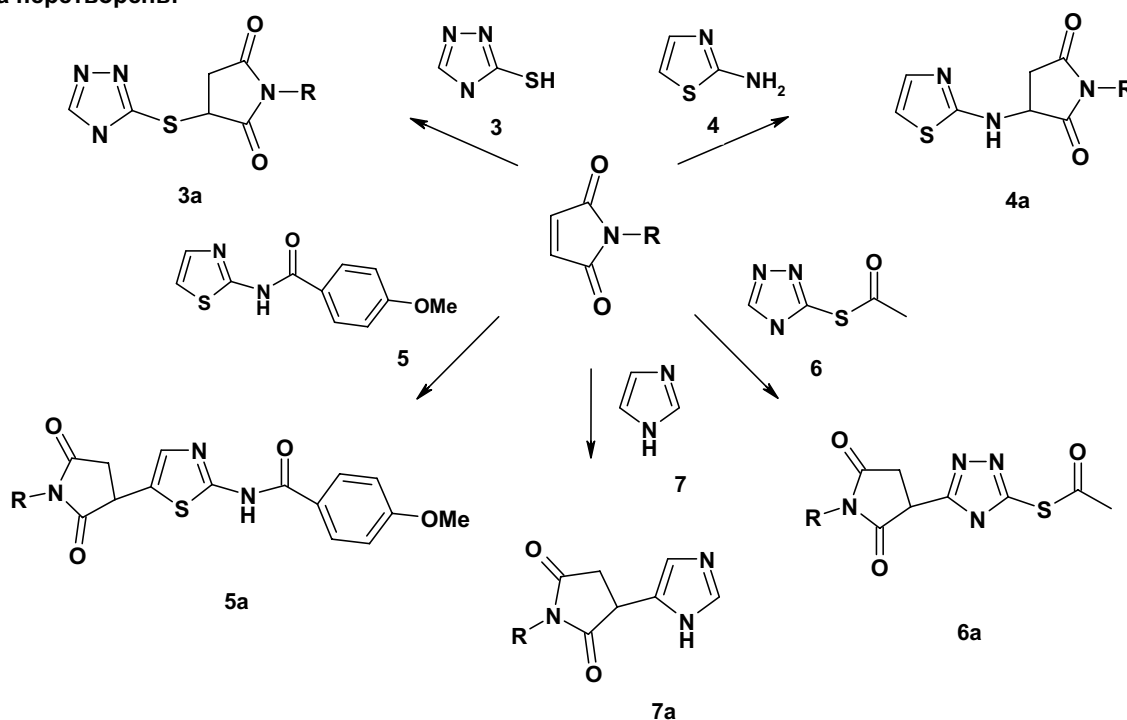


Схема перетворень:



3a R = *p*-(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; *p*-(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; *m*-(Br)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 4a R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
5a R = *p*-(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 2,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 6a R = *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 7a R = *p*-(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**Методика синтезу.**

**1. Похідні 3-меркапто-4Н[1,2,4]триазолу**

В плоскодонну колбу додають 2 ммоль 3-меркаптотриазолу та 3 ммоль малеїніміду доливають 25 мл діоксану, додають каталітичну кількість кислоти Льюїса та лишають при перемішуванні при кімнатній температурі на 30 год. На стінках з'являються жовто-зелені кристали. Відфільтровують і кристалізують з невеликої кількості метанолу.

Вихід: 70 %

**2. Похідні 2-аміно-1,3-тіазолу**

В плоскодонну колбу на 50 мл вносять 2 ммоль подрібненого 2-амінотіазолу і доливають 15 мл сухого діоксану потім додають 3 ммоль малеїніміду розчиненого в мінімальній кількості діоксану, додають каталітичну кількість кислоти Льюїса і нагрівають (60<sup>0</sup> -70<sup>0</sup> С) при перемішуванні протягом 7 год. Осад відфільтровують і кристалізують з суміші оцтової кислоти та метанолу. Отримують білий порошок.

Вихід: 55 %

**3. Похідні 2-(4-метоксибенілкарбоксамідо)-1,3 тіазолу**

В круглодонній колбі розчиняємо 2 ммоль 2-(4-метоксибенілкарбоксамідо)-1,3 тіазолу в мінімальній кількості диметилсульфоксиду і додаємо попередньо приготовлений розчин малеїніміду (2,5 ммоль) в сухому діоксані з каталізатором. Нагріваємо протягом 24 год. (60<sup>0</sup>-70<sup>0</sup> С) з дефлегматором. Осад, що утворився відфільтровуємо і промиваємо невеликою кількістю

метанолу. Якщо осаду випало мало, в маточний розчин додають невелику кількість гексану і через деякий час відфільтровують. Перекристалізують з суміші оцтової кислоти та метанолу.

Вихід: 60 %

**4. Похідні 4-Н-1,2,4-триазоло-3-іл етанотіоат**

В плоскодонній колбі на 50 мл розчиняють 2 ммоль подрібненого 4-Н-1,2,4-триазоло-3-іл етанотіоату в сухому діоксані при нагріванні та додають розчин малеїніміду (в еквівалентній кількості) в діоксані, досипають каталітичну кількість кислоти Льюїса. Лишають при кімнатній температурі на 24 год. З'являється білий осад, який відфільтровують і промивають метанолом.

Вихід: 57 %

**5. Похідні імідазолу.**

В плоскодонній колбі на 50 мл розчиняють 4,5 ммоль імідазолу в сухому діоксані та додають еквівалентну кількість малеїніміду, нагрівають до повного розчинення реагентів, після охолодження реакційної суміші додають каталітичну кількість хлориду алюмінію і лишають при кімнатній температурі на 24 год. (але не довше). З'являється блідо рожевий осад, який відфільтровують і промивають метанолом.

Вихід: 90 %

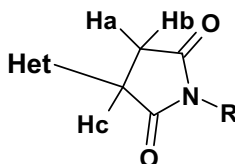
**Результати та обговорення.** В результаті наших досліджень виявилось, що знайдені каталітичні умови проведення реакції можна застосовувати до ряду СН-активних гетероциклічних систем. Було підібрано оптимальні умови синтезу аддуктів Міхаєла для наведених гете-

роциклічних систем, у випадках наявності в гетероциклах таких функціональних груп, як  $-SH$ ,  $-NH_2$  приєднання малеїніміду проходило регіоселективно саме по цим функціональним групам. Досить перспективним, з точки зору біологічної активності, є створення аддуктів Міхаеля з вільними аміно групами (зняття захисту). У випадку використання орто(мета)-заміщених N-феніл-малеїнімідів у продуктах реакції спостерігається атропоізомерія зумовлена утрудненим обертанням навколо зв'язку C-N, що зумовлює існування атроподіастеріомерів.

**Висновки.** Доведено, що знайдені каталітичні умови проведення реакції Міхаеля можна застосовувати до ряду гетероциклічних систем. Було підібрано оптимальні умови синтезу аддуктів Міхаеля для наведених вище гетероциклів. Синтезовано ряд нових похідних сполук, будову яких доведено за допомогою методу  $^1H$  ЯМР.

#### Спектральні характеристики

Найбільш характерною ділянкою  $^1H$  ЯМР спектру для аддуктів Міхаеля гетероциклічних систем з малеїнімідами є область 2 – 6 м.ч. Критерієм утворення такого аддукта складу 1:1 є наявність у спектрі ас системи сукцинїмідного кільця: гемінальні протони  $H_a$  та  $H_b$  дають дублет дублетів, взаємодіючи між собою з КССВ 16,8 – 18,4 Гц та з протоном  $H_c$  з відповідними трансїдними та цисїдними віцинальними КССВ.



**3a**  $R = p-(NO_2)C_6H_4$ ; Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.ч.: 2,936 (д.д. 1H,  $^3J=18,4$  Hz,  $^2J=3,6$  Hz), 3,446 (д.д. 1H,  $^3J=18,4$  Hz,  $^3J=9,6$  Hz), 4,619 (д.д. 1H,  $^2J=3,6$  Hz,  $^3J=9,6$  Hz), 7,604 (д. 2H), 8,338 (д. 2H), 8,448 (с. 1H), 14,160 (с. 1H).  $R = p-(OCH_3)C_6H_4$ ; Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.ч.: 2,933 (д.д. 1H,  $^3J=16,8$  Hz,  $^2J=2,4$  Hz), 3,404 (д.д. 1H,  $^3J=16,8$  Hz,  $^3J=9,4$  Hz), 3,818 (с. 3H), 4,540 (д.д. 1H,  $^2J=2,4$  Hz,  $^3J=9,4$  Hz), 6,983 (д. 2H), 7,042 (с. 1H), 7,190 (д. 2H), 14,169 (с. 1H).

$R = C_6H_5$ ; Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.ч.: 2,926 (д. 1H,  $^3J=16,8$  Hz), 3,390 (д.д. 1H,  $^3J=18,4$  Hz,  $^3J=9,6$  Hz), 4,565 (уш.с. 1H), 7,277 (д. 2H), 7,428 (д.т. 3H), 8,464 (с. 1H), 14,182 (с. 1H).

$R = m-(Br)C_6H_5$ ; Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.ч.: 2,932 (д.д. 1H,  $^3J=18,4$  Hz,  $^2J=4,8$  Hz), 3,447 (д.д. 1H,  $^3J=18,4$  Hz,  $^3J=9,6$  Hz), 4,649 (д.д. 1H,  $^2J=4,8$  Hz,  $^3J=9,6$  Hz), 7,775 (м. 2H), 8,169 (с. 1H), 8,271 (д. 1H), 8,408 (с. 1H), 14,160 (с. 1H).

**4a**  $R = CH_2C_6H_5$ ; Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.ч.: 2,908 (д.д. 1H,  $^3J=18$  Hz,  $^2J=4$  Hz), 3,267 (д.д. 1H,  $^3J=18$  Hz,  $^3J=9,2$  Hz), 4,270 (д. 2H), 4,581 (д.д. 1H,  $^2J=4$  Hz,  $^3J=9,2$  Hz), 7,272 (м. 5H), 8,329 (с. 1H), 14,116 (с. 1H).

**5a**  $R = 2,5-(CH_3)_2C_6H_3$ ; Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.ч.: 2,48 (с. 3H), 2,908 (д.д. 1H,  $^3J=18$  Hz,  $^2J=1,2$  Hz), 3,17 (с. 3H), 3,253 (д.д. 1H,  $^3J=18$  Hz,  $^3J=9,2$  Hz), 4,560 (д.д. 1H,  $^2J=1,2$  Hz,  $^3J=9,2$  Hz), 4,570 (с. 3H), 7,26 (м. 7H), 8,29 (с. 1H), 14,08 (с. 1H).

$R = p-(NO_2)C_6H_4$ ; Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.ч.: 2,938 (д.д. 1H,  $^3J=18,4$  Hz,  $^2J=1,6$  Hz), 3,450 (д.д. 1H,  $^3J=18,4$  Hz,  $^3J=9,2$  Hz), 4,621 (д.д. 1H,  $^2J=1,6$  Hz,  $^3J=9,2$  Hz), 7,604 (д. 1H), 7,760 (д. 2H), 8,238 (д. 2H), 8,506 (д. 1H), 13,910 (с. 1H).

**6a**  $R = p-NO_2C_6H_4$ ; Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.ч.: 2,900 (д.д. 1H,  $^3J=18$  Hz,  $^2J=4,8$  Hz), 3,357 (д.д. 1H,  $^3J=18$  Hz,  $^3J=9,6$  Hz), 3,801 (с. 3H), 4,342 (д.д. 1H,  $^2J=4,8$  Hz,  $^3J=9,6$  Hz), 6,965 (д. 2H), 7,143 (д. 2H), 8,396 (с. 1H).

**7a**  $R = p-(OCH_3)C_6H_4$ ; Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц, ДМСО  $d_6$ ) м.ч.: 3,179 (д.д. 1H,  $^3J=17,6$  Hz,  $^2J=9,2$  Hz), 3,372 (д.д. 1H,  $^3J=17,6$  Hz,  $^3J=9,6$  Hz), 3,826 (с. 3H), 5,638 (д.д. 1H,  $^2J=9,2$  Hz,  $^3J=9,6$  Hz), 6,939 (с. 1H), 7,001 (д. 2H), 7,258 (д. 2H), 7,400 (с. 1H), 7,825 (с. 1H).

1. *Войтенко, З., Силенко, О.* Отримання аддуктів Міхаеля в реакції 2-феніліндопізину з малеїнімідами // Вісн. Київ. ун-ту ім. Т. Шевченка. – 2005. – Т. 42. 2. *Войтенко, З., Туров, О., Силенко, О.* Взаємодія 7,9-динітропріrido[2,1-а]ізоіндоли з малеїнімідами // Вісн. Київ. ун-ту ім. Т. Шевченка. – 2005. – Т. 42. 3. *Ковтуненко, В.О.* "Лікарські засоби". – Київ: "Перун", 1997. – С. 87-90. 4. *Ковтуненко, В., Войтенко, З.* Критерії определения конфигурации аддуктов Дильса-Альдера. Реакция 1,2-дизамещенных изоиндоллов с производными малеинимида // Химия гетероциклических соединений – 1990. – Т. 2. – С. 190-202. 5. *Органические реакции.* Сборник 6. М.: Иностранная литература, 1953. – с. 312. 6. *Синтезы гетероциклических соединений.* Выпуск 7. АН АрмССР, Ереван, 1966. – с. 43. 7. *Тутце, Л., Айхер, Т.* Preparativная органическая химия / Пер. с нем. под ред. д. х. н. Ю. Е. Алексеева. М.: Мир, 1999. – с. 360. 8. *Eitel, M., Pindur, U.* Reactions of 2-vinylindoles with carbodienophiles: Synthetic and Mechanistic Aspects // J. Org. Chem. – 1990. – Vol. 55, №19. – P. 5369. 9. *Reuschling, D.-B., Krohnke, F.* // Chem. Ber. – 1971. – Vol. 104, №7. – P. 2103-2109. 10. *Kovtunen, V., Voitenko, Z.* The chemistry of isoindoles // Russian Chemical Reviews – 1994. – Vol. 63, №12. – P. 997-1018. 11. *Voitenko, Z., Pocholenko, O.* Structure of the cycloaddition adducts of pyrido[2,1-a]isoindole with maleimide derivatives: X-ray diffraction analysis and  $^1H$  NMR variable temperature spectra // Eur. J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 7. – P. 1401-1405

Надійшла до редколегії 10.02.08

УДК 541.1:546.273.171

В. Туркевич, д-р хім. наук, Т. Прихна, д-р техн. наук, чл.-кор. НАНУ, Д. Туркевич, асп.

## ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ДІАГРАМИ ПЛАВКОСТІ СИСТЕМИ $B-B_2O_3-BN$ ПРИ 5 ГПА

*В межах моделей феноменологічної термодинаміки виконаний розрахунок діаграми плавкості потрійної системи  $B-B_2O_3-BN$  при 5 ГПа. Параметри стабільності моделей взяті з літератури, а параметри взаємодії – знайдені шляхом обробки результатів експериментального вивчення фазових рівноваг. Діаграма плавкості характеризується наявністю чотирьох неінваріантних рівноваг, серед яких дві евтектичних, одна перитектична і одна – максимум на моноваріантній евтектичній кривій.*

*The melting diagram of the  $B-B_2O_3-BN$  ternary system at 5 GPa has been calculated in the framework of phenomenological thermodynamics models. The literature data has been used for the model stability parameters and the unknown interaction parameters of models have been defined from the experimental studies of the phase equilibria. The diagram is characterized by the existence of two eutectic, one peritectic and the maximum in univariant eutectic line invariant equilibria.*

**Вступ.** Сполуки бору характеризуються малою довжиною ковалентного зв'язку, мають унікальні кристалографічні та фізико-хімічні властивості, високу твердість. Вони стали основою для створення ряду тугоплавких і надтвердих матеріалів, серед яких кубічний нітрид бору cBN і карбід бору  $B_4C$  [1]. Вказані властивості притаманні ще двом сполукам бору: субоксиду  $B_6O$  і субніт-

риду  $B_6N$ , які одержують в результаті хімічної реакції бору з оксидом бору  $B_2O_3$  (III) і графітоподібним гексагональним нітридом бору hBN відповідно. Огляд літературних джерел, які містять інформацію про методи одержання  $B_6O$  і  $B_6N$ , їх властивості, опублікований в роботах [2-4]. В [3, 4] виконані експериментальні дослідження фазових перетворень, термодинамічний аналіз