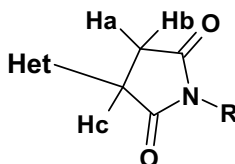


роциклічних систем, у випадках наявності в гетероциклах таких функціональних груп, як $-SH$, $-NH_2$ приєднання малеїніміду проходило регіоселективно саме по цим функціональним групам. Досить перспективним, з точки зору біологічної активності, є створення аддуктів Міхаеля з вільними аміно групами (зняття 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 абс системи сукцинімідного 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-динітропіридо[2,1-а]ізоіндолу 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 визначення конфігурації аддуктів Дильса-Альдера. Реакція 1,2-дизамещених ізоіндолів з похідними малеїніміда // Хімія гетероциклічних сполук – 1990. – Т. 2. – С. 190-202. 5. *Органические реакции. Сборник 6.* М.: Иностранная литература, 1953. – С. 312. 6. *Синтезы гетероцикліческих 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

і побудовані діаграми стану подвійних систем В–В₂О₃ і В–ВН під високим тиском.

У даній роботі проведений термодинамічний розрахунок діаграми плавкості потрійної системи В–В₂О₃–ВН при 5 ГПа.

Результати та їх обговорення. Аналіз експериментальних даних (температури утворення сполук і появи рідкої фази), опублікованих в роботі [7], показав, що сполуки дослідженої системи: В₂О₃, сВН, hВН, В₆О,

$$G^L = x_B \cdot {}^oG_B^L + x_{BN} \cdot {}^oG_{BN}^L + x_{B_2O_3} \cdot {}^oG_{B_2O_3}^L + RT(x_B \ln x_B + x_{BN} \ln x_{BN} + x_{B_2O_3} \ln x_{B_2O_3}) + x_B x_{BN} E_{B,BN} + x_B x_{B_2O_3} E_{B,B_2O_3} + x_{BN} x_{B_2O_3} E_{BN,B_2O_3}$$

де ${}^oG_B^L, {}^oG_{B_2O_3}^L$ – мольні енергії Гіббса рідких бору та оксиду бору (III), взяті з [6], ${}^oG_{BN}^L$ – мольний ізобарно-ізотермічний потенціал рідкого нітриду – з [8], $E_{B,B_2O_3}, E_{B,BN}, E_{BN,B_2O_3}$ – параметри взаємодії в розплавах подвійних систем В–В₂О₃, В–ВН, ВН–В₂О₃, запозичені з робіт [3, 4, 6] відповідно.

Температурні залежності вільної енергії Гіббса ромбодричного бору, -оксиду бору В₂О₃ взяті з [5], hВН і сВН – з [8], В₆О – з [3] і В₁₃Н₂ – з [4].

Високі тиски викликають збільшення вільної енергії Гіббса кожної фази на величину $\int_0^p V_m^\Phi dp$, V_m^Φ – мольний об'єм фази зі структурою Φ . Для розрахунків, виконаних у даній роботі, використані ті ж значення термо-

динамічних величин і припущення, що і в роботах [3, 4, 6], а саме: мольні об'єми та їх зміна при плавленні, модулі стиску кристалічних речовин запозичені з літератури, а модулі стиску відповідних рідких фаз розраховані таким чином, щоб максимально точно описати баричні залежності температур плавлення; значення коефіцієнтів термічного розширення для рідкої і кристалічної фаз кожної речовини – однакові.

Об'єм рідкої фази потрійної системи розрахований у наближенні нульового об'єму змішування за формулою:

$$V_m^L = x_B V_B^L + x_{B_2O_3} V_{B_2O_3}^L + x_{BN} V_{BN}^L$$

Діаграма плавкості потрійної системи В–В₂О₃–ВН при 5 ГПа, розрахована з використанням описаних вище модельних уявлень, представлена на рис.1, а її реакційна схема – на рис. 2.

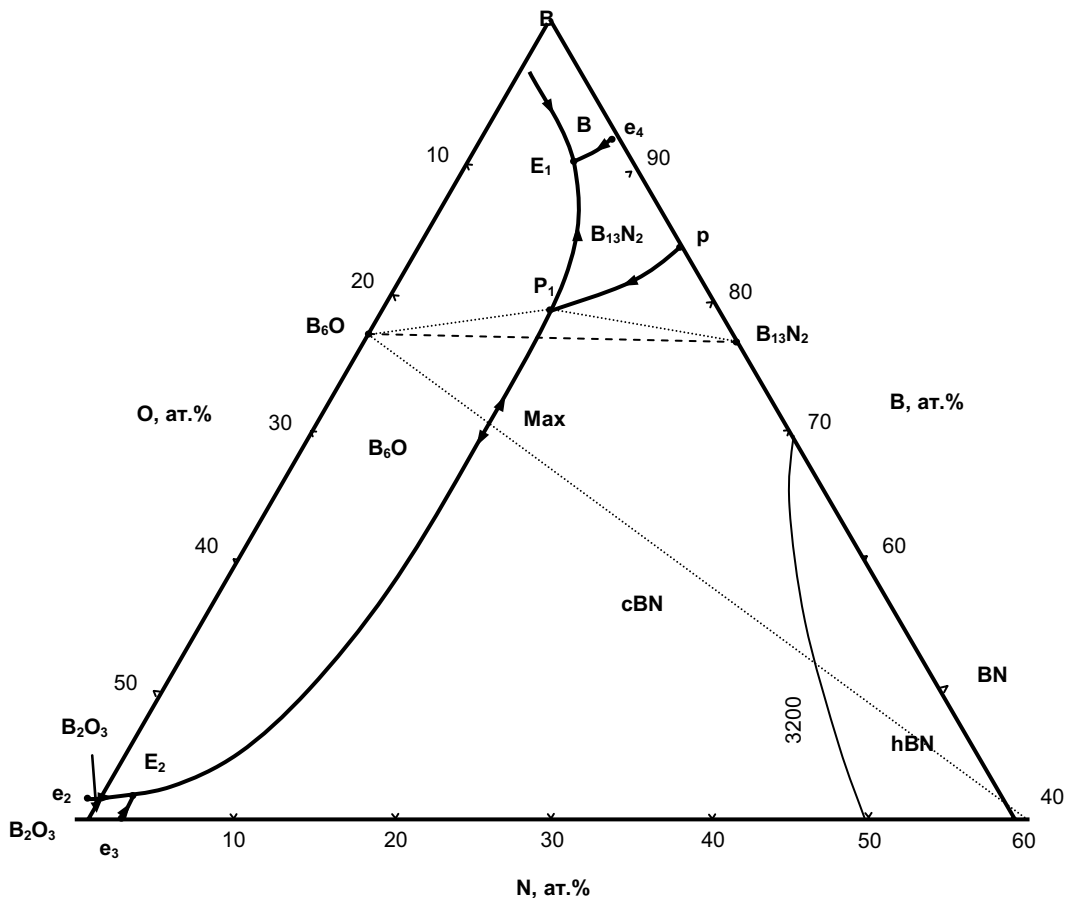
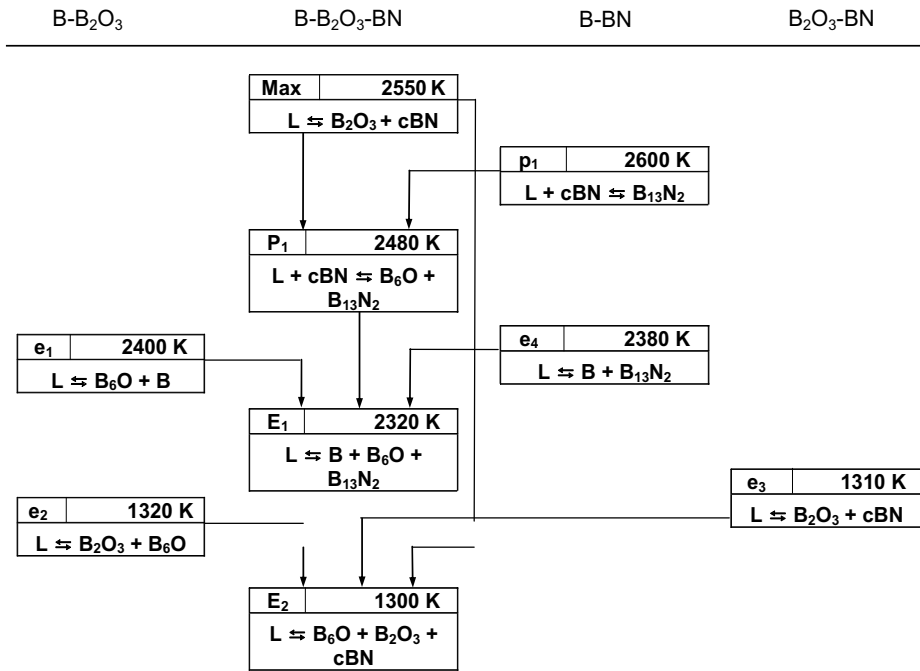


Рис.1. Проекція поверхні ліквідус і елементів поверхні солідус системи В–ВН–В₂О₃ при 5 ГПа

Рис. 2. Реакційна схема діаграми плавкості системи В–ВН–В₂О₃ при 5 ГПа.

Діаграма характеризується наявністю двох евтектичних нонваріантних рівноваг: $L \rightleftharpoons B + B_6O + B_{13}N_2$ (E₁, 2320 K), $L \rightleftharpoons B_6O + B_2O_3 + cBN$ (E₂, 1300 K) і однієї перитектичної: $L + cBN \rightleftharpoons B_6O + B_{13}N_2$ (P₁, 2480 K), а також максимуму на моноваріантній кривій $L \rightleftharpoons B_2O_3 + cBN$ при 2550 K, через який проходить квазібінарний переріз В₆О–ВН.

Висновки. Виконаний термодинамічний розрахунок діаграми плавкості системи В–В₂О₃–ВН 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 нонваріантних рівноваг, серед яких дві евтектичних, одна перитектична і одна – максимум на моноваріантній кривій.

Встановлено, що найбільш широкі області первинної кристалізації при 5 ГПа в системі В–В₂О₃–ВН мають субоксид бору В₆О і кубічний нітрид бору cBN. При 3220 K спостерігається ізотерма рівноваги кубічної cBN і графітоподібної гексагональної модифікації hBN ні-

риду бору. монокристали субнітриду бору В₁₃Н₂ можуть бути одержані шляхом кристалізації з розчину в розплаві у відносно вузькому температурному (2320–2600 K) і концентраційному інтервалі (84–93 ат. % бору і до 10 ат. % оксигену).

1. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Отв. ред. Н.В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1986. – 280 с. 2. Соложенко, В.Л., Куракевич, А.А., Туркевич, В.З., Туркевич, Д.В. // Сверхтв. материалы. – 2005. – №3. – С. 14–18. 3. Соложенко, В.Л., Туркевич, В.З., Туркевич, Д.В. // Сверхтвердые материалы. – 2005. – №6. – С. 27–34. 4. Туркевич, В.З., Соложенко, В.Л., Туркевич, Д.В. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. трудов. – Вып. 9. – К.: ИСМ НАН Украины, 2006. – С. 163–167. 5. Термодинамические свойства неорганических веществ / под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича, Г.А. Бергмана и др. – М.: Наука, 1981. 6. Туркевич, В.З., Воронин, Г.А., Луценко, А.Н. // Сверхтвердые материалы. – 1999. – №2. – С. 49–53. 7. Туркевич, В.З., Петруша, И.А., Туркевич, Д.В., Дуб, С.Н., Белявина, Н.Н., Фраге, Н., Фрумина, Н. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – №1. – С. 23–30. 8. Solozhenko, V.L., Turkevich, V.Z., Holzapfel, W. // J. Phys. Chem. B – 1999. – Vol. 103, No. 15. – P. 2903–2905.

Надійшла до редколегії 25.01.08

УДК 546.87'42'41'56

Т. Войтенко, канд. хім. наук, С. Неділько, д-р хім. наук, М. Зеленько, канд. хім. наук Д. Наумова, асп.

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ БІСМУТУ НА ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУКИ ВІ₂SR₂CaCu₂O_у

Твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору синтезовано керамічні матеріали складу Вi_{2+x}Sr_{2-x}CaCu₂O_{8+δ} (0 ≤ x ≤ 0,1) та Вi_{2+x}Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu₂O_{8+δ} (0 ≤ x ≤ 0,2). Досліджено область гомогенності, структурні та електрофізичні характеристики, кисневу нестехіометрію систем від ступеня заміщення x та температури переходу у надпровідний стан T_c. Показано, що зміна величини кисневого індексу не призводить до зміни структури кристалічної ґратки і практично не змінює критичну температуру.

The samples Bi_{2+x}Sr_{2-x}CaCu₂O_{8+δ} (0 ≤ x ≤ 0,1) and Bi_{2+x}Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu₂O_{8+δ} (0 ≤ x ≤ 0,2) were synthesized using the ceramic technique with precursor. For Bi_{2+x}Sr_{2-x}CaCu₂O_{8+δ} and Bi_{2+x}Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu₂O_{8+δ} a homogeneity region, structural parameters, electrophysical properties, oxygen nonstoichiometry depend on their composition (x) and T_c^{on} value was study. Shown, that the value of T_c^{on} does not depend on the value of oxygen index δ.

Вступ. Одним з найперспективніших високотемпературних надпровідників (ВТНП) є сполука Вi₂Sr₂CaCu₂O_у (Bi2212). ВТНП на основі купрату бісмуту вже знайшли своє застосування у мікроелектроніці, медицині та техніці [6]. На сьогодні його електрофізичні властивості досить детально досліджені в залежності

від кисневої нестехіометрії і катіонного складу. Відомо, що введення домішкових іонів впливає на властивості ВТНП кераміки складу Bi2212, а найбільш суттєво властивості фаз-гомологів у системі Bi-Sr-Ca-Cu-O змінюються при зміні співвідношення Ca/Sr [10]. Особливості кристалічної будови сполук складу Bi2212 дають мож-

© Войтенко Т., Неділько С., Зеленько М., Наумова Д., 2008