

Олія, виділена з насіння розторопші плямистої, характеризується досить високим вмістом ненасичених жирних кислот (75,2 % від вмісту всіх кислот).

Висновки. У насінні розторопші плямистої вміст олії становить 27,5 % (від маси сухого насіння) з йодним числом 121–123.

Методом газорідної хроматографії встановлено жирнокислотний склад олії з насіння розторопші плямистої. Основними кислотами є лінолева (55,91 %), олеїнова (18,08 %) і пальмітинова (15,29 %). У меншій кількості містяться стеаринова (7,19 %), міристинова (2,32 %) та ліноленова (1,21 %) кислоти.

Література

1. Лікарські рослини: Енциклопедичний довідник / За ред. А. М. Гродзінського.– К.: Голов. ред. УРЕ, 1990.– 544 с.
2. Куркин В. А. Расторопша пятнистая – источник лекарственных средств (обзор) // Химико-фармацевтический журн.– 2003– Т. 37, № 4.– С. 27–41.
3. Куркин В. А., Лебедев А. А., Запесочная Г. Г. и др. Антиоксидантные свойства флаволигнанов плодов *Silybum marianum* (L.) Gaertn // Раст. ресурсы.– 2003.– Т. 39.– Вып. 1.– С. 3–10.
4. Кейтс М. Техника липидологии.– М.: Мир, 1975.– 301 с.
5. Методы биохимического исследования растений / А. И. Ермаков, В. В. Арасимович, М. П. Ярош и др.– Л.: Агропромиздат, 1987.– 430 с.
6. Государственная фармакопея СССР. XI изд.– М.: Медицина, 1987.– 396 с.
7. ГОСТ 30418–96. Метод определения жирнокислотного состава. Межгосударственный стандарт.– Введ. 01.01.1999.– Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1996.– 9 с.

Статтю подано до редколегії
17.09.2008 р.

УДК 546.05+546.22/24+546.56

О. М. Оксенюк – студент хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Д. І. Проц – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри органічної та біологічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Синтез купрум (I) сульфіді з органічних речовин

Роботу виконано на кафедрі органічної та біологічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Досліджено умови синтезу купрум (I) сульфіді (Cu_2S) термічним розкладом купрум (II) хлориду, купрум (II) ацетату і тиокарбаміду в органічному розчиннику: етиленгліколь, гліцерол, моноетаноламін. Одержані зразки досліджено методами хімічного та рентгенфазового аналізу (РФА) та методом електронної мікроскопії. Показано, що зміна параметрів синтезу, таких як розчинник, температура та час синтезу відіграють важливу роль при формуванні кристалітів Cu_2S .

Ключові слова: наночастинки, халькогеніди, сполуки купрум, сульфуючі прекурсоры, органічна фаза.

Оксенюк О. М., Проц Д. И. Синтез купрум (I) сульфиди из органических веществ. Исследовано условия синтеза купрум (I) сульфиди (Cu_2S) термическим разложением купрум (II) хлорида, купрум (II) ацетата и тиокарбамида в органическом растворителе: етиленгликоль, глицерол, моноэтаноламин. Полученные образцы исследовано методами химического и рентгенофазового анализа (РФА) и методом электронной микроскопии. Показано, что изменение параметров синтеза, таких как растворитель, температура и время синтеза, играют важную роль при формировании кристаллитов Cu_2S .

Ключевые слова: наночастицы, халькогениды, соединения меди, сульфидирующие прекурсоры, органическая фаза.

Oksenyuk O. M., Prots D. I. Synthesis Copper Sulfide (Cu₂S) from Organic Precursors. Copper sulfide (Cu₂S) have been prepared by a solvothermal reaction between copper (I) chloride, copper (II) acetate and thiourea in organic solvent: ethylene glycol, glycerol, ethanolamine. The products were characterized by chemical analysis and powder X-Ray diffraction (XRD) and method of electronic microscopy. It was found that reaction parameters, such as sulfur source, solvent, reaction temperature and time, play important roles in morphology control of Cu₂S.

Key words: nanoparticles, chalcogenides, Cu compounds, sulfur source, organic phase.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Прогрес у галузі мікроелектроніки багато в чому визначається створенням нових напівпровідникових матеріалів і розробкою методів напрямленого синтезу сполук із наперед заданими фізико-хімічними властивостями [1].

У напівпровідниковій техніці широко використовують наноматеріали на основі халькогенідів металів V–VI груп, зокрема купрум (I) сульфід. Він має високу фоточутливість і фотопровідність, високу термо-ЕРС. Його широко використовують для виготовлення сонячних батарей, для фотоелектричних приладів, ІЧ-детекторів. Також використовують його сплави з іншими речовинами [2; 3].

Існує багато методів синтезу сульфідів металів із різною морфологією: елементний синтез, синтез за участю газозфазних реакцій, осадженням із водного розчину. Активно розвивається метод одержання напівпровідникових сполук із органічної фази. Метод одержання напівпровідникових сполук із органічної фази дає змогу отримувати продукти високої якості при порівняно низьких затратах електроенергії (температура синтезу 150–220 °С). Цей метод не потребує тривалої гомогенізації продукту, а також підбір умов синтезу дає змогу отримувати продукти з певною, наперед заданою морфологією та властивостями [4; 5; 6].

У нашій статті досліджено та обговорено умови синтезу купрум (I) сульфідом з органічних прекурсорів в органічних розчинниках.

Матеріали і методи. Усі вихідні речовини та розчинники, які використовувалися при виконанні експериментальної частини роботи, були марки х. ч. і не потребували попереднього очищення.

Синтез купрум сульфідом термічним методом. Базовий метод. Наважку 0,6 г (0,005 моль) SC(NH₂)₂ розчиняли в 20 мл органічного розчинника і 0,891 г (0,005 моль) CuCl₂ · 2H₂O в 20 мл розчинника в круглодонній термостійкій колбі (КГД-1) ємністю 100 мл, оснащений кульковим холодильником із повітряним охолодженням. Нагрівання проводили близько 0,5 год при заданій температурі.

Термоліз купрум N,N-діетилдитіокарбамату. Наважку 2,14 г (0,006 моль) Cu[SC(S)N(C₂H₅)₂]₂ розчиняли в 30 мл етиленгліколю у круглодонній термостійкій колбі ємністю 50 мл, оснащений кульковим холодильником з повітряним охолодженням. Синтез проводили при температурі 195–200 °С протягом 1 год.

Синтез купрум сульфідом при дії УФ-випромінювання. 0,6 г (0,005 моль) SC(NH₂)₂ і 0,891 г (0,005 моль) CuCl₂ · 2H₂O (1,043 г (0,005 моль) для Cu(CH₃COO)₂ · H₂O) розчиняли в 30 мл відповідного розчинника, поміщали у кварцовий реактор, оснащений механічною мішалкою. Реакційну суміш опромінювали за допомогою лампи УФ-випромінювання типу ТУ 25-11/Бб потужністю 410 Вт. Відстань до джерела випромінювання 15–20 см. Синтез тривав ~1 год.

Синтез купрум сульфідом при дії ІЧ-випромінювання. 0,6 г (0,005 моль) SC(NH₂)₂ і 0,891 г (0,005 моль) CuCl₂ · 2H₂O (1,043 г (0,005 моль) для Cu(CH₃COO)₂ · H₂O) розчиняли в 30 мл відповідного розчинника, поміщали у кварцовий реактор. Реакційну суміш опромінювали за допомогою лампи ІЧ-випромінювання UFO-L/18 потужністю 2000 Вт, відстань до джерела випромінювання – близько 30 см. Синтез тривав ~0,5 год.

Синтез купрум сульфідом у мікрохвильовій печі. 0,6 г (0,005) SC(NH₂)₂ і 0,891 г (0,005 моль) CuCl₂ · 2H₂O (1,043 г (0,005 моль) для Cu(CH₃COO)₂ · H₂O) розчиняли в 30 мл відповідного розчинника, поміщали у кварцовий реактор. Реакційну суміш опромінювали у мікрохвильовій печі потужністю 800 Вт у частотному діапазоні 0,9–2,45 ГГц. Нагрівання проводилося серіями по 3 хв при загальній тривалості синтезу 15 хв.

Синтез купрум сульфідом з використанням дисперсії полівінілового спирту (ПВС). Аналогічно синтезу базовим методом, тільки до реакційної суміші додавали 5 мл дисперсії ПВС.

Виділення та очищення отриманих продуктів. Після завершення реакції продукт відділяли центрифугуванням на швидкості 5000 об/хв, багаторазово промивали дистильованою водою та абсолютним спиртом. Отриманий продукт сушили у вакуумному ексікаторі протягом 24 год.

Синтез колоїдів купрум сульфїду. Методики синтезу колоїдів купрум сульфїду аналогічні вище наведеним, але кількості вихідних речовин становили: 0,12 г (0,001 моль) $SC(NH_2)_2$; 0,18 г (0,001 моль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ та 0,21 г (0,001 моль) для $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Для синтезу купрум (I) сульфїду використаний метод термічного розкладу купрум (II) хлориду, купрум (II) ацетату і тіокарбамїду в органічних розчинниках: етиленгліколі, гліцеролі, моноетаноламіні, при різних умовах синтезу та різних методах нагрїву, також для стабілізації колоїдних систем застосовували ПВС-дисперсію [7; 8].

Умови синтезу для зручності наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Умови синтезу Cu_2S з органічних речовин

Вихідні речовини		Розчинник	Метод синтезу	Умови синтезу	
донор Cu^{2+}	донор S^{2-}			$T_{\text{синтезу}}, ^\circ C$	час синтезу, хв
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	тіокарбамїд	етиленгліколь	базовий	190–200	30
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	тіокарбамїд	етиленгліколь	базовий	190–200	30
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	тіокарбамїд	етиленгліколь	УФ	–	60
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	тіокарбамїд	етиленгліколь	УФ	–	60
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	тіокарбамїд	етиленгліколь	ІЧ	–	30
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	тіокарбамїд	етиленгліколь	ІЧ	–	30
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	тіокарбамїд	етиленгліколь	мікрохвилі	–	15
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	тіокарбамїд	етиленгліколь	мікрохвилі	–	15
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	тіокарбамїд	етиленгліколь + ПВС	мікрохвилі	–	15
$Cu[SC(N)N(C_2H_5)_2]_2$		етиленгліколь	базовий	190–200	60
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	тіокарбамїд	моноетаноламін	базовий	170	30
$CuCl$	тіокарбамїд	моноетаноламін	базовий	170	30
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	тіокарбамїд	гліцерол	УФ	–	60
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	тіокарбамїд	гліцерол	УФ	–	60
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	тіокарбамїд	гліцерол	ІЧ	–	30
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	тіокарбамїд	гліцерол	ІЧ	–	30
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	тіокарбамїд	гліцерол	мікрохвилі	–	15
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	тіокарбамїд	гліцерол	мікрохвилі	–	15
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	тіокарбамїд	гліцерол + ПВС	мікрохвилі	–	15

У всіх випадках одержували чорний продукт різної дисперсності. Методами рентгенфазового аналізу встановлено, що в усіх випадках одержується купрум (I) сульфїд.

При термічному розкладі розчину купрум (II) ацетату і купрум (I) хлориду з тіокарбамїдом у моноетаноламіні отримані зразки дають дифрактограми чистого купрум (I) сульфїду, з виходом 95,48 % та 90,14 % відповідно (рис. 1а, 1б). Очевидно, в обох випадках молекули розчинника виступають у ролі відновника і сприяють повному відновленню Cu^{2+} до Cu^+ .

Це ж явище, напевно, відбувається й у середовищі етиленгліколю, але дещо меншою мірою. Тому там і утворюється суміш обох сульфїдів майже у рівних кількостях (Cu_2S 53,0 % та CuS 47,0 %) (рис. 1в, 1г).

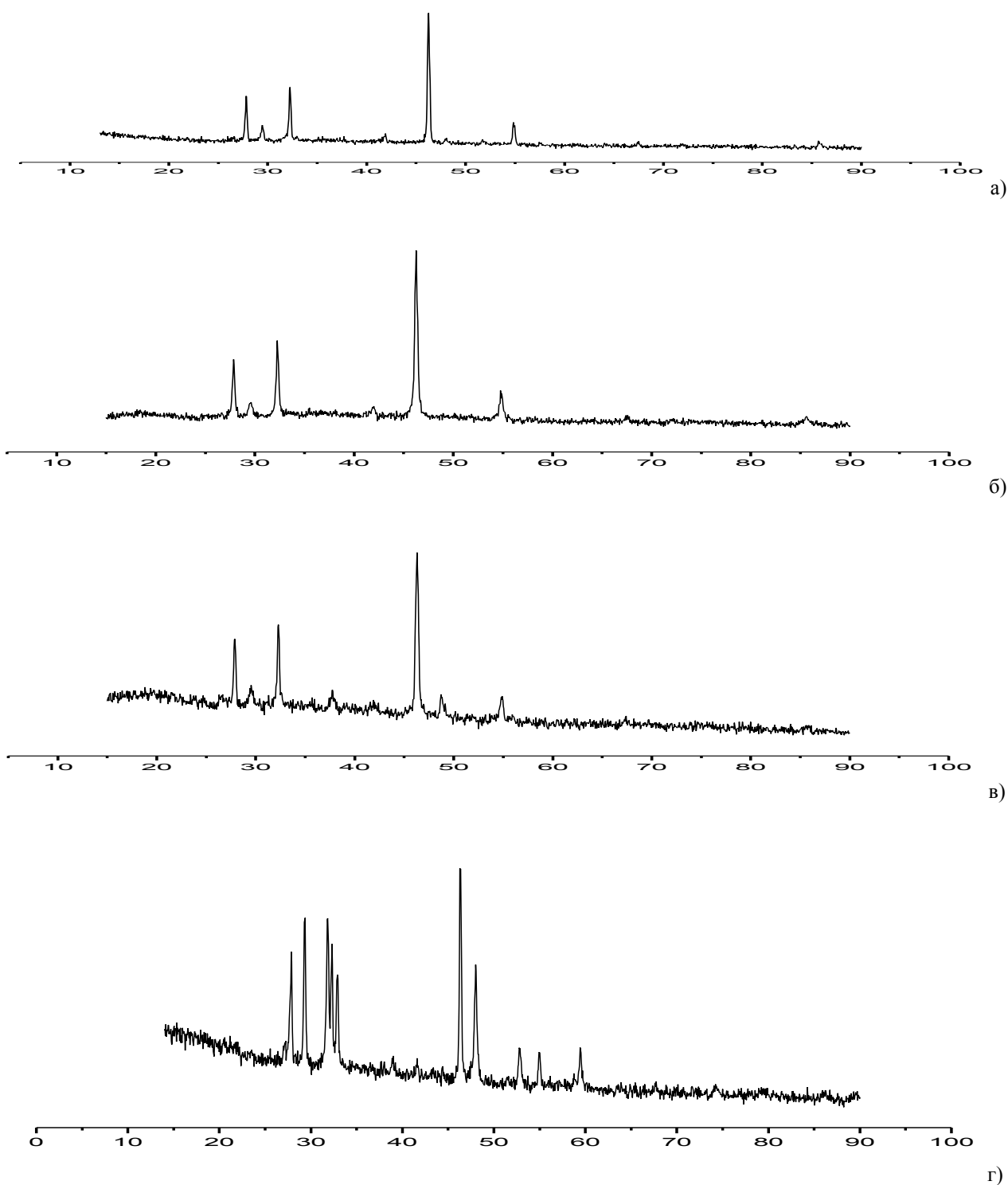


Рис. 1. Експериментальні дифрактограми: а) взаємодія $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ у моноетаноламіні; б) взаємодія $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ у моноетаноламіні; в) взаємодія CuCl_2 і $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в етиленгліколі; г) розклад $\text{Cu}[\text{SC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ в етиленгліколі

Загалом прослідковується певна залежність дисперсності одержаних продуктів від методу синтезу:

1) при опроміненні ІЧ-променями отримуються більш дисперсні продукти, ніж при синтезі базовим методом та опроміненні УФ-променями. Це зумовлено рівномірним прогріванням усієї

реакційної системи, а також цей метод дає змогу чітко контролювати процес реакції й отримувати продукти з чітко визначеною морфологією та розміром;

2) при використанні мікрохвильового випромінювання отримують стійкі дисперсії, а також значно скорочується час синтезу, що зумовлено специфічністю мікрохвильового випромінювання. Цей метод є експресним, він дає змогу проводити одночасно серію синтезів за короткий проміжок часу та при низьких енергетичних затратах. Одним із недоліків методу є неможливість керування процесу. В жорстких умовах мікрохвильового випромінювання реакція відбувається дуже швидко й складно зупинити її в потрібний момент;

3) використання добавки ПВС-дисперсії до реакційної суміші стабілізує систему, що сприяє утворенню частинок меншого розміру (в порівнянні з аналогічним синтезом без використання добавки) та дає змогу отримувати продукт із певною морфологією (рис. 2в, 2г);

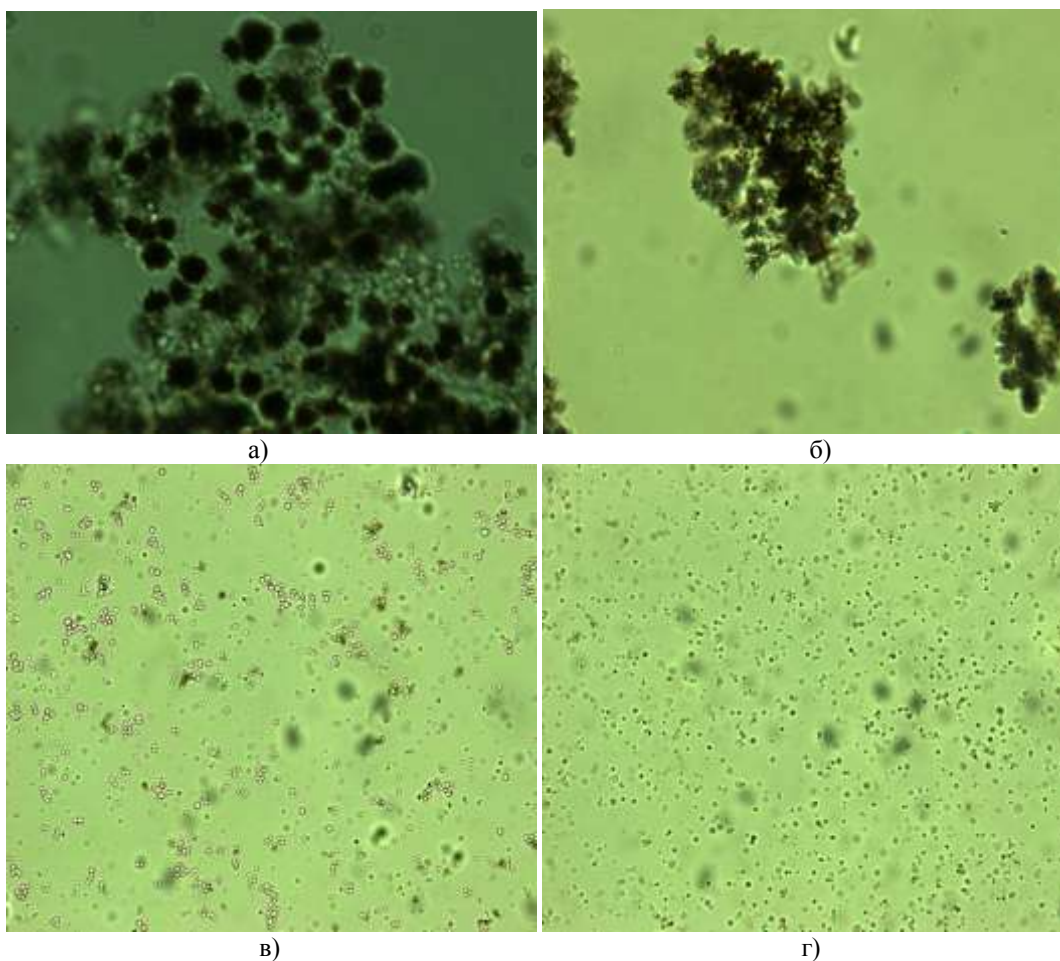


Рис. 2. Знімки частинок Cu_2S , отриманих взаємодією: а) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в етиленгліколі (мікрохвильове випромінювання); б) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ у гліцеролі (мікрохвильове випромінювання); в) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в етиленгліколі, стабілізація ПВС (ІЧ-випромінювання); г) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ у гліцеролі, стабілізація ПВС (ІЧ-випромінювання)

4) при зміні розчинника дисперсність купрум (І) сульфїду зростає в ряду моноетаноламін \rightarrow етиленгліколь \rightarrow гліцерол. Це пояснюється більшою в'язкістю гліцеролу, що стабілізує дисперсію та запобігає злипанню частинок порівняно з менш в'язкими розчинниками;

5) при використанні купрум (І) хлориду як донора міді реакція відбувається швидше навіть при незначному нагріванні (близько $100\text{ }^\circ\text{C}$). Це дає змогу використовувати у синтезі розчинники, які киплять при нижчих температурах. Хоча при використанні купрум (І) ацетату реакція триває довше і потрібні вищі температури, проте з $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ отримуються більш стабільні дисперсії, з меншим розміром частинок.

Література

1. Мелихов И. В. Тенденции развития нанохимии // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева.– 2002.– № 5, т. XLVI.– С. 7–14.
2. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства.– Екатеринбург: УрО РАН, 1998.– 200 с.
3. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе.– М.: Наука, 1975.– 219 с.
4. Перов Е. И., Маценская Н. В., Ирхина Е. П. Новые препаративные синтезы халькогенидов металлов в неводных средах // Химия и хим. технология.– 2001.– Т. 44.– Вып. 5.– С. 103–109.
5. Семенов В. Н., Наумов А. В. Процессы направленного синтеза пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений // Вестн. ВГУ. Сер. химия, биология.– 2000.– С. 50–54.
6. Zhaoping Liu, Dan Xu, Jianbo Liang, Jianming Shen, Shuyuan Zhang, and Yitai Qian. Growth of Cu₂S Ultrathin Nanowires in a Binary Surfactant Solvent // J. Phys. Chem.– 2005.– Vol. 109.– P. 699–704.
7. Michael B., Sigman Jr., Ghezlbash A., Hanrath T., Saunders A. E., Korgel B. A. Solventless Synthesis of Monodisperse Cu₂S Nanorods, Nanodisks, and Nanoplatelets // J. Am. Chem. Soc.– 2003.– Vol. 125.
8. Di Chen, Kaibin Tang, Cuorhen Shen, Jie Sheng, Zhen Fang, Xianming Liu, Huagui Zheng, Yitai Qian. Microwave-assisted synthesis of metal sulfides in ethylene glycol // Materials Chemistry and Physics.– 2003.– Vol. 82.– P. 206–209.

Статтю подано до редколегії
30.09.2008 р.

УДК 547.854

Н. Ю. Сливка – завідувач кафедри органічної та біологічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Ю. І. Геваза – професор кафедри товарознавства та експертизи продовольчих товарів Київського національного торговельно-економічного університету

Синтез N-(2-тіазоліл)тіазоло[3,2-b]піримідину

Роботу виконано на кафедрі органічної та біологічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки та у відділі механізмів органічних реакцій Інституту органічної хімії НАН України за фінансової підтримки з державного гранту Президента України для молодих науковців

На основі реакцій електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації розроблено препаративні методики синтезу відповідних бромідів і йодидів 3-бром(йод)метил-N-(4,5-дигідро-5-бром(йод)-метил-2-тіазоліл)тіазоло[3,2-b]піримідинію, що містять декілька конденсованих циклів.

Встановлено основні фактори, які контролюють хемо-, регіо- і стереоселективність утворення нових гетероциклів. Підбрано умови для більш селективного одержання тіазоло- і тіазінопіримідинів з декількома циклами у своєму складі, які розширяють можливості цілеспрямованого синтезу функціонально заміщених сполук заданої будови.

Ключові слова: галогеноциклізація, бромовання, йодування, регіоселективність, хемоселективність, алкенилтіопіримідиніни, тіазолопіримідиніни, тіазінопіримідиніни.

Сливка Н. Ю., Геваза Ю. І. Синтез N-(2-тіазоліл)тіазоло[3,2-b]піримідинія. На основани реакцій електрофільної внутримолекулярної циклізації розробтані препаративні методики синтезу соотвєтствующих бромидов и иодидов 3-бром(иод)метил-N-(4,5-дигидро-5-бром(иод)-метил-2-тиазоліл)тиазоло[3,2-b]піримідинія, которые имеют несколько конденсированных циклов.