

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 85
серпень
2019

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Неорганічна хімія

- ТРУНОВА Е.К., МАКОТРИК Т.А. Кристалічна структура гетерометалічного комплексу Ni(II) та Zn(II) з етилендіамін -N,N'- диянтарною кислотою 3
- ФЕДОРЧУК О.П., СОЛОПАН С.О., ПОПОВ М.О., ЗАВИСЛЯК І.В., БІЛОУС А.Г. Синтез нанорозмірних магнітних матеріалів на базі оксидних систем і створення невзаємних композиційних елементів на їх основі 13

Фізична хімія

- ВОРОБЕЦЬ В.С., ФОМАНЮК С.С., КОЛБАСОВ Г.Я., СМІРНОВА Н.П., ЛІННІК О.П. Визначення концентрації Cu(II) у водному середовищі з використанням інверсійного електрохімічного методу 24
- ВАРВАРІН А.М., ЛЕВИЦЬКА С.І., ГЛУЩУК Я.Р., БРЕЙ В.В. Парофазний синтез лактиду з етиллактату на TiO₂/SiO₂-каталізаторі 31
- ГРИЩЕНКО Л.М., БЕЗУГЛА Т.М., ЗАДЕРКО О.М., ВАКАЛЮК А.В., МІСЧАНЧУК О.В., НОВИЧЕНКО Н.С., ЧЕРЕМЕНКО А.А., ДІЮК В.Є. Каталізатори кислотнo-основних процесів на основі модифікованого вуглецевого волокна 38
- МАКАРОВ А. С., КЛІЩЕНКО Р. Є., ЕГУРНОВ О. І., КОРНІЄНКО І. В. Плазмохімічна технологія стабілізації композиційного водовугільного палива на основі органовмісних стічних вод 49

Содержание

Неорганическая химия

- ТРУНОВА Е.К., МАКОТРИК Т.А. Кристаллическая структура гетерометаллического комплекса Ni(II) и Zn(II) с этилендиамин -N,N'-диянтарной кислотой 3
- ФЕДОРЧУК А.П., СОЛОПАН С.А., ПОПОВ М.А., ЗАВИСЛЯК И.В., БЕЛОУС А.Г. Синтез наноразмерных магнитных материалов на базе оксидных систем и создание невзаимных композиционных элементов на их основе 16

Физическая химия

- ВОРОБЕЦ В.С., ФОМАНЮК С.С., КОЛБАСОВ Г.Я., СМЕРНОВА Н.П., ЛИННИК О.П. Определение концентрации cu(ii) в водной среде с использованием инверсионного электрохимического метода 24

ВАРВАРИН А.М., ЛЕВИЦКАЯ С.И., ГЛУЩУК Я.Р., БРЕЙ В.В. Парофазный синтез лактида из этиллактата на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -катализаторе	31
ГРИЩЕНКО Л.Н., БЕЗУГЛАЯ Т.Н., ЗАДЕРКО А.Н., ВАКАЛЮК А.В., МИСЧАНЧУК А.В., НОВИЧЕНКО Н.С., ЧЕРЕМЕНКО А.А., ДИЮК В.Е. Катализаторы кислотно-основных процессов на основе модифицированного углеродного волокна	38
МАКАРОВ А.С., КЛИЩЕНКО Р.Е., ЕГУРНОВ А.И., КОРНИЕНКО И.В. Плазмохимическая технология стабилизации композиционного водоугольного топлива на основе органосодержащих сточных вод	49

Contents

Inorganic Chemistry

TRUNOVA E.K., MAKOTRYK T.A. Crystal structure of the Ni (II) and Zn (II) heterometallic complex with ethylenediamin -N, N'-disuccinic acid	3
FEDORCHUK O.P., SOLOPAN S.O., POPOV M.O., ZAVISLYAK I.V., BELOUS A.G. Synthesis of nanoscaled magnetic materials on the basis of oxide systems and manufacturing of non-reciprocal composite elements based on them	16

Physical Chemistry

VOROBETS V.S., FOMANYUK S.S., KOLBASOV G.YA., SMIRNOVA N.P., LINNIK O.P. Determination of CU(II) concentration in aqueous medium using inversion electrochemical method	24
VARVARIN A.M., LEVYTSKA S.I., GLUSHCHUK YA.R., BREI V.V. Vapor-phase synthesis of lactide from ethyl lactate over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst	31
GRISHCHENKO L.M., BEZUGLA T.M., ZADERKO A.N., VAKALIUK A.V., MISCHANCHUK O.V., NOVYCHENKO N.S., CHEREMENKO A.A., DIYUK V.E. Catalysts of acid-base process on the basis of the modified carbon fiber	38
MAKAROV A.S., KLISHCHENK R.E., EGURNOV A.I., KORNIENKO I.V. Plasma-chemical technology of stabilization of composition water-coal fuel on the basis of organ-containing waste water	49

Е.К. Трунова*, Т.А. Макотрик

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА Ni(II) И Zn(II) С ЭТИЛЕНДИАМИН- N,N'-ДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

*e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

Методом прямого синтеза из оксида цинка, этилендиаминдиантарной кислоты и гидроксокарбоната никеля получен гетерометаллический комплекс состава $C_{10}H_{22}N_2Ni_{0.30}O_{13}Zn_{1.70}$, кристаллическая структура которого охарактеризована методами рентгеноструктурного анализа, ЭСП и ИК-спектроскопией. Комплекс кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа $P-1$) с параметрами элементарной ячейки $a=8.6844(3)$, $b=10.4442(3)$, $c=11.2520(3)$ и имеет полимерное строение, образованное структурными блоками $(NiEDDS)^-$ и $ZnO_{EDDS}(H_2O)$, которые бидентатно связаны через β -карбоксильную группу одной молекулы EDDS, выполняющей мостиковую функцию, и атомы кислорода карбоксильных групп трех других молекул лиганда, с их монодентатной координацией к атомам цинка. Ион Ni(II) имеет искаженное октаэдрическое NiN_2O_4 окружение, образованное наборами трех пятичленных и одного шестичленного хелатных циклов. Пятикоординированный ион Zn(II) образует тригонально-бипирамидальную искаженную квадратную пирамиду, в основе которой лежит четырехчленный хелатный цикл, а в вершине пирамиды находится атом кислорода молекулы воды.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гетерометаллический комплекс, этилендиаминдиантарная кислота, никель, цинк, кристаллическая структура, хелатный цикл.

ВВЕДЕНИЕ. Для комплексонов полиаминополикарбоксильного ряда наряду с моно- и бигомоядерными возможно образование бигетерометаллических комплексов (ГМК) [1, 2] за счет не полностью реализованной дентатности лиганда по отношению к одному иону металла. Полидентатность, конформационная гибкость и пространственная организация молекул комплексонов позволяют связывать в единый координационный узел катионы различной природы за счет координации вторым металлом свободных карбоксильных групп. К настоящему времени опубликованы данные о кристаллической структуре большого количества ГМК различных металлов ($p-d$, $d-d$, $f-d$) с ком-

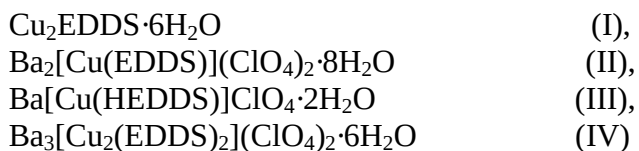
плексными анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (H_4EDTA) [3–8]. Наиболее распространенными являются комплексы со свернутой структурой, в которых один из центральных атомов входит в состав металлохелата в виде аниона $(MEDTA)^{n-}$ ($n = 2, 1$), а другой связывается через карбоксильные группы EDTA, играющие роль мостика. Например, в биядерных комплексах 3d-переходных и щелочноземельных металлов $M_I(M_{II}EDTA) \cdot nH_2O$ ($M_I = Ca, Sr, Ba$; $M_{II} = Cu, Co, Ni$) образуются комплексы с неизменным составом внутренней сферы металлохелатного лиганда. В таких комплексах центральным атомом металлохелата всегда являются переходные металлы, образующие более устой-

© Е.К. Трунова, Т.А. Макотрик, 2019

чивые моноядерные соединения, чем щелочноземельные элементы [5–7].

Молекула этилендиаминдизуксинарной кислоты (H_4EDDS) является структурным аналогом H_4EDTA и ориентирована симметрично относительно этиленового мостика: обе половины комплексона эквивалентны. Однако наличие двух асимметрических атомов углерода метиленовых групп обуславливает неэквивалентность карбоксилатных ветвей при атомах азота — одна β -карбоксильная группа одного из аспарагиновых фрагментов комплексона лежит в аксиальной плоскости и не принимает участия в координации с ионом металла, что обеспечивает возможность образования гетероядерных соединений [9, 10]. За счет пространственной изомерии структуры комплексонатов с анионами $(H_{4-n}EDDS)^{n-}$ по сравнению с $(H_{4-n}EDTA)^{n-}$ более разнообразны, тем не менее изучению строения этилендиаминдизуксинатов посвящено относительно мало исследований, в то время как кристаллохимия этилендиаминтетраацетатов представлена в литературе широко.

В работе [11] синтезированы четыре комплекса $Cu(II)$ с анионами $EDDS^{4-}$ и $HEDDS^{3-}$:



и проведено их рентгеноструктурное исследование. В соединениях I и II лиганд образует шестикордиационные хелатные комплексы $[Cu(EDDS)]^{2-}$ с атомами N и атомами O пропионатных групп в экваториальных позициях и атомами O ацетатных групп в аксиальных вершинах. В соединениях III и IV одна из пропионатных ветвей (протонированная в III и депротонированная в IV) не входит в координационную сферу атома Cu. На ее место в экваториальной плоскости перемещается ацетатная ветвь, а свободную аксиальную вершину занимает атом O перхлорат-иона.

В [12, 13] исследованы кристаллы комплексов $[Ni(S,S)-EDDSCa(H_2O)_5] \cdot H_2O$ и $Zn[NiEDDS] \cdot 8H_2O$, выделенные при медленном концентрировании растворов эквимольных никелькальциевых (никельцинковых) комплексов с EDDS. Установлено, что в структуре этилендиаминдизуксинатоникелата кальция координационный полиэдр катионов Ni^{2+} представляет искаженный октаэдр, в экваториальной плоскости которого находятся два атома азота и два атома кислорода аланинатных циклов, аксиальные положения занимают атомы O глицинатных хелатных циклов. Таким образом реализуется транс-О(5)-конфигурация комплекса $[NiEDDS]^{2-}$. С этими данными согласуются магнитные моменты синтезированного комплекса ($\mu=3.07$ мБ), характерные для высокоспиновых октаэдрических комплексов никеля. Ион кальция в комплексе имеет координационное число 7 и его координационная сфера сформирована двумя атомами кислорода лиганда $EDDS^{4-}$ и 5 молекулами воды. Координационный полиэдр Ca^{2+} — искаженный одношапочный октаэдр.

Замена Ca^{2+} на Zn^{2+} во внешней сфере комплекса сопровождается изменением характера структуры. В $Zn[NiEDDS] \cdot 8H_2O$ структура формируется анионами $[NiEDDS]^{2-}$ и $[Zn(H_2O)]^{2+}$. Ион никеля находится в октаэдрическом окружении донорных атомов EDDS (аналогично комплексу $[Ni(S,S)-EDDSCa(H_2O)_5]$), координационная сфера иона цинка состоит из 6 молекул воды. В целом комплекс имеет полимерную структуру, в которой между цепочечными анионными комплексами никеля располагаются цепочечные аквакомплексы цинка.

В работах [14–16] получены и исследованы монокристаллические образцы гетероядерных комплексов меди, кобальта и ванадия с (S,S)-EDDS, в которых в качестве второго катиона выступают ионы магния, гидроксония и калия. Так же как и в никелевых ГМК, в описанных комплексах координационная сфера иона переходного металла формирует-

ся атомами азота и кислорода этилендиаминдигидратной кислоты, образуя искаженный октаэдр. Сфера второго катиона образована молекулами воды. Следует отметить, что бигетерометаллические этилендиаминдисукцинаты, описанные в [12–16], по сути являются скорее двойными солями, поскольку комплексон координирует только один металл, а второй металл со своей координационной сферой входит в состав комплекса в виде независимого противоиона и связан в комплексе через систему водородных связей.

ГМК на основе H_4EDDS , как правило, представляют собой комплексы свернутой структуры, в которых два разных металла присоединены к лиганду через мостиковые карбоксильные группы или воду с неравноценной координацией катионов к функциональным группам лиганда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Гетерометаллический комплекс Zn(II) и Ni(II) с этилендиаминдигидратной кислотой получали методом прямого синтеза с использованием оксида ZnO и гидрокарбоната никеля $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni(OH)}_2$. EDDS синтезировали реакцией конденсации малеиновой кислоты с этилендиамином [17], остальные реагенты были аналитического качества и дополнительной очистке не подвергались.

Элементный анализ на содержание углерода, водорода и азота проводили методом сжигания с анализатором Perkin-Elmer CHN 2400. Содержание металлов определяли методом атомной абсорбции с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра Philips Pye Unicam 8000. ИК-спектр регистрировали на спектрофотометре Specord M80 (Carl Zeiss Jena) в виде таблеток с KBr в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Электронные спектры поглощения растворов (ЭСР) записывали на спектрофотометре Specord M40 ($50000\text{--}11000\text{ см}^{-1}$) в кварцевых кюветах, $l = 1\text{ см}$.

Синтез ГМК проводили по следующей методике: порошок оксида цинка (0.41 г, 5 ммоль) добавляли к 25 мл 0.2 М водного раствора EDDS (1.46 г, 5 ммоль) и нагревали

при температуре $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 2 ч. до полного растворения ZnO . После охлаждения до комнатной температуры добавляли небольшими порциями при перемешивании гидрокарбонат никеля $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni(OH)}_2$ (1.08 г, 5 ммоль). Полученную дисперсную систему нагревали при $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 5 ч. до максимального растворения $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni(OH)}_2$. Остаток $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni(OH)}_2$ отфильтровывали. Из концентрированного водного раствора образовавшегося комплекса (pH 5.2) при медленном испарении растворителя через 3 недели были получены пригодные для рентгеноструктурного анализа синие кристаллы ГМК состава $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Ni}_{0.30}\text{O}_{13}\text{Zn}_{1.70}$. Выход комплекса — 44.6 % (1.12 г). Данные элементного анализа $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Ni}_{0.30}\text{O}_{13}\text{Zn}_{1.70}$ — рассчитано, %: C 23.69, H 4.37, N 5.52, Ni 3.47, Zn 21.43; найдено, %: C 23.15, H 4.29, N 5.45, Ni 3.49, Zn 21.79.

Рентгеноструктурные исследования ГМК комплекса проводили на монокристалльном дифрактометре Bruker SMART APEX2 (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с матричным CCD детектором в токе азота при 100 К методом ω - и ϕ -сканирования. Полуэмпирические поправки на интенсивность поглощения, поляризацию и эффект Лоренца были выполнены с помощью программы SADABS29 [18]. Структура была решена прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов по квадратам структурных амплитуд F^2 в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELXTL 29 [19]. Атомы водорода, связанные с атомами углерода и азота, были расположены в идеализированных геометрических позициях в соответствии с гибридизацией и уточнены по модели «наездника» на сопутствующих атомах. Атомы водорода, связанные с атомами кислорода, выявлены объективно из разностного ряда Фурье остаточной электронной плотности и уточнены фиксированными изотроп

ными параметрами $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{изо}}(\text{O})$. Для уточнения структур в независимой части молекулы определены неупорядоченные молекулы воды, положения которых установить не удалось. В связи с этим была использована процедура в программе PLATON [20] для модификации интенсивностей отражения, отвечающая за молекулы сольвента.

Синтезированный гетерометаллический комплекс Ni(II) и Zn(II) с EDDS был охарактеризован методами электронной и ИК-спектроскопии, его молекулярная и кристаллическая структура определена методом РСА.

Данные спектроскопии. В ЭСП комплекса NiZnEDDS (рис. 1) присутствуют основные полосы поглощения, характерные для $d-d$ -переходов иона Ni^{2+} в октаэдрическом окружении [21].

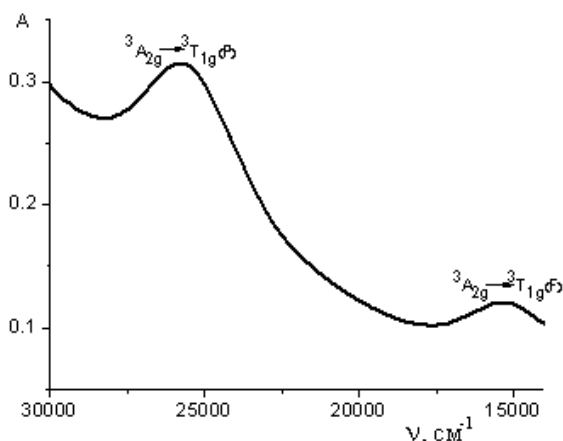


Рис. 1. ЭСП комплекса Ni(II) и Zn(II) с EDDS

Максимум поглощения при 25766 см^{-1} относится к терму ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, а ν_{max} при 15332 см^{-1} обусловлен переходом ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, который незначительно расщепляется в результате близости энергий уровней 1E_g и ${}^3T_{1g}$ с образованием тетрагонально искаженного октаэдра симметрии D_{4h} . При этом положение обоих термов претерпевает незначительный гипсохромный сдвиг по сравнению с аналогичным для комплекса NiEDDS (25778 и 15385 см^{-1}), что может свидетельствовать об однотипном координационном окружении

Ni^{2+} в моно- и гетерометаллическом комплексах.

В ИК-спектрах комплекса NiZnEDDS присутствуют полосы валентных симметричных ν_s и асимметричных ν_{as} колебаний диссоциированных карбоксильных групп при ~ 1600 и $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ соответственно (табл. 1), проявляющиеся в виде дублетных или триплетных полос, что указывает на разный способ их координации в гетерометаллическом комплексе.

Подобное расщепление сигнала COO^- -групп наблюдалось в комплексе Ni(II) с EDDS, которое авторы [22] объяснили образованием 5- и 6-членных металлохелатных циклов. Разница в положении полос $\nu_s\text{COO}^-$ и $\nu_{as}\text{COO}^-$ ($\Delta\nu$) в ГМК составляет 201 , 187 и 168 см^{-1} , что свидетельствует о наличии как монодентатно координированных COO^- -групп, так и бидентатно-мостикового характере их связывания [23]. Понижение частоты асимметричного колебания $\nu_{as}\text{COO}^-$ соответствует более ковалентной связи $\text{COO}-\text{M}$ [24]. В спектрах NiZnEDDS частота $\nu_{as}\text{COO}^-$ понижается относительно NiEDDS и повышается относительно ZnEDDS, то есть в гетероядерном комплексе увеличивается ковалентность связи $\text{Zn}-\text{O}$, а для $\text{Ni}-\text{O}$ связь является в основном ионной с малой степенью ковалентности.

Наличие в низкочастотной области ИК-спектров мультиплетных полос в области $505\text{--}680 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям связи $\text{M}-\text{O}$, также свидетельствует о различной координации α - и β -карбоксильных групп EDDS.

Полоса колебаний $\nu(\text{M}-\text{N})$ для ГМК имеет синглетный характер с частотой близкой к $\nu(\text{M}-\text{N})$ в спектре комплекса NiEDDS и существенным батохромным сдвигом относительно аналогичной полосы в спектре ZnEDDS, что связано с изменением координационного окружения иона цинка в гетероядерном комплексе. Скорее всего, в гетеробиядерном соединении координационная сфера Zn^{2+} образована атомами кислорода цепочечных

Т а б л и ц а 1

Основные колебательные частоты ИК-спектров и их отнесение в комплексах 3d-металлов с EDDS, см⁻¹

Комплекс	Основные полосы поглощения (ν) и их отнесение, см ⁻¹							
	$as\text{COO}^-$	$s\text{COO}^-$	$\Delta\nu$	M–O	M–N	C–H	H ₂ O _{внут}	H ₂ O _{внеш}
ZnEDDS	1605	1401 1312	204	576	471	2948	3272	3427
				625				
				684				
NiEDDS	1650 1593	1452 1390 1319	198 203	537	454	2894 2912	3242	3460
				603				
				626				
ZnNiEDDS	1600 1555 1513	1432 1368 1312	168 187 201	505	455	2876 2912 2952	3262	3445
				557				
				612				
				681				

карбоксильных групп и молекулами воды. Мультиплетность полосы валентных колебаний связи C–H в ИК-спектрах ГМК может свидетельствовать о наличии в комплексе разветвленной сети внутри- и межмолекулярных водородных связей.

В ИК-спектре ГМК в области 3400–3200 см⁻¹ присутствует широкая полоса, отвечающая валентным колебаниям молекул воды, занимающих как внутрисферное, так и внешнесферное положение.

Рентгеноструктурные исследования. Для рентгеноструктурного исследования ZnNiEDDS использовали монокристалл синего цвета размером 0.27×0.12×0.08 мм. Основные данные рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 2. Комплекс C₁₀H₂₂N₂Ni_{0.30}O₁₃Zn_{1.70} кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа *P*-1) и является полимерным: он построен из биядерных молекулярных гетерометаллических фрагментов, содержащих мостиковые карбоксильные группы EDDS и молекулы кристаллизационной воды. Эле-

ментарная ячейка комплекса представлена на рис. 2, а избранные длины связей и углов приведены в табл. 3. Асимметричная структурообразующая единица комплекса — фрагмент [(H₂O)₂–Ni(μ-EDDS)–Zn]·5H₂O, в котором депротонированный анион EDDS⁴⁻ является пентадентатным хелатным лигандом по отношению к атому Ni и бидентатным к одному из атомов Zn (рис. 2).

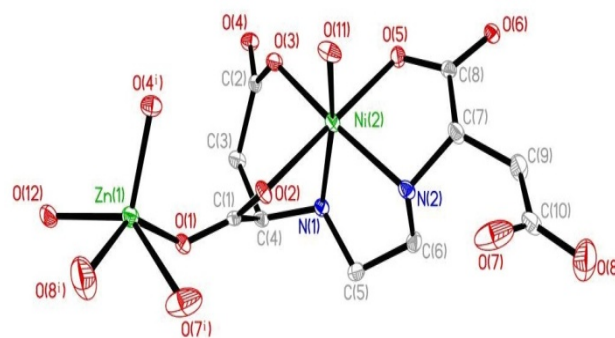


Рис. 2. Асимметричная ячейка комплекса C₁₀H₂₂N₂Ni_{0.30}O₁₃Zn_{1.70}. Атомы кислорода сгенерированы для наглядности координационного полиэдра; термальные эллипсы показаны с 50 % вероятностью.

Т а б л и ц а 2

Данные рентгеноструктурного анализа гетерометаллического комплекса Ni(II) и Zn(II) с EDDS

Эмпирическая формула	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ Ni _{0.30} O ₁₃ Zn _{1.70}
Молекулярный вес	507.04
Температура, К	173(2)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония, пространственная группа	Триклинная, <i>P</i> -1
Параметры ячейки, Å, °	$a = 8.6844(3)$, $\alpha = 63.517(2)$ $b = 10.4442(3)$, $\beta = 87.268(2)$ $c = 11.2520(3)$, $\gamma = 70.457(2)$
Объем ячейки, V, Å ³	854.60(4)
Заряд, Z	2
Рассчитанная плотность, $d_{\text{расч}}$ (мг/м ³)	1.970
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	2.790
$F(000)$	519
Размер кристалла, мм	0.27×0.12×0.08
Диапазон θ , град	2.04–26.40
Диапазон индексов h, k, l	$-10 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 8$, $-14 \leq l \leq 12$
Количество отражений	11797/3451 [$R(\text{int}) = 0.0449$]
Общих/независимых	
Полнота к $\theta = 26.40$, %	98.6
Корреляция поглощения	Численная
Максимум и минимум трансмиссии	0.8014 и 0.5251
Метод уточнения	Полноматричный метод наименьших квадратов по F^2
Данные/ограничения/параметры	3451/12/280
Степень согласованности по F^2	1.042
Конечные индексы $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0397$, $wR_2 = 0.0766$
Индексы R (все данные)	$R_1 = 0.0581$, $wR_2 = 0.0828$
Максимум и минимум остаточной электронной плотности, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.984 и –0.595

Координационное окружение атома Ni(2) состоит из двух различных типов лигандов — EDDS⁴⁻ и воды. Центральный атом никеля Ni(2) в молекуле гетерометаллического комплексоната имеет искаженное октаэдрическое NiN₂O₄ окружение с максимальным отклонением от 90° валентных углов θ O(5)–Ni(2)–N(2) = 77.9(11)°, O(2)–Ni(2)–N(1) = 79.5(11)° и N(1)–Ni(2)–N(2) = 83.5(12)°, формируя одновременно три пятичленных (два глициновых (Gly)- Ni(2)O(5)C(8)C(7)N(2), Ni(2)N(1)C(4)C(1)O(2); один этилендиаминовый (En) (Ni(2)N(2)C(5)C(6)N(1)) и один шестичленный β -аланиновый (Al) Ni(2)N(1)C(4)C(3)C(2)O(3)) неплоских металлоцикла. В экваториальной плоскости нике-

левого полиэдра расположены этилендиаминовый, один глициновый и β -аланиновый циклы. Плоскость второго Gly-цикла расположена в аксиальной позиции, образуя сопряженную систему по связи C(4)N(1) с двумя циклами — En и Al. Молекула воды находится в аксиальной плоскости, дополняя строение полиэдра до октаэдрического атомом кислорода O(11).

Атом Zn(1) координируется карбоксильными атомами кислорода трех различных молекул этилендиаминдисуксината, два из которых связаны монодентатно и один — бидентатно, и одной молекулой воды. При этом образуется один четырехчленный хелатный металлоцикл Zn(1)O(7i)C(9i)O(8i) за

счет β -карбоксильной группы одной из молекул EDDS⁴⁻. Атом Zn(1) в ГМК является пятикоординированным, образуя тригонально-бипирамидальную искаженную квадратную пирамиду. В вершине пирамиды находится

атом кислорода молекулы воды (O4ⁱ), а основу (O(1)O(7ⁱ)O(8ⁱ)O(12)) составляют атомы кислорода α - и β -карбоксильных групп лиганда.

Т а б л и ц а 3

Избранные длины связей (Å) и углы (°) для комплекса NiZnEDDS

Связь	d, Å	Угол	θ , °
Ni(2)–O(7)	2.058(3)	O(7)–Ni(2)–O(11)	96.99(12)
Ni(2)–O(10)	2.066(3)	O(7)–Ni(2)–O(1)	90.1(10)
Ni(2)–O(1)	2.075(3)	O(10)–Ni(2)–O(1)	91.3(11)
Ni(2)–N(1)	2.108(3)	O(7)–Ni(2)–N(1)	163.0(12)
Ni(2)–O(5)	2.115(2)	O(10)–Ni(2)–N(1)	96.7(13)
Ni(2)–N(2)	2.151(3)	O(2)–Ni(2)–N(1)	79.5(11)
Zn(1)–O(8)#1	1.972(3)	O(7)–Ni(2)–O(5)	90.2(10)
Zn(1)–O(6)#2	1.977(3)	O(10)–Ni(2)–O(5)	87.9(11)
Zn(1)–O(9)	2.000(3)	O(1)–Ni(1)–O(5)	178.3(10)
Zn(1)–O(4)	2.171(4)	N(1)–Ni(2)–O(5)	99.0(11)
Zn(1)–O(3)	2.236(4)	O(7)–Ni(2)–N(2)	86.5(11)
Zn(1)–C(4)	2.565(4)	O(10)–Ni(2)–N(2)	164.5(12)
O(6)–Zn(1)#2	1.977(3)	O(1)–Ni(2)–N(2)	103.1(12)
O(8)–Zn(1)#3	1.972(3)	N(1)–Ni(2)–N(2)	83.5(12)
C(1)–O(2)	1.249(4)	O(5)–Ni(2)–N(2)	77.9(11)
C(1)–O(1)	1.270(4)	O(8)#1–Zn(1)–O(6)#2	110.9(11)
C(2)–N(1)	1.483(5)	O(8)#1–Zn(1)–O(9)	110.8(12)
C(4)–O(3)	1.211(6)	O(6)#2–Zn(1)–O(9)	102.2(13)
C(4)–O(4)	1.247(6)	O(8)#1–Zn(1)–O(4)	101.8(16)
C(5)–N(1)	1.477(5)	O(6)#2–Zn(1)–O(4)	139.5(15)
C(6)–N(2)	1.479(5)	O(9)–Zn(1)–O(4)	87.2(14)
C(7)–N(2)	1.471(5)	O(8)#1–Zn(1)–O(3)	101.3(13)
C(8)–O(5)	1.250(4)	O(6)#2–Zn(1)–O(3)	91.7(12)
C(8)–O(6)	1.261(4)	O(9)–Zn(1)–O(3)	136.6(14)
C(10)–O(7)	1.252(4)	O(4)–Zn(1)–O(3)	57.9(14)
C(10)–O(8)	1.269(4)	O(8)#1–Zn(1)–C(4)	103.69(12)

П р и м е ч а н и е. Преобразования для генерирования симметрично независимых атомов: #1 x, y, z+1 #2 -x+1, -y, -z+2 #3 x, y, z-1.

Длины связей Zn(1)–O находятся в диапазоне 1.972–2.236 Å; Ni(2)–O — в диапазоне 2.058(3)–2.115(2) Å, а длины связей Ni(2)–N(1) и Ni(2)–N(2) равны 2.108(3) и 2.062(3) Å соответственно, что коррелирует с литературными данными [7, 12, 13, 25, 26].

Лиганд EDDS⁴⁻ проявляет максимальную дентатность 5 по отношению к атому никеля. В координацию атома никеля монодентатно включены атомы азота N(1), N(2) этилендиаминового мостика и атомы O(2),

O(3), O(5) трех карбоксильных групп одной молекулы EDDS. Экваториальная плоскость октаэдра сформирована атомами N(2), O(2), O(5), O(3) α - и β -карбоксильных групп. В аксиальной позиции находится атом азота N(1), который, вследствие жесткости структуры этилендиаминового мостика, образует угол N(1)–Ni(2)–N(2), равный 83.5(12)° с неравновесными связями Ni(2)–N(2) (2.151(3) Å) и Ni(2)–N(1) (2.108(3) Å), что приводит к формированию тетрагонально искаженного ок-

таэдра. Атом кислорода O(1) β-карбоксильной группы не принимает участие в образовании связей с Ni и именно пропионатная

ветка лиганда замыкается на атом Zn, обеспечивая образование гетероядерного комплекса.

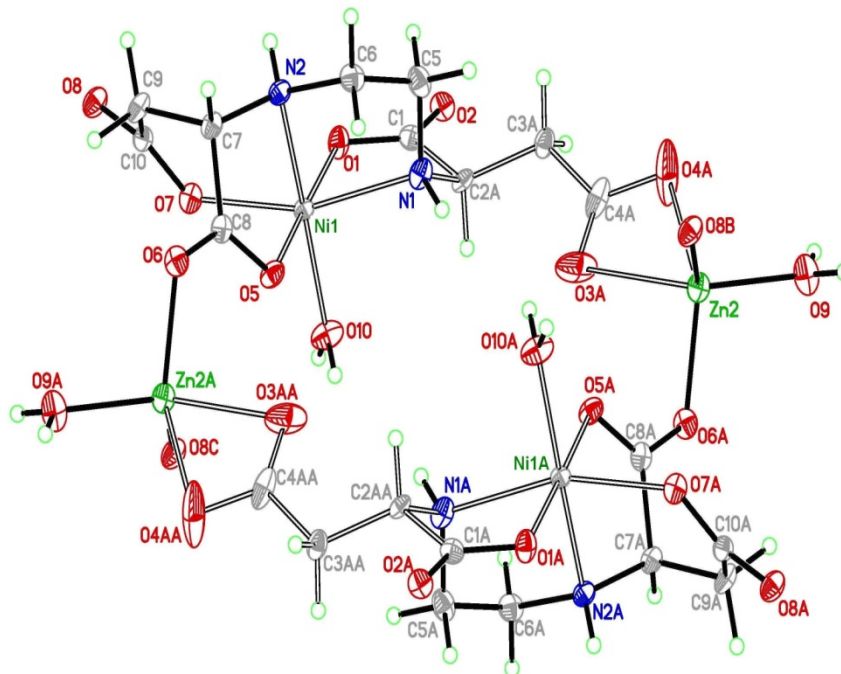


Рис. 3. Фрагмент молекулярной структуры комплекса NiZnEDDS

Таблица 4

Водородные связи в комплексе Ni(II) и Zn(II) с EDTS (Å)

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠(DHA)
N(1)–H(1N)...O(11)#2	0.86(4)	2.60(4)	3.378(5)	152(4)
N(2)–H(2N)...O(2)#4	0.84(4)	2.19(4)	2.996(4)	160(4)
O(9)–H(91)...O(1)#1	0.81(3)	1.96(4)	2.764(4)	176(5)
O(9)–H(92)...O(13)#1	0.77(3)	1.97(4)	2.730(4)	167(5)
O(10)–H(101)...O(2)#5	0.81(3)	1.92(3)	2.725(4)	174(5)
O(10)–H(102)...O(11)	0.79(3)	2.03(4)	2.783(5)	161(5)
O(11)–H(111)...O(5)	0.85(4)	2.15(4)	2.901(4)	147(5)
O(11)–H(112)...O(12)	0.82(4)	1.85(4)	2.654(6)	169(6)
O(12)–H(121)...O(4)#6	0.79(4)	1.98(5)	2.703(6)	152(7)
O(12)–H(122)...O(13)#7	0.77(4)	2.60(8)	3.040(8)	118(7)
O(13)–H(131)...O(11)#5	0.87(3)	1.92(3)	2.785(5)	171(4)
O(13)–H(132)...O(3)#5	0.81(3)	2.02(4)	2.798(5)	161(5)

Примечание. Преобразования для генерирования симметрично независимых атомов: #1 *x*, *y*, *z*+1 #2 *-x*+1, *-y*, *-z*+2 #3 *x*, *y*, *z*-1 #4 *-x*, *-y*+1, *-z*+1 #5 *-x*+1, *-y*+1, *-z*+1 #6 *x*+1, *y*-1, *z* #7 *x*+1, *y*-1, *z*+1

Атомы кислорода трех молекул EDTS выполняют мостиковую функцию, образуя полимерную структуру комплекса, сформированную структурными блоками (NiEDDS)⁻

и ZnO_{EDDS}(H₂O), которые бидентатно связаны через атомы кислорода β-карбоксильной группы, выполняющей хелатно-мостиковую функцию, а также через атомы кислорода

трех других карбоксильных групп лиганда, с их монодентатной координацией к атомам цинка (рис. 3).

В комплексе содержатся молекулы кристаллизационной воды, которые принимают участие в образовании системы межмолекулярных водородных связей. Кроме взаимодействий металл–донорный атом лиганда, в комплексе обнаружено большое число внутримолекулярных водородных связей, расстояния которых находятся в диапазоне 1.85(4)–3.378(5) Å (табл. 4).

ВЫВОДЫ. Синтезирован гетерометаллический комплекс Ni(II) и Zn(II) с этилендиаминдиантарной кислотой. Методом РСА установлена его структура и показано, что металлы-комплексобразователи имеют неравноценную координацию к функциональным группам лиганда. Ион Ni^{2+} имеет искаженное октаэдрическое окружение, состоящее из двух атомов азота и атомов кислорода α - и β -карбоксильных групп EDDS. При этом образуются три 5-членных (два глициновых и один этилендиаминовый) и один 6-членный (β -аланиновый) металлоцикла. Координационную сферу иона цинка (КЧ=5) формируют моно- и бидентатно координированные карбоксильные группы трех молекул EDDS и молекулы воды. Бигетероядерная структура комплекса сформирована за счет бидентатностикового связывания β -карбоксильной группы пропионатной ветви лиганда соседнего иона 3d-металла.

Авторы выражают глубокую благодарность к.х.н. В.В.Боню за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНОГО КОМПЛЕКСУ Ni(II) І Zn(II) З ЕТИЛЕНДІАМІН-*N*, *N'*-ДІАНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ

О.К.Трунова*, Т.О.Макотрик

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

Методом прямого синтезу з оксиду цинку, етилендіаміндіантрної кислоти та гідроксокарбонату нікеля отримано гетерометалічний комплекс складу $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Ni}_{0.30}\text{O}_{13}\text{Zn}_{1.70}$, кристалічну структуру якого охарактеризовано методами рентгеноструктурного аналізу, ЕСП та ІЧ-спектроскопії. Комплекс кристалізується в триклинній сингонії (просторова група *P*-1) з параметрами елементарної комірки $a = 8.6844(3)$, $b = 10.4442(3)$, $c = 11.2520(3)$. Концеві значення факторів розбіжності $R_1 = 0.0581$, $wR_2 = 0.0828$, GOF 0.964 на відбиттях з $I > 2\sigma(I)$. Остаточна електронна різниця з ряду Фур'є останнього циклу уточнення дорівнює 0.348 і $-0.485 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Гетерометалічний комплекс має полімерну будову, утворену структурними блоками $(\text{NiEDDS})^-$ і $\text{ZnO}_{\text{EDDS}}(\text{H}_2\text{O})$, які бідентатно зв'язані через β -карбоксильну групу однієї молекули EDDS, що виконує місткову функцію, та атоми оксигену карбоксильних груп трьох інших молекул ліганду з їх монодентатною координацією до атомів цинку. В комплексі ZnNiEDDS іон Ni^{2+} координований 5 донорними атомами депротонованого аніона EDDS^{4-} , утворюючи викривлене октаедричне NiN_2O_4 оточення. При цьому одночасно формуються три 5-членных (два глицинових (Gly) і один етилендіаміновий (En)) та один 6-члений β -аланіновий (Al) неплоскі металлоцикли. Два 5-членных (En $\text{NiN}_2\text{C}_6\text{C}_5\text{N}_1$, Gly $\text{NiO}_5\text{C}_8\text{C}_7\text{N}_2$) і 6-члений Al $\text{NiN}_1\text{C}_4\text{C}_3\text{C}_2\text{O}_3$ цикли розміщені в екваторіальній площині октаедра. Гліциновий цикл $\text{NiN}_1\text{C}_4\text{C}_1\text{O}_2$ розташований в аксіальній площині координаційного поліедру і спряжений по зв'язку C4N1 з двома циклами — En і Al. Молекула води знаходиться в аксіальній площині, доповнюючи будову поліедра до октаедричної. В аксіальній позиції октаедру знаходиться атом азоту N1, який, внаслідок жорсткості структури етилендіамінового містка, утворює кут N1–Ni–N2 з нерівноцінними зв'язками Ni–N2 (2.151(3) Å) і Ni–N1 (2.108(3) Å), що приводить до формування тетрагонального викривлення октаедру.

Іон Zn^{2+} зв'язаний з атомами кисню β -карбоксильних груп трьох різних молекул EDDS (дві з яких координовані монодентатно, а одна — бідентатно) і однією молекулою води. При цьому утворюється один чотирьохчлений цикл $\text{ZnO}_7\text{C}_9\text{O}_8$ за рахунок β -карбоксильної групи однієї з молекул EDDS. П'ятикоординований іон цинку утворює тригонально-біпірамідальну викривлену квадратну піраміду, в вершині якої зна-

ходиться атом оксигену молекули води. В комплексі є молекули кристалізаційної води, що приймають участь в утворенні системи водневих зв'язків, відстань яких знаходиться у діапазоні 1.85(4)–3.378(5) Å.

К л ю ч о в і с л о в а: гетерометалічний комплекс, етилендіаміндіантарна кислота, нікель, цинк, кристалічна структура, хелатний цикл.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE Ni (II) AND Zn (II) HETEROMETALLIC COMPLEX WITH ETHYLENEDIAMIN-N, N'-DISUCCINIC ACID

E.K.Trunova*, T.A.Makotryk

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 03142, Ukraine

* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

By the direct-synthesis of zinc oxide, nickel hydroxocarbonate with ethylenediaminedisuccinic acid was obtained a heterometallic complex of the composition $C_{10}H_{22}N_2Ni_{0.30}O_{13}Zn_{1.70}$. The crystal structure of this compound was characterized by X-ray diffraction analysis, absorption and IR-spectroscopy. The complex crystallizes in a triclinic system (spatial group $P-1$) with parameters of the elementary cell $a = 8.6844(3)$, $b = 10.4442(3)$, $c = 11.2520(3)$. The final values of the divergence factors $R_1 = 0.0581$, $wR_2 = 0.0828$, GOF 0.964 at reflections with $I > 2\sigma(I)$. The final electronic difference from the Fourier series of the last-minute refinement cycle is 0.348 and $-0.485 \text{ e}/\text{\AA}^3$. The heterometallic complex has a polymer structure, formed by structural units $(NiEDDS)^-$ and $ZnO_{EDDS}(H_2O)$, which are bidentarily bound via atoms of the oxygen of the β -carboxyl group performing the bridge function and the oxygen atoms of the other three carboxyl groups of the ligand with their monodendental coordinates up to zinc atoms. In the $ZnNiEDDS$ complex, the Ni^{2+} ion is coordinated with 5 donor atoms of the deprotonated anion $EDDS^{4-}$, forming a distorted octahedral NiN_2O_4 environment. At the same time, three 5-membered (two glycine (Gly) and one ethylenediamine (En)) and one 6-membered β -alanine (Al) non-flat metallocycles are formed. Gly is simultaneously three 5-membered and one 6-membered non-flat metallocycles. Two 5-membered (En $NiN_2C_6C_5N_1$,

Gly $NiO_5C_8C_7N_2$), 6-membered Al $NiN_1C_4C_3C_2O_3$ cycles are located in the equatorial plane of the octahedron. The glitinous cycle of $NiN_1C_4C_1O_2$ is located in the axial plane of the coordination polyhedron and bound by C_4N_1 bonds with two cycles, En and Al. The molecule of water is in the axial plane, completing the structure of the polyhedron to the octahedral. In the axial position of the octahedron is a nitrogen atom N_1 , which, due to the stiffness of the ethylene diamine bridge structure, forms an angle N_1-Ni-N_2 with inequalities of $Ni-N_2$ (2.151(3) Å) and $Ni-N_1$ (2.108(3) Å), which leads to the formation of tetragonal distortion of the octahedron.

The Zn^{2+} ion is bound to oxygen atoms of β -carboxylic groups of three different EDDS molecules, two of which are coordinated monodentally, and one is bidentate, and with one molecule of water. In this case, one 4-membered cycle of $ZnO_7iC_9iO_8i$ is formed due to the β -carboxyl group of one of the EDDS molecules. The five-coordinated zinc ion forms a trigonal-bipimaramal distorted square pyramid, at the top of which is the atom of oxygen of the water molecule. In the complex there are molecules of crystallization water, which take part in the formation of the hydrogen bonds system. The distance of hydrogen bonds is in the range of 1.85(4)–3.378(5) Å.

К е у о р д с: Heterometallic complex, ethylenediaminedisuccinic acid, nickel, zinc, crystal structure, chelate cycle.

ЛИТЕРАТУРА

1. Порай-Кошиц М.А., Полюнова Т.Н. Стереохимия комплексов на основе этилендиамин-тетрауксусной кислоты и ее диаминных аналогов // Координац. химия. -1984. -**10**, № 6. -С. 725–772.
2. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry. - Weinheim: VCH, 1995.
3. Засурская Л.А., Рыбаков В.Б., Позняк А.Л., Полюнова Т.Н. Кристаллические структуры тетрагидратов аква(этилендиаминтетраацетатов(3-))кобальтатов(II) кальция, стронция и бария $M^I[CoHEdta(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$ ($M^I = Ca, Sr, Ba$) // Координац. химия. -2000. -**26**, № 7. -С. 526–533.
4. Полякова И.Н., Сергиенко В.С., Позняк А.Л., Стополянская Л.В. Кристаллическая струк

- тура гексагидрата магниевой соли этилендиаминтетраацетата меди(II) $\text{Mg}[\text{Cu}(\text{Edta})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. -1999. -**44**, № 9. -С. 1454–1458.
5. Порай-Кошиц М.А., Польшова Т.Н., Пожидаев А.И. Конформационные возможности этилендиаминтетраацетат-иона // Журн. структур. химии. – 1974. – Т.15., №5. – С.1117 – 1126.
6. Рентгеноструктурное исследование гексагидрата магниевой соли цинк этилендиаминтетраацетата. / А.И. Пожидаев, Н.Н. Неронова, Т.Н. Польшова, М.А. Порай-Кошиц // Журн. структур. химии. -1972. -**13**, № 3. -С. 738–743.
7. Польшова Т.Н., Бендес Д.Т., Порай-Кошиц М.А., Мартыненко Л.А. Кристаллическая структура декагидрата никелевой соли этилендиаминтетраацетата никеля // Там же. - 1970. -11, № 2. -С. 559–562.
8. Стэвилл В., Гуля А., Шова С. и др. Синтез и исследование Co–Bi-гетерометаллических соединений на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты. Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2][\text{Bi}(\mu\text{-Edta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ // Координац. химия. -2002. -**28**, № 6. -С. 602–609.
9. Трунова Е.К. Закономерности комплексообразования 3d-металлов с этилендиаминдиантарной кислотой в растворах // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 11. -С. 4 –12.
10. Трунова Е.К. Биологически активные комплексы этилендиаминдиантарной кислоты с 3d-металлами. Синтез, строение, свойства: автореферат дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 2012.
11. Полякова И.Н., Позняк А.Л., Сергиенко В.С. Кристаллическая и молекулярная структура четырех этилендиаминдисукуцинатов меди(II) – $[\text{Cu}_2(\text{RR,SS-Edds})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{RR,SS-Edds})](\text{ClO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{SS-HEdds})]\text{ClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_3[\text{Cu}_2(\text{RR,SS-Edds})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. - 2006. -53, № 6. -С. 1065–1071.
12. Безрукавникова И.М., Польшова Т.Н., Порай-Кошиц М.А. и др. Кристаллическая структура гексагидрата (S,S-этилендиаминдисукуцинатоникелата(II)) кальция // Кординац. химия. -1991. -**17**, № 6. -С. 770–776.
13. Безрукавникова И.М., Польшова Т.Н., Митрофанова Н.Д., Порай-Кошиц М.А. Кристаллическая структура дигидрата этилендиаминдисукуцинатоникелата(II) пентаакваоцинка. // Кординац. химия. -1992. -**18**, № 2. -С. 150–155.
14. Soldanova J., Pavelcik F., Majer J. Magnesium ((S,S)-N,N'-ethylenediaminedisuccinato)-copper(II) heptahydrate // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. - 1981. -**3**, № 7. -P. 921–925.
15. Zaslurskaya L.A., Polynova T.N., Pis'menskaya E.B., Poznyak A.L. Barium bis(ethylenediaminodisuccinato-cobalt(III)) heptahydrate // Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr.Rep.). -1997. -**42**. - P. 107–111.
16. Kanamori K., No K.I., Maeda H. et al. Potassium (S,S'-ethylenediamine-N,N'-disuccinato)-vanadium(III) monohydrate // Inorg. Chem. - 1994. -**33**. -P. 554–5551.
17. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А., Роговцов А.А. Технологические основы синтеза биологически активного комплекса на основе янтарной кислоты // Вопр. химии и хим. технол. -2001. -№ 4. -С. 28.
18. Bruker SADABS, SAINT, SHELXTL and SMART. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2003.
19. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Crystallographica. Section A. -2008. -**64**. -P. 112–122.
20. Spek A.L. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2010.
21. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. - Т. 2.
22. Neal J.A., Rose N.J. Further studies of coordination of ethylenediaminedisuccinic acid, an isomer of ethylenediaminetetraacetic acid. // Inorg. Chem. -1973. -**12**, № 6. -P. 1226–1232.

23. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
 24. Lanigan K.C., Pidsosny K. Reflectance FTIR spectroscopy analysis of metal complexation to EDTA and EDDS // *Vibration Spectroscopy*. - 2007. -№ 45. -Р. 2–9.
 25. Анцишкіна А.С., Садигов Г.Г., Позняк А.Л., Сергиенк В.С. Кристаллическая структура кристаллогидрата [диаква-(этилендиаминететраацетато)кальциата]три-(1,10-фенантролин)никеля $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ca}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. -2002. -47, № 1. -С. 43–53.
 26. Nesterova O.V., Petrusenko S.R., Kokozyay V.N. *et al.* Heterometallic Ni/Zn amine complexes possessing extended 2D and 3D hydrogen-bonded networks prepared from zinc oxide // *Inorganica Chimica Acta*. -2005. -**358**. -Р. 2725–2238.
- REFERENCES
1. Poray-Kosits M.A., Polynova T.N. Stereochemistry of complexes based on ethylenediaminetetraacetic acid and its diamine analogues. *J. Coord. Chem.* 1984. **10** (6): 725.
 2. Lehn J.M. *Supramolecular Chemistry*. (Weinheim: VCH, 1995).
 3. Zasurskaya L.A., Rybakov V.B., Poznyak A.L., Polynova T.N. Crystalline structures of aqua (ethylenediaminetetraacetates (3 -)) cobalt(II) calcium, strontium and barium tetrahydrates $\text{M}^1[\text{CoHEdta}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^1 = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *J. Coord. Chem.* 1985. **26** (7): 526.
 4. Polyakova I.N., Sergienko V.S., Poznyak A.L., Stopolianskaya L.V. The crystal structure of copper(II) ethylenediaminetetraacetate magnesium hexahydrate $\text{Mg}[\text{Cu}(\text{Edta})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Russian J. Inorg. Chem.* 1999. **44** (9): 1454.
 5. Poray-Kosits M.A., Polynova T.N., Pozhidaev A.I. Conformational capabilities of ethylenediaminetetraacetate ion. *Russ. J. Structural Chem.* 1974. **15** (5): 1117.
 6. Pozhidaev A.I., Neronova N.N., Polynova T.N., Poray-Kosits M.A. X-ray diffraction study of hexahydrate of magnesium salt of zinc ethylenediaminetetraacetate. *Russ. J. Structural Chem.* 1972. **13** (3): 738.
 7. Polynova T.N., D.T. Bendes, Poray-Kosits M.A., Matynenko L.A. Crystalline structure of nickel salt decahydrate of nickel ethylenediaminetetraacetate. *Russ. J. Structural Chem.* 1970. **11** (2): 559.
 8. Stevila V., Gulya A., Sová S., Gdanec M., Simonov J. Synthesis and study of Co-Bi heterometallic compounds based on ethylenediaminetetraacetic acid. The crystal and molecular structure of $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2][\text{Bi}(\mu\text{-Edta})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *J. Coord. Chem.* 2002. **28** (6): 602.
 9. Trunova E.K. The regularities of the formation of the 3d-metal complexes with ethylenediaminedisuccinic acid in aqueous solutions. *Ukr. Chem. J.* 2013. **79** (11): 4.
 10. Trunova E.K. Doctoral (Chem.) Thesis (Kyiv, 2012). [in Ukrainian].
 11. Polyakova I.Ya., Poznyak A.L., Sergienko V.S. The crystalline and molecular structure of four copper(II) ethylenediamine disuccinates – $[\text{Cu}_2(\text{RR}, \text{SS-Edds})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{RR}, \text{SS-Edds})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{SS-Edds})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}_3[\text{Cu}_2(\text{RR}, \text{SS-Edds})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Kristallografiya (Russ.)*. 2006. **53** (6): 1065.
 12. Bezrukavnikova I.M., Polynova T.N., Poray-Kosits M.A., Mitrofanova I.B., Mitrofanova N.D., Crystalline structure of calcium hexahydrate (S,S-ethylenediaminedisuccinatonicelate (II)). *J. Coord. Chem.* 1991. **17** (6): 770.
 13. Bezrukavnikova I.M., Polynova T.N., Mitrofanova N.D., Poray-Kosits M.A. Crystalline structure of ethylene diamine disuccinonickelate dihydrate(II) pentaquatzinc. *J. Coord. Chem.* 1992. **18** (2): 150.
 14. Soldanova J., Pavelcik F., Majer J. Magnesium ((S,S)-N,N'-ethylenediaminedisuccinato)-copper(II) heptahydrate. *Acta crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1981. **3** (7): 921.
 15. Zasurskaya L.A., Polynova T.N., Pis'menskaya E.B., Poznyak A.L. Barium bis(ethylene-

- diaminodisuccinato-cobalt(III)) heptahydrate. *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)*. 1997. **42**: 107.
16. Kanamori K., No K.I., Maeda H., Miyazaki K., Fukagawa M., Kumada J., Eguchi T., Okamoto K. Potassium (S,S'-ethylenediamine-N,N'-disuccinato)-vanadium(III) monohydrate. *Inorg. Chem.* 1994. **33**: 5547.
17. Trunova E.K., Mazurenko E.A., Makotryk T.A., Rogovtsov A.A., Technological basis for the synthesis of biologically active complexone based on succinic acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2001. (4): 28.
18. Bruker SADABS, SAINT, SHELXTL and SMART. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2003.
19. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica. Section A*. 2008. **64**: 112.
20. Spek A.L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*. (Utrecht, The Netherlands: Utrecht University, 2010).
21. Liver E. *Electronic spectroscopy of inorganic compounds*. (Moscow: Mir, 1987). [in Russian].
22. Neal J.A., Rose N.J. Further studies of coordination of ethylenediaminedisuccinic acid, an isomer of ethylenediaminetetraacetic acid. *Inorg. Chem.* -1973. -**12**. (6): 1226.
23. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry* (Canada, New Jersey: John Wiley & Sons, Hoboken, 2009).
24. Lanigan K.C., Pidsosny K. Reflectance FTIR spectroscopy analysis of metal complexation to EDTA and EDDS. *Vibration Spectroscopy*. - 2007. (45): 2.
25. Antsishkina A.S., Sadikov G.G., Poznyak A.L., Sergienko V.S. The crystal structure of [diaqua-(ethylenediaminetetraacetate) calciate]tri-(1,10-phenanthroline) nickel crystalline hydrate $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ca}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$. *Russian J. Inorg. Chem.* 2002. **47**. (1): 43.
26. Nesterova O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N., Skelton B.W., Bjernemose J.K., Raithby P.R. Heterometallic Ni/Zn amine complexes possessing extended 2D and 3D hydrogen-bonded networks prepared from zinc oxide. *Inorg. Chim. Acta*. 2005. **358**: 2725.

Поступила 21.06.2019

О.П. Федорчук^{1,2*}, С.О. Солопан¹, М.О. Попов³, І.В. Зависяк³, А.Г. Білоус¹

СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ МАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА БАЗІ ОКСИДНИХ СИСТЕМ І СТВОРЕННЯ НЕВЗАЄМНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вулиця Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна

*e-mail: alex1377c9@gmail.com

Синтезовано нанорозмірні частинки твердих розчинів нікель-цинкових феритів $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$. З використанням синтезованих часток створено керовані магнітним полем композиційні резонатори на основі системи «немагнітний діелектричний резонатор – магнітна плівка», показана принципова можливість створення композиційних резонаторів із характеристиками, задовільними для використання в супергетеродинних передавачах, в якості динамічних фільтрів для пристроїв НВЧ діапазону, вентилів.

К л ю ч о в і с л о в а: композиційна структура, магнітне керування, ферит, товсті плівки, надвисокі частоти.

ВСТУП. На сьогодні стрімко розвиваються мережі бездротового зв'язку (мобільний зв'язок, мережі Wi-Fi – Wireless Fidelity, Bluetooth), при цьому ведеться постійна робота над удосконаленням їх технічного та програмного забезпечення. Для реалізації такого зв'язку необхідно розробляти спеціальні пристрої, наприклад твердотільні генератори, фільтри, приймачі з високим рівнем технічних характеристик. В свою чергу для створення таких пристроїв розроблено діелектричні матеріали з малими діелектричними втратами, високою температурною стабільністю властивостей [1]. Ці матеріали дозволяють розробити фільтри, дуплексери, мультиплексери, генератори, інші пристрої. Основним недоліком діелектричних резонаторів, які використовуються в якості елементної бази пристроїв надвисоких частот (НВЧ)

є те, що неможливо змінювати властивості цих матеріалів при дії зовнішніх електричного чи магнітного полів. Тому цілий ряд пристроїв, які необхідні для удосконалення мереж бездротового зв'язку, не можна розробити на даних діелектричних резонаторах. Наприклад динамічні фільтри НВЧ, гетеродинні передавачі, інші адаптовувані компоненти техніки НВЧ, здатні змінювати свої характеристики відповідно до вимог для вхідного/вихідного сигналу.

З іншого боку відомі феримагнітні матеріали на основі оксидних систем, властивості яких можна змінювати за рахунок впливу постійного магнітного поля. В той же час недоліком цих матеріалів є великі діелектричні втрати в НВЧ діапазоні.

Тому значний інтерес представляє створення композиційних резонансних елементів,

© О.П. Федорчук, С.О. Солопан, М.О. Попов, І.В. Зависяк, А.Г. Білоус., 2019

які складатимуться з діелектричного резонатора з високою добротністю та плівки фериту, властивості якої змінюються під дією на неї зовнішнього постійного магнітного поля, а також з'ясування можливості та механізм впливу на діелектричні характеристики таких композиційних резонаторів.

Метою даної роботи була розробка композиційних резонаторів «діелектрик – магнітна плівка» з магнітним керуванням параметрів; дослідження зміни властивостей отриманих резонаторів під дією магнітного поля та можливості їх використання для створення не взаємних пристроїв НВЧ діапазону.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез нанорозмірних частинок твердих розчинів нікель-цинкових феритів $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$) й дослідження їх властивостей.

Синтез нанорозмірних частинок твердих розчинів нікель-цинкових феритів проводився методом співосадження з водних розчинів гідроксидів. Для синтезу використовувались водні розчини нітратів заліза $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, нікелю $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ та цинку $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, у якості осаджувача використовували 1М розчин гідрооксиду натрію. Осадження солей проводили послідовно при різних значеннях рН, підібраних індивідуально для кожного металу. На першому етапі при значенні рН $4 \div 4,5$ проводили осадження солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Далі при рН рівному $7,0 \div 7,2$ при неперервному перемішуванні проводили осадження солі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Після осадження $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ рН маточного розчину підвищували до $8,5 \div 8,7$ і послідовно при неперервному перемішуванні осаджували розчин солі $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Після повного осадження всіх компонентів проводили старіння осадів, для цього суспензію доводили до кипіння і кип'ятили впродовж 1 години. Під час кипіння підтримувати початковий об'єм суспензії.

Одержаний осад фільтрували та промивали дистильованою водою. Отриманий про-

дукт висушували в сушильній шафі при температурі $110-120^\circ\text{C}$. Кінцевий продукт отримувався після прожарювання осадів у муфельній печі в атмосфері повітря в широкому температурному діапазоні $500-800^\circ\text{C}$.

Розміри та морфологія частинок фериту визначали за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) на приладі JEM 1400 Jeol.

Синтезовані порошки $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$, досліджували методом рентгенофазового (РФА) аналізу на дифрактометрі ДРОН-4 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). За методикою, представленою в [2], визначався ступінь кристалічності синтезованих нанорозмірних часток фериту.

Проводилось вимірювання магнітних властивостей отриманих порошків за допомогою вібраційного магнітометра LDJ-9500.

Виготовлення композиційних резонансних елементів «немагнітний високодобротний діелектрик – плівка фериту» та дослідження їх властивостей.

Для створення композиційних резонаторів спочатку готувалась плівкоутворююча суспензія, яка в подальшому наносилась на поверхню немагнітного діелектричного резонатора, виготовленого із легованого тетратитанату барію $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$ [3]. Суспензія складалася з порошку фериту та фотополімеру Permabond UV630 й розмішувалась гомогенізатором ІКА T10 Standard впродовж 10-и хвилин. Далі отримана суспензія наносилась на один із торців циліндричного діелектричного резонатора, накривалась захисним склом й піддавалась полімеризації під дією УФ ламп. Полімеризація здійснювалась у полі, паралельному та перпендикулярному до осі зразка. При цьому використовувались дві лампи: перша лампа (6 Вт) забезпечувала плавну рівномірну полімеризацію при намагнічуванні частинок фериту в плівці протягом 1 год, друга лампа (36 Вт) забезпечувала остаточну полімеризацію фотополімеру в плівці у

всьому її об'ємі.

Як показали попередні дослідження, проведені в [4], оптимальною товщиною плівки фериту є 100 нм. Тому в подальшому робота велась із композиційними резонаторами з магнітними плівками товщиною 100 нм.

Вимірювання електрофізичних властивостей проводились за допомогою векторного аналізатора НВЧ класу Agilent N5230A (PNA-L Network Analyzer) в режимі біжучої хвилі в сантиметровому діапазоні довжин хвиль у вимірювальній комірці, яка представляла собою прямокутний металевий X-band хвилевід, площа перерізу хвилеводу $23 \times 10 \text{ мм}^2$. Зразки розміщувались безпосередньо на металевій стінці хвилеводу, магнітне поле створювалось постійним магнітом з регульованою відстанню між полюсами у напрямку, паралельному до осі резонаторів. Така конструкція комірки забезпечує екранування досліджуваних зразків й усуває втрати на випромінювання діелектричного резонатора. Скляна підкладка віддаляла резонатор від металевих стінок хвилеводу, що сприяло зменшенню втрат за рахунок вихрових струмів. Оптимальне значення величини зв'язку підбиралось шляхом поперечного переміщення композитного резонатора в межах хвилеводу. Були отримані спектри поглинання створених композиційних резонаторів.

ВИСНОВКИ. Рентгенограми синтезованих частинок твердого розчину нікель-цинкового фериту на прикладі складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ після термообробки при різних температурах представлені на рисунку 1,а. Як показали результати РФА-досліджень, утворення однофазних кристалічних частинок нікель-цинкових феритів відбувається вже за температури 500°C в одну стадію. Однак, зважаючи на малий ступінь кристалічності й розміри частинок продукту, оптимальними обрано частинки, синтезовані за температури 800°C . Ступінь кристалічності для частинок фериту після термообробки за різних температур: 500°C – 32,66%; 600°C –

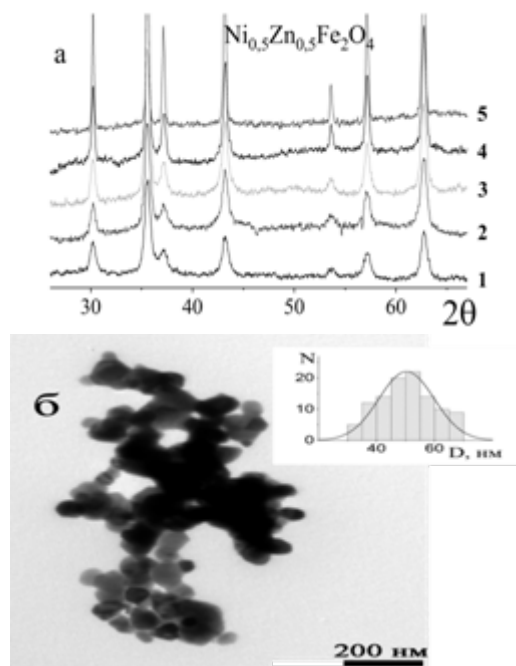


Рис. 1. Рентгенограми частинок твердого розчину нікель-цинкового фериту $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ після термообробки за температури 1 – 500°C , 2 – 600°C , 3 – 650°C , 4 – 700°C , 5 – 800°C (а) та мікрофотографія частинок фериту (б). На вставці до рис. 1,б наведено розподіл частинок фериту за розмірами.

Таблиця. 1

Насипна намагніченість та коерцитивна сила для синтезованих нанорозмірних часток твердих розчинів нікель-цинкових феритів $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Склад	M_s , А/м ² кг	H_c , Е
ZnFe_2O_4	1,0	31
$\text{Ni}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,6	34,4
$\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,0	34,6
$\text{Ni}_{0,15}\text{Zn}_{0,85}\text{Fe}_2\text{O}_4$	4,2	27,4
$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	6,0	28,1
$\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	11,3	25,1
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	20,9	19,6
$\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	17,3	12,4
NiFe_2O_4	16,3	63,2

34,21%; 650°C – 41,65%; 700°C – 51,68%; 800°C – 89,13%. Середній розмір частинок відповідно до мікрофотографій становив 50 нм.

Були виміряні магнітні властивості порошків усіх синтезованих складів. Як видно з результатів, наведених в табл., найвище значення намагніченості насичення спостерігається для фериту $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, при зміні вказаного співвідношення між йонами нікелю та цинку у фериті відбувається зменшення намагніченості в сформованій структурі частково оберненої шпінелі.

Розрахунок взаємодії полів у композиційній структурі з використанням теорії збурень [5, 6] показує, що зміщення частоти резонансу пропорційне намагніченості фериту, а, отже, обмежується намагніченістю насичення матеріалу. Тому саме ферит $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ було використано для подальшої роботи.

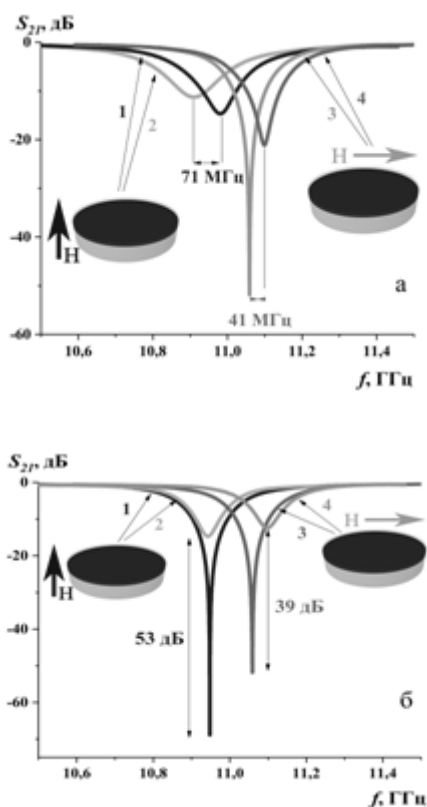


Рис. 2. Спектри поглинання композиційних резонаторів з плівками фериту $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (напрямок поля при полімеризації магнітної плівки зображено на вставках). Величина зовнішнього зміщуючого магнітного поля: 1, 4 – 1430; 2 – 3530; 3 – 800 Е (а); 2, 4 – 0; 1, 3 – 800 Е (б).

Спектри поглинання композиційних резонаторів з плівкою нікель-цинкового фериту $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ представлені на рис. 2. Було показано, що зміщення резонансної частоти елементів під впливом постійного магнітного поля може досягати величини до 71 МГц на частотах порядку 10-11 ГГц. Такого зміщення достатньо для використання в якості динамічних фільтрів у радарних системах (погодні, морські навігаційні радары, ін.) або у зв'язку стандарту GSM за умови виготовлення резонаторів для менших частот. Зазначимо, що вплив магнітного поля на характеристики композиційних резонаторів більш відчутний, якщо феритові плівки при полімеризації намагнічувалися вздовж осі резонатора, й менш відчутний, якщо плівка полімеризувалася у полі, перпендикулярному до осі резонатора. Це може бути пов'язано з більшою узгодженістю напрямку зовнішнього магнітного поля і внутрішнього поля фериту у вимірювальній комірці для композиційного резонансного елементу з плівкою, яка при полімеризації намагнічувалася вздовж його осі.

В результаті проведених досліджень була виявлена надзвичайно висока невзаємність поглинання елементів. Величина невзаємності (розв'язка) становила ~ 53 дБ (рис. 2б). Це означає, що зменшення інтенсивності сигналу при його проходженні в протилежних напрямках у хвилеводі відрізняється приблизно в 440 раз. При цьому максимальне поглинання рівне 68 дБ (більше 99,9 %). Для прикладу: розв'язка для стандартних одноелементних феритових НВЧ вентилів становить 20 дБ (10 разів) [7]. Однак вентиль мусить практично повністю пропускати енергію хвилі в одному з напрямків і не пропускати в зворотному напрямку. А для створеного композиційного резонатора, розміщеного в хвилеводі, поглинання в «прямому» напрямку досягає значення 14 дБ (80%), в «зворотному» напрямку – 68 дБ (99%). Тобто затухання сигналу залишається високим в обох напрямках

проходження хвилі через вимірювальну комірку.

Для з'ясування принципової можливості використання композиційних резонаторів в невзаємних пристроях НВЧ (вентилі) було здійснене моделювання вимірювальної комірки за допомогою програмного забезпечення *Ansys HFSS* [8] рис. 3.

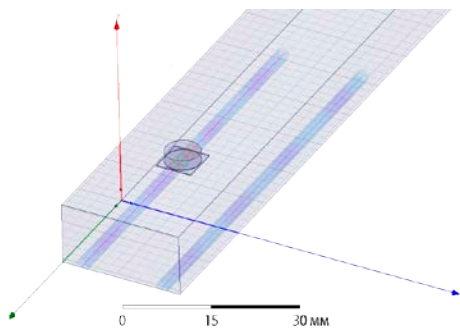


Рис. 3. Модель композиційного резонатора у хвилеводі.

Параметри модельного резонатора та хвилеводу підбирались максимально наближеними до параметрів їх реальних прототипів. При підборі правильної позиції резонатора в хвилеводі, аналогічно до практичного дослідження, вдалось досягти поставленої мети, отриманий спектр поглинання представлений на рис. 4.

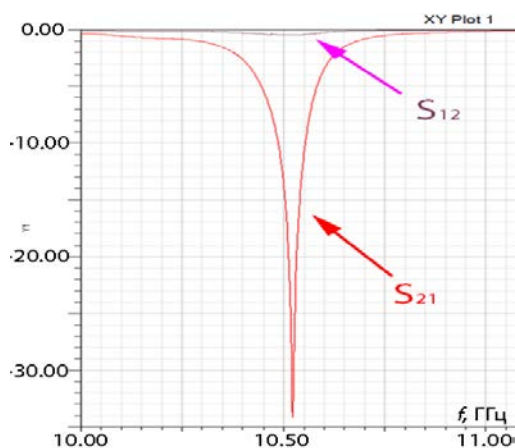


Рис. 4. Спектр поглинання моделі композиційного резонатора. S_{21} – спектр при «зворотному» напрямку проходження хвилі у фериті, S_{12} – поглинання енергії в «прямому» напрямі

Як показали розрахунки, поглинання в резонансі в «прямому» напрямі проходження хвилі не перевищувало 0,8 дБ, а в «зворотному» складало 34 дБ (98%), що повністю відповідає вимогам практичного застосування.

Розрахунок розподілу магнітного поля у змодельованій вимірювальній комірці показав, що напруженість магнітного поля всередині композиційного резонатора, зокрема в феритовій плівці, перевищує напруженість поля у решті об'єму хвилеводу в 8 разів. При цьому, відповідно до розрахунків, сама плівка не здатна забезпечити достатню розв'язку. Отримані значення поглинання для магнітної плівки без діелектричного резонатора не перевищують 1,6 дБ. Однак у випадку композиційного елемента спостерігається синергетичний ефект: немагнітна складова резонатора затягує електромагнітне поле в об'єм резонатора, за рахунок чого магнітна плівка працює набагато більш ефективно.

Подібні композиційні елементи можуть бути використані в якості заміни використовуваних феритових вентилів, при цьому вимагатимуть менших зміщуючих полів, внеситимуть менші енергетичні втрати поза областю феромагнітного резонансу.

ВИСНОВКИ. В роботі було синтезовано нанорозмірні частинки твердих розчинів нікель-цинкових феритів методом співсаджання гідроксидів металів з відповідних водних розчинів, досліджено їх властивості. З використанням синтезованих частинок створено циліндричні композиційні резонансні елементи, які склались із високодобротного діелектричного немагнітного резонатора та магнітної плівки, нанесеної на торці резонатора.

Отримано спектри поглинання композиційних резонаторів, які підтверджують, що є можливим керування частотою композиційної структури та поглинанням за допомогою зовнішнього постійного магнітного поля. Результати проведеного додаткового моделювання вимірювальної комірки з роз-

міщенням всередині композиційним резонатором показують, що є можливим створення композиційних резонаторів з необхідним для практичного використання рівнем характеристик й керованості.

Показано, що подібні елементи можна використати в супергетеродинних передавачах, в якості динамічних фільтрів для пристроїв НВЧ діапазону, вентилів. Порівняно зі стандартними вентилями, отримані структури потребують менших зміщуючих полів для роботи, використовують менший об'єм магнітного матеріалу, що потенційно зменшує втрати енергії поза областю резонансу композиційних елементів.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ И СОЗДАНИЕ НЕВЗАИМНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Федорчук А.П.^{1,2*}, Солопан С.А.¹, Попов М.А.³, Зависляк И.В.³, Белоус А.Г.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», просп. Победы, 37, Киев, 03056, Украина

³Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, улица Владимирская, 60, Киев, 01033, Украина

*e-mail: alex1377c9@gmail.com

Синтезировано наноразмерные частицы твердых растворов никель-цинковых ферритов $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$. С использованием синтезированных частиц созданы управляемые магнитным полем композиционные резонаторы на основе системы «немагнитный диэлектрический резонатор – магнитная пленка», показана принципиальная возможность создания композиционных резонаторов с характеристиками, удовлетворительными для использования в супергетеро-

динных передатчиках, в качестве динамических фильтров для устройств СВЧ диапазона, вентилей.

К л ю ч е в ы е с л о в а: композиционная структура, магнитное управление, феррит, толстые пленки, сверхвысокие частоты.

SYNTHESIS OF NANOSCALED MAGNETIC MATERIALS ON THE BASIS OF OXIDE SYSTEMS AND MANUFACTURING OF NON-RECIPROCAL COMPOSITE ELEMENTS BASED ON THEM

Fedorchuk O.P.^{1,*}, Solopan S.O.¹, Popov M.O.³, Zavislyak I.V.³, Belous A.G.¹

¹Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, akademika Palladina av., 32/34, Kyiv, 03142, Ukraine

²National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Peremohy av., 37, Kyiv, 03056, Ukraine

³Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska street, 60, Kyiv, 01033, Ukraine

*e-mail: alex1377c9@gmail.com

Nanoscaled particles of nickel-zinc ferrites solid solutions were synthesized by the method of precipitation from aqueous solutions, as initial reagents were used nitrates solutions, namely $Fe(NO_3)_3$, $Ni(NO_3)_2$ and $Zn(NO_3)_2$. Cylindrical composite resonant elements in a form of systems “high-Q non-magnetic dielectric – magnetic film” were manufactured using synthesized particles. As a non-magnetic dielectric was used barium tetratitanate $BaTi_4O_9$ with a doping of ZnO. For this the film-forming suspension consisted of synthesized ferrite particles and photopolymer was prepared. The suspension was applied on the end face of the dielectric resonator and polymerized by the UV radiation. Magnetic field of electromagnet was applied to the composite resonators during the magnetic film polymerization process (parallel or normal to the resonators axis).

Absorption spectra of composite resonators in the waveguide measuring cell under influence of an external magnetic field were obtained. Spectra confirm the opportunity to control the resonance frequency of the composite structure and energy

absorption in it using the external permanent magnetic field. The tuning of composite resonators parameters was more efficient for the resonators with the film polymerized in the parallel to the resonator axis field. For the frequency shift and electromagnetic isolation were obtained the values of 71 MHz and 53 dB respectively but with a high “straight” energy losses in the area of ferromagnetic resonance. So, the measuring cell with the composite resonator located in it was simulated using an Ansys HFSS software. Respective absorption spectra were obtained. It is shown that it is possible to manufacture composite resonators with a needed for the practical applications characteristics level (reverse losses were 34 dB, straight losses were 0.8 dB) and a tuning ability for the development of superheterodyne transmitters, dynamic filters for microwave technics, microwave valves, etc.

Keywords: composite structure, magnetic tuning, ferrite, thick films, microwave frequencies

ЛІТЕРАТУРА

1. Belous, O. Ovchar, M. Valent [et al.]. Abnormal behavior of the dielectric parameters of $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (Ln = La-Gd) solid solutions // *Journal of Applied Physics*. -2002. -**92**, -N. 7. -P. 3917-3922.
2. Barbieri L., Ferrari A., Lancelotti I., Leonelli C., Rincón J.M. Crystallization of $(\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO})-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glassy systems formulated from waste products. // *J. Am. Ceram. Soc.* -2000. -**83**. -P. 2515-2520.
3. Белоус А. Г. Высокодобротные сверхвысокочастотные диэлектрики. - [Наукова думка](#), 2016.
4. K.D. Solovyova, O.P. Fedorchuk, M.A. Popov, I.V. Zavislyak, A.G. Belous. Development of composite magnetically tuned nanoheterostructures based on the system “the thick film of nickel ferrite with a spinel structure – dielectric resonator of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ” // *Ukrainian chemical journal*. - 2016. -**82**, -N. 5. -P. 10 – 14.
5. Zavislyak I.V., Popov Maksym A., Solovyova Ekateryna D., Solopan Sergiui,

Belous Anatolii Grigorovich. Dielectric ferrite film heterostructures for magnetic field controlled resonance microwave components. // *Materials Science and Engineering B*. -July 2015. -**197**. -P. 36-42.

6. Popov M. A., Zavislyak I. V., Chumak H. L., Strugatsky M. B., Yagupov S. V., Srinivasan G. Ferromagnetic resonance in a single crystal of iron borate and magnetic field tuning of hybrid oscillations in a composite structure with a dielectric: Experiment and theory. // *J. of Appl. Phys.* -2015. -**118**, -N. 1. -P. 013903-1 - 013903-9.
7. UIY.inc. RF waveguide isolators. https://www.uiy.com/Waveguide_Isolator.
8. Банков С.Е., Курушин А.А., Разевиг В.Д. Анализ и оптимизация СВЧ структур с помощью HFSS. –Москва, 2004.

REFERENCES

1. Belous, O. Ovchar, M. Valent [et al.]. Abnormal behavior of the dielectric parameters of $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (Ln = La-Gd) solid solutions. *Journal of Applied Physics*. 2002. **92**, 7: 3917-3922.
2. Barbieri L., Ferrari A., Lancelotti I., Leonelli C., Rincón J.M. Crystallization of $(\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO})-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glassy systems formulated from waste products. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. **83**: 2515-2520.
3. Belous A. G. *High-Q microwave dielectrics*. (Naukova Dumka, 2016). [in Russian].
4. K.D. Solovyova, O.P. Fedorchuk, M.A. Popov, I.V. Zavislyak, A.G. Belous. Development of composite magnetically tuned nanoheterostructures based on the system “the thick film of nickel ferrite with a spinel structure – dielectric resonator of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”. *Ukrainian chemical journal*. 2016. **82**, 5: 10 – 14. [in Ukrainian].
5. Zavislyak I.V., Popov Maksym A., Solovyova Ekateryna D., Solopan Sergiui,

- Belous Anatolii Grigorovich. Dielectric ferrite film heterostructures for magnetic field controlled resonance microwave components. *Materials Science and Engineering B*. July 2015. **197**: 36-42.
6. Popov M. A., Zavislyak I. V., Chumak H. L., Strugatsky M. B., Yagupov S. V., Srinivasan G. Ferromagnetic resonance in a single crystal of iron borate and magnetic field tuning of hybrid oscillations in a composite structure with a dielectric: Experiment and theory. *J. of Appl. Phys.* 2015. **118**, 1: 013903-1 - 013903-9.
7. UIY inc. RF waveguide isolators. https://www.uiy.com/Waveguide_Isolator.
8. Bankov S.E., Kurushyn A.A., Razevig V.D. *Analysis and optimization of microwave structures using HFSS*. (Moscow, 2004). [in Russian].

Надійшла 08.07.2019

В.С. Воробець^{*1}, С.С. Фоманюк¹, Г.Я. Колбасов¹, Н.П. Смірнова², О.П. Ліннік²

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ Cu(II) У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНВЕРСІЙНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО МЕТОДУ

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. Паладіна 32/34, 03680 Київ-142, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

*e-mail: vorobetsvs@i.ua

Показано можливість використання електродних матеріалів на основі діоксиду титану, модифікованого іонами цинку та наночастинками золота для визначення концентрації Cu(II) у рідинах методом інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ) та інверсійним фотоелектрохімічним методом (ІФМ). Чутливість методу до Cu^{2+} — 0.3 мг/л. Показано, що інверсійний фотоелектрохімічний метод перспективний при селективному визначенні концентрації міді в рідинах.

К л ю ч о в і с л о в а : діоксид титану, визначення міді(II), інверсійна вольтамперометрія, інверсійний фотоелектрохімічний метод.

ВСТУП. Мідь відіграє важливу роль у процесі життєдіяльності організмів. В організмі людини іони міді(II) беруть участь в окисно-відновних процесах і нестача їх ускладнює лікування і профілактику різних захворювань (таких як хвороби Менкеса, Вільсона, Альцгеймера, Паркінсона та ін.) [1, 2]. Надлишок міді приводить до ураження шлунково-кишкового тракту, анемії, гепатиту та інших захворювань. Тому визначення концентрації міді як у питній воді, так і в організмі людини з використанням високочутливих методів є актуальною проблемою. Одним із таких є метод інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ), сутність якого полягає в концентруванні елементів, що аналізуються, у катодній області потенціалів і подальшому електро-розчиненні продуктів відновлення цих елементів в анодній області [3].

Електроди для ІВАМ зазвичай виготовляють із твердих інертних (золота, платини) чи рідких (ртуть) металів або різних форм вуглецю (скловуглець, піролітичний графіт

або спектральні вуглі, імпрегновані парафіном або полімером, а також вугільні пастові електроди) [3–5]. Однак висока вірогідність протікання на цих електродах побічних реакцій створює перешкоди для аналітичних сигналів елементів, що визначаються, та токсичність парів ртуті вимагає пошуку нових недорогих нетоксичних, хімічно інертних матеріалів із стабільними характеристиками для методу ІВАМ. У попередніх роботах нами було розроблено методи синтезу плівок на основі діоксиду титану та $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ з наночастинками (НЧ) благородних металів. Визначено режими УФ-опромінення та термообробки синтезованих темплатним золь-гель методом плівок, що дозволяють сформувати НЧ певного розміру [6]. Встановлена залежність між складом електродів, одержаних нанесенням плівок на титанові пластини, та їх активністю в реакції електрокаталітичного відновлення кисню [7]. Метою даної роботи є дослідження придатності синтезованих електродів на основі плівок модифікованого діок-

сиду титану для визначення концентрацій Cu(II) методом ІВАМ. Крім того, показано, що для цих цілей буде використано новий інверсійний фотоелектрохімічний (ІФЕ) метод визначення елементів, завдяки якому можливо суттєво підвищити чутливість та селективність методу ІВАМ завдяки вимірам спектрів фотоструму в анодній області для накопичених методом ІВАМ продуктів реакцій.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

Електроди на основі плівок нанодисперсного діоксиду титану, модифікованого іонами цинку та наночастинками золота, одержували за допомогою золь-гель методу [6]. Для модифікування НЧ золота до золь, що містив тетраізопропоксид титану, ацетат цинку та нейонний кополімер Pluronic P123, додавали тетрахлорауратну кислоту (3 % мол.). Золь наносили на титанові субстрати методом витягування, кожен шар висушували при 60 °C 30 хв, опромінювали УФ-світлом протягом 10 хв, потім прожарювали, поступово підвищуючи температуру (1.5 °C хв⁻¹) до 500 °C та витримували 2 години.

Таким чином, Au^{3+} -іони відновлюються в бінарному золі Zn - та Ti -металорганічних сполук. У золі відбувається часткова кристалізація TiO_2 та часткове відновлення Au^{3+} -іонів, що завершуються при термо- та УФ-обробці. Синтезовані плівки, згідно з даними КР-спектроскопії, мають структуру анатазу, НЧ золота з розмірами 3–10 нм рівномірно розподілені в плівці [6]. Для визначення Cu(II) методом ІВАМ було застосовано 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ електроди, які мали високу активність у процесі електрокаталітичного відновлення кисню та розташування енергетичних рівнів [7], термодинамічно вигідне для перебігу процесів відновлення.

Визначення токсичних елементів методом інверсійної вольтамперометрії вимагає вибору складу фонових електролітів, потенціалу і тривалості електролізу, а також швидкості розгортки потенціалу при реєстрації вольтамперної кривої. Визначення Cu(II) на 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ -електродах методом ІВАМ

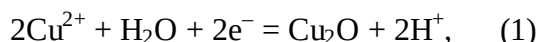
проводили у фонових електролітах на основі 0.4 М мурашиної кислоти та ацетату амонію (рН 7,5) при наступних умовах: електрохімічне очищення індикаторного електрода при потенціалі +(100–200) мВ протягом 20 с, накопичення міді у вигляді оксиду міді на поверхні індикаторного електрода при потенціалі –1400 мВ протягом 120 с та наступне анодне розчинення оксиду при лінійній розгортці потенціалу від –1200 до +200 мВ зі швидкістю 50 мВ/с.

Досліди по визначенню концентрації іонів Cu(II) у розчинах методом ІВАМ проводили в трьохелектродній електрохімічній комірці, де в якості індикаторного електрода використовували плівки TiO_2 , модифікованого Zn^{2+} -іонами та наночастинками Au , в якості електрода порівняння — хлор-срібний електрод і допоміжного електрода — платину. Пробу кожного зразка визначали як середнє значення 3–4 вимірів. Концентрацію Cu(II) у комірці встановлювали методом добавок, для чого використовували розчини, що містять певну кількість міді, які були приготовані на основі стандартних зразків і бідистильованої води.

Фотоелектрохімічні властивості плівок TiO_2 у розчинах з вмістом іонів міді досліджували за допомогою установки, до складу якої входили ксенонова лампа потужністю 0.5 кВт, монохроматор МДР-2 та потенціометр ЕР 21. Вимірювання фотоелектрохімічного струму проводили у трьохелектродній комірці з кварцовим віконцем. Комірку заповнювали розчином, що містив іони міді, до якого додавали оцтовокислий амоній до концентрації 1 моль/л та 1 моль/л хлориду калію для збільшення чутливості методу. Після кожного вимірювання плівки TiO_2 виймали з розчину, промивали та протравлювали протягом 5 хвилин 1М розчином HCl для видалення Cu_2O з поверхні TiO_2 .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Визначення концентрації Cu(II) . Встановлено, що на анодній вольт-амперній кривій фонових електролітів (0.4 моль·л⁻¹ мурашиної ки-

слоти та/або ацетату амонію) в інтервалі потенціалів $-1100 - +100$ мВ величина електрохімічного струму не перевищувала $1.5 \cdot 10^{-5}$ мА. На анодній кривій модельного розчину на основі мурашиної кислоти після накопичення міді у вигляді оксиду, що протікає за реакцією [8]:



Реєструється максимум струму при потенціалі ~ -50 мВ. Із введенням в аналізований розчин добавки стандартного розчину міді максимум струму окиснення зростає пропорційно збільшенню концентрації іонів міді.

При використанні фонових розчинів на основі ацетату амонію після попереднього катодного накопичення міді за реакцією (1), максимум струму при анодній розгортці потенціалу реєструється при потенціалах $+(100-150)$ мВ (рис. 1). При цьому аналітичний сигнал міді в розчинах ацетату амонію був вищим, ніж у розчинах мурашиної кислоти, вірогідно, за рахунок ацетат-іонів, що сприяють утворенню одновалентної міді та Cu_2O за реакцією (1) [8].

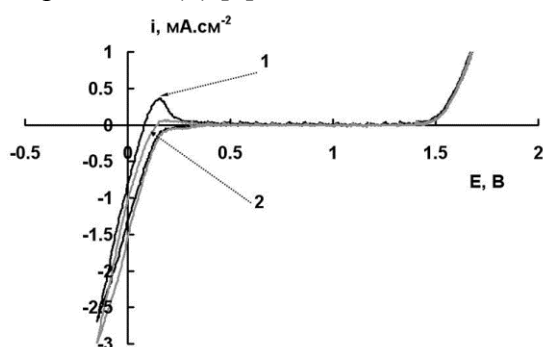


Рис. 1. Вольтамперні залежності електрода 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ в 1М розчині ацетату амонію (рН 7.5): 1 — перший цикл; 2 — другий цикл. Концентрація Cu(II) — 1М.

Встановлено, що величина аналітичного сигналу міді у досліджених модельних розчинах на основі ацетату амонію та мурашиної кислоти пропорційна концентрації іонів міді у розчині (рис. 2). Чутливість методу до міді(II) становила $0.3 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Таким чином, електродні матеріали на

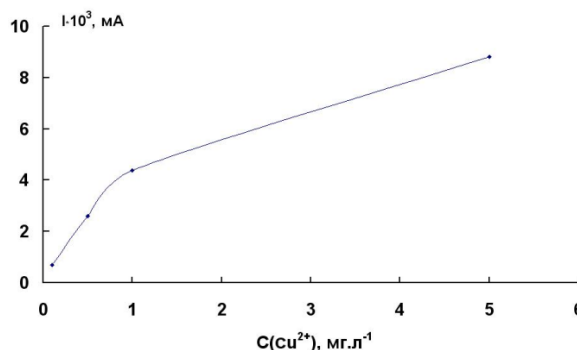


Рис. 2. Залежність величини струму електроокиснення від концентрації іонів Cu(II) у розчині 0.4 М мурашиної кислоти. $E = -0.05$ В.

основі нанодисперсного діоксиду титану, модифікованого оксидом цинку та наночастинками золота, можуть бути використані для визначення вмісту міді(II) в рідинах методом інверсійної вольтамперометрії. Метод дозволяє встановлювати концентрацію міді, яка нижча за рівень ГДК (для Cu(II) ГДК — $1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ [9]).

Для збільшення селективності методу ІВАМ при визначенні концентрацій міді(II) у розчинах може бути використана фотоелектрохімічна методика, за якою виявляють зміни фотоструму напівпровідникового електрода в області його власного поглинання світла в залежності від концентрації міді у розчині [10–16]. Але за такою методикою неможливо визначати вміст міді(II) у розчині, який містить суміш інших токсичних елементів. Для цього випадку нами запропоновано інверсійний фотоелектрохімічний метод, сутність якого полягає у попередньому електроконцентруванні досліджуваних елементів в катодній області потенціалів, як і в методі ІВАМ, та подальшому вимірюванні спектральних фотоелектрохімічних характеристик продуктів електроконцентрування.

Для виявлення Cu^{2+} використано електроди 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$. Оксид міді(I), що утворюється в катодній області при потенціалі електроконцентрування, фоточутливий у цій області, оскільки Cu_2O є напівпровідником p -типу. У розчинах 1М оцтовокислого

амонію, що містять іони Cu^{2+} , катодна поляризація фотоелектрода на основі TiO_2 приводить до появи катодного фотоструму, при цьому із збільшенням вмісту іонів міді в розчині значення квантового виходу фотоструму зростають (рис. 3). Спектральна чутливість поверхневого шару відповідає спектру поглинання Cu_2O , ширина забороненої зони якого складає 2.1–2.2 еВ у залежності від умов одержання плівки [16].

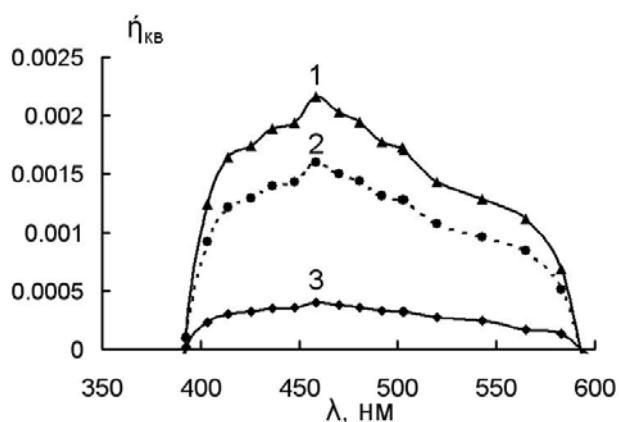


Рис. 3. Спектри квантового виходу катодного фотоструму плівок 3 % $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ в 1М розчинах $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ з вмістом іонів міді: 1 – $3 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, 2 – $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, 3 – $0.3 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. $E = -0.2 \text{ В}$.

Аналіз спектрів квантового виходу катодного фотоструму Cu_2O (рис. 3) показав, що його максимум залежить від концентрації міді в розчині (рис. 4).

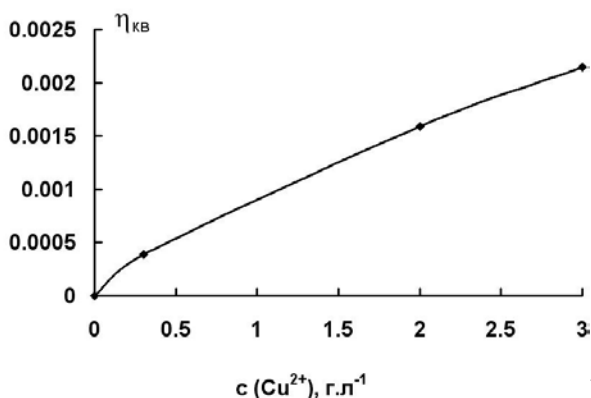


Рис. 4. Квантовий вихід фотоструму в залежності від концентрації іонів міді(II) в 1М розчинах $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. $\lambda = 460 \text{ нм}$.

Таким чином, застосування фотоелектрохімічних вимірювань дозволяє визначати концентрацію іонів Cu^{2+} у розчинах по величині фотоелектрохімічного струму у видимій ділянці спектру за рахунок поглинання світла поверхневим шаром Cu_2O .

ВИСНОВКИ. Електродні матеріали на основі діоксиду титану, модифікованого іонами цинку та наночастинками золота, придатні для визначення концентрації Cu(II) у рідинах методами інверсійної вольтамперометрії. Чутливість методу ІВАМ до міді(II) при використанні досліджених матеріалів становила $0.3 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Показано, що інверсійний фотоелектрохімічний метод перспективний при селективному визначенні концентрації міді(II) у рідинах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Cu(II) В ВОДНОЙ СРЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНВЕРСИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА

В.С.Воробец^{*1}, С.С.Фоманюк¹, Г.Я.Колбасов¹, Н.П.Смирнова², О.П.Линник²

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

² Інститут химии поверхности им. О.О.Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

* e-mail: vorobetsvs@i.ua

Показана возможность использования электродных материалов на основе диоксида титана, модифицированного ионами цинка и наночастицами золота для определения концентрации Cu(II) в жидкостях методом инверсионной вольтамперометрии (ИВАМ) и инверсионным фотоэлектрохимическим методом (ИФМ). Чувствительность к меди(II) метода ИВАМ составляет $0.3 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Показано, что инверсионный фотоэлектрохимический метод перспективен при селективном определении концентрации меди(II) в жидкостях.

К л ю ч е в ы е с л о в а: диоксид титана, определение меди Cu(II), инверсионная вольтамперометрия.

метрия, инверсионный фотоэлектрохимический метод.

DETERMINATION OF CU(II) CONCENTRATION IN AQUEOUS MEDIUM USING INVERSION ELECTROCHEMICAL METHOD

V.S. Vorobets^{*1}, S.S. Fomanyuk¹, G.Ya.Kolbasov¹, N.P.Smirnova², O.P.Linnik²

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

² Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Street, Kiev, 03164, Ukraine

* e-mail: vorobetsvs@i.ua

Electrode materials based on titanium dioxide modified with zinc ions and gold nanoparticles, synthesized by sol-gel method, were used to determine the concentration of Cu(II) in liquids by stripping voltammetry method. Determination of Cu(II) was done using background solutions based on 0.4 M formic acid and ammonium acetate buffer (pH 7.5) using the standard addition method with a potential scanning speed of 50 mV·s⁻¹. The solution was stirred during the preliminary electrolysis at a potential of -1400 mV (vs silver-chloride reference electrode) for 120 seconds and then the potential was scanned from -1200 to +200 mV. It is shown that the background solution based on ammonium acetate buffer provides a higher sensitivity and a good selectivity of peaks for the determination of copper compared to the background solution based on formic acid. Determined that value of the analytical signal of copper in the studied model solutions based on ammonium acetate and formic acid is proportional to the concentration of copper ions in the solution. To increase the selectivity of stripping voltammetry method in determining copper concentrations in solutions, an inversion spectral photoelectrochemical method was proposed, the essence of which is preliminary electroconcentration of the elements under investigation in the cathode potential region and subsequent measurement of the spectral photoelectrochemical characteristics of electroconcentration products. It has been found that in solutions of 1 M ammonium acetate containing Cu²⁺ ions, the cathodic polarization of TiO₂-based

photoelectrode leads to the appearance of a cathode photocurrent and the values of photocurrent quantum yield increase with increasing content of copper ions in the solution. The spectral sensitivity of the surface layer corresponds to the absorption spectrum of Cu₂O. The sensitivity of stripping voltammetry method to copper Cu(II) using the materials studied was 0.3 mg·l⁻¹. It is shown that the inversion photoelectrochemical method is promising in the selective determination of copper concentration in liquids.

Key words: titanium dioxide, determination of copper(II), stripping voltammetry, inversion spectral photoelectrochemical method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Mercer J.F.B. The molecular basis of copper-transport diseases // Trends Mol. Med. -2001. -7. -P. 64–67.
2. Yin. K., Wu Y., Wang S., Chen L. A sensitive fluorescent biosensor for the detection of copper ion inspired by biological recognition element pyoverdine // Sensors and Actuators B: Chemical. -2016. -232. -P. 257–263.
3. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. –М.: Мир, 1980.
4. Х. З. Брайнина, Н. Ю. Стожко, Л. В. Алешина, Г. Н. Липунова. Безртутный электрод для определения амальгамообразующих элементов методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 10. –С. 1078–1084.
5. Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Belysheva G.M. et al. Determination of heavy in untreated dry wines by anodic stripping voltammetry with modified thick-film electrode // Anal. Chim. Acta. -2004. -14, № 2. -P. 227–234.
6. Linnik O., Smirnova N., Korduban O., Eremenko A. Gold nanoparticles into Ti_{1-x}Zn_xO₂ films: Synthesis, structure and application // Materials Chem. Phys. – 2013. -142. -P. 318–324.
7. Smirnova N., Vorobets V., Linnik O., Manuilov E., Kolbasov G., Eremenko A. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ films modified with silver and gold nanoparticles // Surf. and

- Interface Analysis. -2010. -**6-7**, № 42. -P. 1205–1208.
8. Brandt I.S., Tumelero M.A., Pelegrini S., Zangari G., Pasa A.A. Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications // J. of Solid State Electrochemistry. -2017. -**21**. -P. 1999–2020.
9. Дорогунцов С.І., Коценко К.Ф., Хвесик М.А. Екологія. — К.: KHEU, 2005.
10. Suhaimi S., Shahimin M.M., Alahmed Z.A. et al. Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: Electrochemical application // International Journal of. Electrochemical. Science. -2015. -**10**, № 4. -P. 2859–2871.
11. Zhao W.-W., Xu J.-J., Chen H.-Y. Photoelectrochemical DNA Biosensors // Chemical Revue. -2014. -**114**, № 15. -P. 7421–7441.
12. Cooper J. A., Wu M., Compton R.G. Photoelectrochemical analysis of ascorbic acid // Analytical Chemistry. -1998. -**70**. -P. 2922–2927.
13. Dong D., Zheng D., Wang F.-Q. et al. Quantitative Photoelectrochemical Detection of Biological Affinity Reaction: Biotin–Avidin Interaction // Analytical Chemistry. -2003. -**76**. -P. 499–501.
14. Sun B., Dong J., Shi W.J., Ai S.Y. A hierarchical charge transport cascade based on W-Bi₂S₃/poly(thiophenyl-3-boronic acid) hybrid for robust photoelectrochemical analysis of subgroup J of avian leukosis virus // Sensors and Actuators B: Chemical. -2016. -**229**. -P. 75–81.
15. Wen G., Wen X., Choi M.M. F., Shuang S. Photoelectrochemical sensor for detecting Hg²⁺ based on exciton trapping // Sensors and Actuators B: Chemical. -2015. -**221**. -P. 1449–1454.
16. Hsu Y.-K., Yu C.-H., Chen Y.-C., Lin Y.-G. Hierarchical Cu₂O photocathodes with nano/microspheres for solar hydrogen generation // RSC Advances. -2012. -**2**, № 32. -P. 12455–12459.
2. Yin K., Wu Y., Wang S., Chen L. A sensitive fluorescent biosensor for the detection of copper ion inspired by biological recognition element pyoverdine. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. **232**: 257.
3. Vydra F., Shtulik K., Yulakova E. *Inversion voltammetry*. (Moscow: Mir, 1980). [in Russian].
4. Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Aleshina L.V., Lipunova G.N. Mercury-free electrode for the determination of amalgam-forming elements by stripping voltammetry method. *Journ. Anal. Chem.* 2003. **58** (10): 1078. [in Russian].
5. Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Belysheva G.M., Inzhevatoва O.V., Kolyadina L.I. Determination of heavy in untreated dry wines by anodic stripping voltammetry with modified thick-film electrode. *Anal. Chim. Acta*. 2004. **14** (2): 227.
6. Linnik O., Smirnova N., Korduban O., Eremenko A. Gold nanoparticles into Ti_{1-x}Zn_xO₂ films: Synthesis, structure and application. *Materials Chemistry and Physics*. 2013. **142**: 318.
7. Smirnova N., Vorobets V., Linnik O., Manuilov E., Kolbasov G., Eremenko A. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ films modified with silver and gold nanoparticles. *Surf. and Interface Analysis*. 2010. **6-7** (42): 1205.
8. Brandt I.S., Tumelero M.A., Pelegrini S., Zangari G., Pasa A.A. Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications. *J. Solid State Electr.* 2017. **21**: 1999.
9. Doroguntsov S.I., Kotsenko K.F., Khvesyk M.A. *Ecology*.— К.:KNEU, 2005.
10. Suhaimi S., Shahimin M.M., Alahmed Z.A., Chysky J., Reshak A.H. Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: Electrochemical application. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. **10** (4): 2859.
11. Zhao W.-W., Xu J.-J., Chen H.-Y. Photoelectrochemical DNA Biosensors. *Chem. Rev.* 2014. **114** (15): 7421.
12. Cooper J.A., Wu M., Compton R.G. Photoelectrochemical analysis of ascorbic acid. *Anal. Chem.* 1998. **70**: 2922.

REFERENCES

13. Dong D., Zheng D., Wang F.-Q., Yang X.-Q., Wang N., Li Y.-G., Guo L.-H., Cheng J. Quantitative Photoelectrochemical Detection of Biological Affinity Reaction: Biotin–Avidin Interaction. *Anal. Chem.* 2003. **76**: 499.
14. Sun B., Dong J., Shi W.J., Ai S. Y. A hierarchical charge transport cascade based on W-Bi₂S₃/poly(thiophenyl-3-boronic acid) hybrid for robust photoelectrochemical analysis of subgroup J of avian leukosis virus. *Sensor Actuat. B-Chem.* 2016. **229**: 75.
15. Wen G., Wen X., Choi M.M.F., Shuang S. Photoelectrochemical sensor for detecting Hg²⁺ based on exciton trapping. *Sensor Actuat. B-Chem.* 2015. **221**: 1449.
16. Hsu Y.-K., Yu C.-H., Chen Y.-C., Lin Y.-G. Hierarchical Cu₂O photocathodes with nano/microspheres for solar hydrogen generation. *RSC Adv.* 2012. **2** (32): 12455.

Надійшла

05.07.2019

А.М.Варварін, С.І.Левицька, Я.Р.Глушук, В.В.Брей*

ПАРОФАЗНИЙ СИНТЕЗ ЛАКТИДУ З ЕТИЛЛАКТАТУ НА $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -КАТАЛІЗАТОРІ

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

* e-mail: brei@ukr.net

Досліджено парофазну конденсацію етиллактату в лактид на нанесених $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ - та $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -оксидах у потоці азоту за температур 200–300 °С. Встановлено, що більш селективний $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -катализатор забезпечує при 270 °С 48 %-ву конверсію етиллактату з селективністю та продуктивністю за лактидом 74 % і 7.0 ммоль/(г_{кат}·год) відповідно. Обговорюється схема двостадійного процесу конденсації етиллактату за участю коорди-
наційно ненасичених іонів титану.

К л ю ч о в і с л о в а: етиллактат, лактид, нанесені катализатори, діоксид титану.

ВСТУП. Лактид є циклічним димером молочної кислоти і використовується як мономер у синтезі біорозкладного полілактиду шляхом полімеризації з розкриттям циклу [1, 2]. Полілактид широко застосовується в харчовій промисловості як пакувальний екологічний матеріал, а внаслідок своєї нетоксичності та біосумісності — в медицині і фармації [3, 4].

У промисловості синтез лактиду є двостадійним — спочатку з молочної кислоти утворюється олігомер, який далі деполімеризується в лактид у присутності Sn-вмісних гомогенних катализаторів, головним чином, октаноату олова. Обидві стадії здійснюються при низькому тиску (1–100 мм рт.ст.). При цьому утворюється значна кількість побічних продуктів — димерів і тримерів молочної кислоти, кислотних домішок, що вимагає подальшого очищення лактиду-сирцю [5–8].

В останні роки запропоновано прямий парофазний спосіб одержання лактиду з молочної кислоти без утворення проміжного олігомеру [9–11], який може бути альтернативою промислового рідкофазного процесу. Його перевагою є одностадійність, використання гетерогенних катализаторів, проведення реакції за атмосферного тиску. Перспективними реагентами для одержання лактиду є алкіллактати [12], зок-

рема етиллактат (ЕЛ), який є більш легким і стабільним в порівнянні з молочною кислотою. У даній роботі представлено результати парофазного перетворення етиллактату в лактид на нанесених $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ - та $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. У досліджах використовували катализатори $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ та $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Зразки $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, що містять 2.5 та 5 % мас. діоксиду титану (2.5 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ та 5 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ відповідно), і $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ з 5 % мас. діоксиду титану (5 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) одержували просочуванням фракцій 0.5–2 мм силікагелю КСКГ (Китай) та γ - Al_2O_3 (НТЦ “Алвіго”) відповідною кількістю розчину тетрабутоксититану (98 %, Aldrich) в ізопропанолі з подальшою сушкою при 80 °С та прожарюванням на повітрі при 500 °С упродовж 4 год.

Текстурні параметри катализаторів було отримано з ізотерм адсорбції-десорбції азоту на приладі Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser.

Сила (H_0) і концентрація кислотних центрів синтезованих оксидів були визначені відповідно з використанням індикаторів Гаммета (Aldrich) та методом зворотнього титрування *n*-бутиламіну, адсорбованого на поверхні зразків, 0.05 М розчином соляної кислоти в присутності бромтимолового синього [13].

Рентгенограми каталізаторів реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні $\text{CuK}\alpha$ -лінії анода з нікелевим фільтром у відбитому пучку з геометрією зйомки за Брег-гом-Брентано. UV-Vis-спектри дифузного відбиття синтезованих зразків записували на спектрофотометрі Shimadzu UV-2450. Коефіцієнт відбиття розраховували, використовуючи як стандарт BaSO_4 .

Каталітичні експерименти проводили в сталевому проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора (0.4 г , 1 см^3) в інтервалі температур $200\text{--}270^\circ\text{C}$ за атмосферного тиску у присутності азоту як газу-носія. Перед реакцією каталізатори витримували при 300°C 1 год у потоці азоту (20 мл/хв). Етиллактат подавали в реактор за допомогою шприцевого дозатора Orion Model 361. Навантаження на каталізатор (L) складало $8.2\text{--}36.4 \text{ ммоль ЕЛ/г}_{\text{кат}} \cdot \text{год}$, що відповідало об'ємній швидкості подачі рідкого ЕЛ $0.34\text{--}1.5 \text{ год}^{-1}$ або об'ємній швидкості парогазової суміші (V) етиллактату і азоту $1230\text{--}1490 \text{ год}^{-1}$. Продукти реакції, зібрані в охолоджуваному льодом уловлювачі, після 3 год реакції ідентифікували та кількісно визначали (в % мол.) за ^{13}C ЯМР-спектрами (Bruker Avance-400). У розрахунках селективності не враховували етанол як продукт цільової реакції.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Текстульні характеристики, сила та концентрація кислотних центрів Ті-вмісних каталізаторів наведені в табл. 1. Всі зразки відзначаються високою поверхнею та достатньо великим діаметром

Таблиця 1

Структурні та кислотні характеристики синтезованих каталізаторів

Каталізатор	$S_{\text{пит}}^{\text{в}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}^{\text{в}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор}}^{\text{в}}$, нм	$C_{\text{кисл. центрів}}^{\text{в}}$, ммоль/г	$H_0^{\text{макс}}$	
2.5TiO ₂ /SiO ₂	355	0.88	9.8	1.40	0.05	−3.0
5TiO ₂ /SiO ₂	330	0.84	9.4	1.40	0.05	−3.0
SiO ₂	380	0.97	9.8	1.20	0.05	+0.8
5TiO ₂ /Al ₂ O ₃	265	0.74	10.1	1.1	0.05	+0.8
Al ₂ O ₃	280	0.82	10.6	1.10	0.05	+3.3

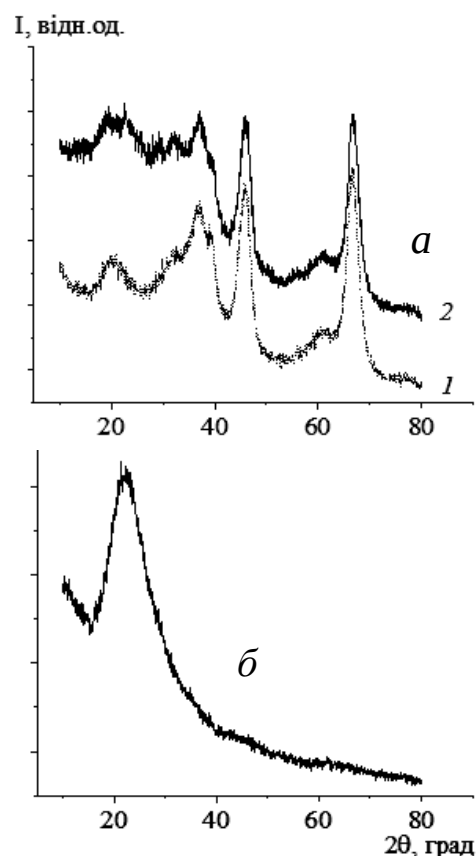


Рис. 1. Дифрактограми оксидів: *a* — Al_2O_3 (1) і $5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2); *б* — $5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

пор. Однак зразки, де оксид титану нанесений на оксид кремнію, мають більш високу концентрацію і силу кислотних центрів.

Відповідно до даних рентгенофазового аналізу синтезованих каталізаторів після їх термообробки при 500°C нанесений діоксид титану залишається в аморфному стані (рис. 1). На дифрактограмі $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ присутні лише рефлекси оксиду алюмінію (рис. 1, *a*), а у випадку $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ спостерігається лише широке гало аморфного SiO_2 з максимумом при $2\theta = 22.0^\circ$ (рис. 1, *б*).

В UV-Vis-спектрах дифузного відбиття синтезованих каталізаторів (рис. 2) спостерігається максимум в області 230 нм (43500 см^{-1}), що зазвичай відносять до іонів Ti^{4+} з тетраедричним оточенням аніонами кисню [14]. В області $330\text{--}350 \text{ нм}$, яка характеризує поглинання анатазу з ок-

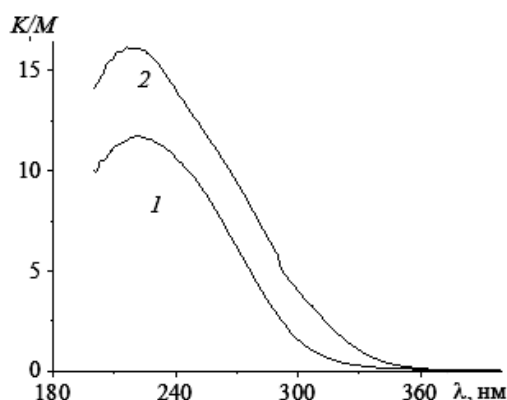


Рис. 2. UV-Vis спектри дифузного відбиття $5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - (1) та $5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ - (2) каталізаторів.

таєдрично координованими іонами титану, поглинання практично відсутнє, що підтверджує дані рентгенофазового аналізу.

Результати парофазного перетворення етиллактату на синтезованих $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ - та $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -оксидах представлено в табл. 2. Видно, що зразки з діоксидом титану, нанесеним на кремнезем, забезпечують більш високу конверсію (X) етиллактату і, відповідно, майже втричі вищий вихід (Y) лактиду при 240–260 °C, ніж зразок $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 2). Це можна пояснити нижчою концентрацією і силою кислотних центрів на поверхні цього зразка.

Наявність у продуктах реакції етиллактоїллактату вказує на те, що процес утворення лактиду з етиллактату на досліджених оксидах, як і у разі використання $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ -каталізатора [15], відбувається в дві стадії. Спочатку з двох молекул лактату утворюється етиллактоїллактат (ЕЛЛ) — димер етиллактату, який далі конденсується в лактид. Крім етиллактоїллактату, побічними продуктами є також 1-етоксиетанол та 1,1-диетоксиетан, які утворюються з етанолу — продукту цільової реакції та ацетальдегіду. Останній є продуктом небажаного термічного розкладу етиллактату. Побічний етил-2-етоксипропіонат утворюється в резуль-

таті конденсації етанолу з ОН-групою вихідного етиллактату.

З підвищенням температури реакції від 200 до 270 °C конверсія етиллактату на $5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ зростає від 33 до 50 % (рис. 3). При цьому селективність за лактидом при температурах 220–250 °C є практично однаковою і складає 72–74 %. Зі зростанням температури реакції до 270 °C вона спадає до 62 %. Слід зазначити, що селективність за проміжним продуктом реакції — етиллактоїллактом є найбільшою (32 %)

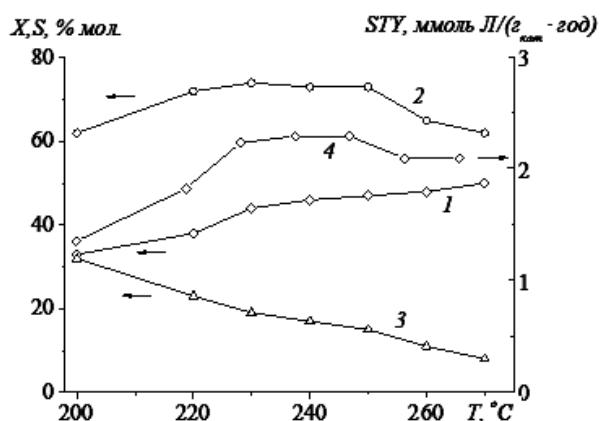


Рис. 3. Конверсія (X) етиллактату (1), селективність (S) за лактидом (2) і етиллактоїллактом (3) та продуктивність (STY) за лактидом (4) на $5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -каталізаторі залежно від температури реакції ($L = 8.2$ ммоль ЕЛ/($\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{год}$), $V = 1230$ год⁻¹).

Т а б л и ц я 2

Парофазна конверсія етиллактату на Ti -вмісних каталізаторах^a

Каталізатор	$T, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	$S, \%$ мол.			$Y, \%$	$STY, \text{ммоль Л/}(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{год})$
			Лактид	ЕЛЛ	Інші ^б		
$5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	240	37	75	18	7	28	5.6
$5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	260	43	71	15	14	31	6.2
$2.5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	240	35	76	16	8	—	—
$2.5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	260	43	76	12	12	—	—
$5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	249	16	59	15	26	9	1.6
$5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	260	20	49	7	44	—	—

П р и м і т к и. X — конверсія етиллактату; Y — вихід лактиду; STY — продуктивність за лактидом; ^a Умови реакції: $L = 24.2$ ммоль; ЕЛ/($\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{год}$); $V = 2895$ год⁻¹; ^б Інші — 1-етоксиетанол (напівацеталь), 1,1-діетоксиетан (ацеталь), етил-2-етоксипропіонат.

при 200 °С, а найменшою (8 %) — при 270 °С. Тобто більш високі температури реакції сприяють перетворенню етиллактоїллактату в лактид (рис. 3).

Зі збільшенням навантаження на каталізатор від 8.2 до 36 ммоль ЕЛ/(г_{кат}·год) конверсія етиллактату зменшується з 46 до 32 % (рис. 4). При цьому селективність за лактидом знижується з 73 до 61 %, а за етиллактоїллактатом збільшується з 17 до 39 % (рис. 4). Найвища продуктивність каталізатора за лактидом — 6.0 ммоль/(г_{кат}·год) спостерігається у разі навантаження на каталізатор 36 ммоль ЕЛ/(г_{кат}·год).

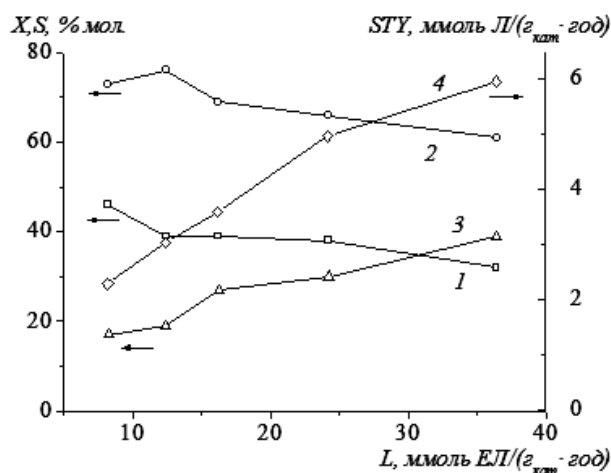


Рис. 4. Конверсія (X) етиллактату (1), селективність (S) за лактидом (2) і етиллактоїллактатом (3) та продуктивність (STY) за лактидом (4) на 5TiO₂/SiO₂ каталізаторі залежно від навантаження (L) на каталізатор (T = 240 °С, V = 1230–1490 год⁻¹).

Слід зазначити, що зменшення вмісту TiO₂ у складі каталізатора вдвічі суттєво не впливає на конверсію етиллактату та селективність і продуктивність за лактидом (табл. 2, рис. 5). З підвищенням температури реакції від 240 до 300 °С конверсія етиллактату на 2.5TiO₂/SiO₂-каталізаторі зростає з 35 до 54 %, а селективність за лактидом спадає з 76 до 63 %. Це в підсумку дає практично однакові виходи лактиду та продуктивність за лактидом, які є на рівні 33–35 % та 6.6–7.0 ммоль Л/г_{кат}·год відповідно (рис. 5).

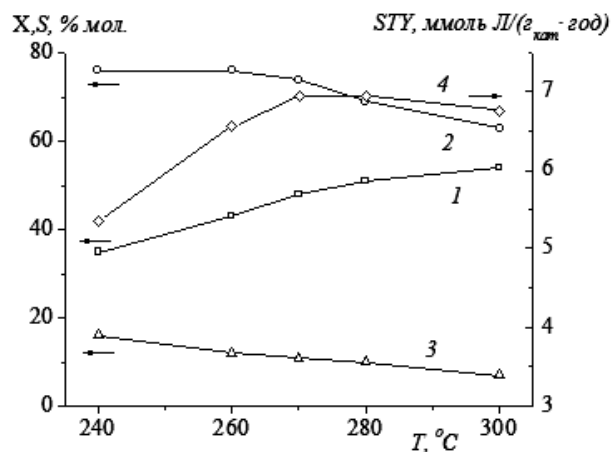


Рис. 5. Конверсія (X) етиллактату (1), селективність (S) за лактидом (2) і етиллактоїллактатом (3) та продуктивність за лактидом (4) на 2.5TiO₂/SiO₂-каталізаторі залежно від температури реакції (L = 24.2 ммоль ЕЛ/(г_{кат}·год)).

Встановлено, що відпрацьовані протягом 30 год зразки TiO₂/SiO₂ після їх регенерації шляхом термічної обробки на повітрі при 500 °С (2 год) забезпечують практично таку ж конверсію етиллактату та селективність і продуктивність за лактидом, як і вихідні зразки.

Нами проведено порівняння каталітичної активності TiO₂/SiO₂ і SnO₂/SiO₂ [16] каталізаторів у парофазній конденсації етиллактату в лактид. На рис. 6 представлено дані щодо конверсії ЕЛ та селективності за лактидом і виходу лактиду на цих зразках. З рисунку ви-

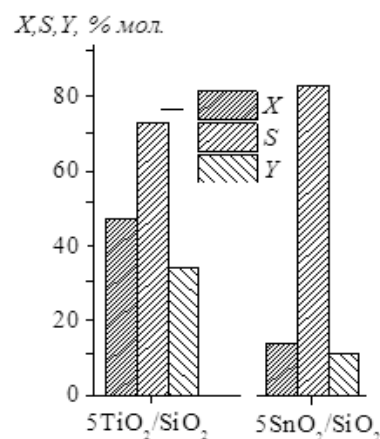
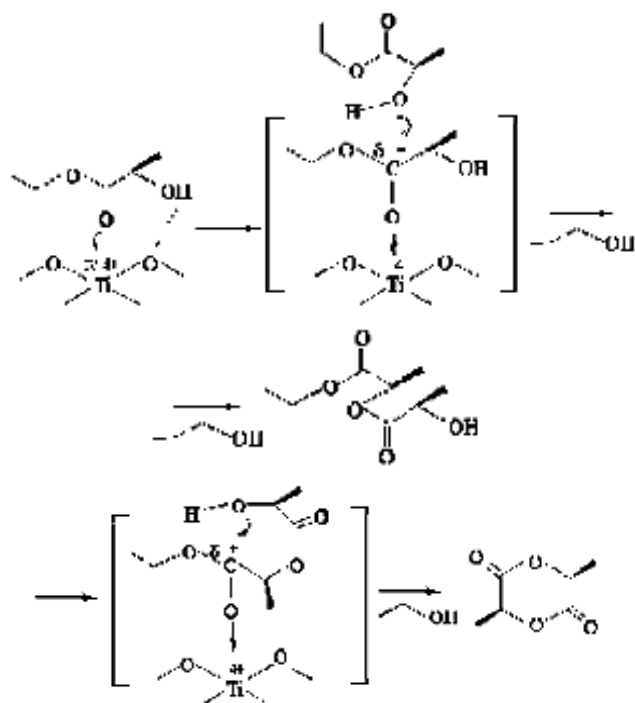


Рис. 6. Конверсія (X) етиллактату, селективність (S) за лактидом та вихід (Y) лактиду на Ti- та Sn-вмісних оксидах (T = 250 °С, L = 8.2 ммоль ЕЛ/(г_{кат}·год)).

дно, що конверсія етиллактату та вихід лактиду на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ більш ніж втричі перевищує аналогічні показники на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ -каталізаторі. Проте на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ спостерігається дещо вища (на 10 %) селективність за лактидом, ніж на Ti -вмісному оксиді.

Двохстадійний процес конденсації етиллактату в лактид за участю льюїсівських кислотних центрів — тетраедрично координованих іонів титану — на поверхні $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ можна представити наступним чином:



Утворення проміжного продукту — етиллактоїллактату — фіксується в продуктах реакції.

ВИСНОВКИ. Таким чином, показано, що парофазна конденсація етиллактату в лактид може ефективно здійснюватися на нанесеному $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -каталізаторі, який забезпечує 48 %-ву конверсію етиллактату з селективністю 74 % та продуктивністю за лактидом до 7.0 ммоль $\text{Л}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$. Каталітично активними центрами цього процесу є льюїсівські кислотні центри на поверхні $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

ПАРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЛАКТИДА ИЗ ЭТИЛЛАКТАТА НА $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -КАТАЛИЗАТОРЕ

А.М.Варварин, С.И.Левицкая, Я.Р.Глушук, В.В.Брей*

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 13,
Киев, 03164, Украина

* e-mail: brei@ukr.net

Исследована парофазная конденсация этиллактата в лактид на нанесенных $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ - и $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -оксидах в потоке азота при температуре 200–300 °С. Установлено, что более селективный $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -катализатор обеспечивает при 270 °С 48 %-ю конверсию этиллактата с селективностью и продуктивностью по лактиду 74 % и 7.0 ммоль/($\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$) соответственно. Обсуждается схема двухстадийного процесса конденсации этиллактата при участии координационно ненасыщенных ионов титана.

К л ю ч е в ы е с л о в а: этиллактат, лактид, нанесенные катализаторы, диоксид титана.

VAPOR-PHASE SYNTHESIS OF LACTIDE FROM ETHYL LACTATE OVER $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ CATALYST

A.M.Varvarin, S.I.Levytska, Ya.R.Glushchuk, V.V.Brei*

Institute for Sorption and Problems of Endoecology
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
13 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine

* e-mail: brei@ukr.net

The lactide is monomer for production of polylactide – biodegradable polymer that use as an ecological packaging material. In an industry the two-stage lactide synthesis is applied. At first, lactic acid condenses into the oligomer using Sn -octanoate catalyst, then oligomer depolymerizes to lactide. The drawbacks of this liquid-phase method are a significant amount of by-products — dimers and trimers of lactic acid and low lactide yield. Now a direct vapor-phase condensation of lactic acid and its esters to lactide is considered as alternative to the industrial process. One-stage lactide obtaining and use of solid catalysts are advantages of such method. In this work, the vapor-phase transformation of ethyl lactate over supported $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxides in nitrogen flow at 200–300 °С was studied. The oxide samples were obtained by impregnating silica gel and γ -alumina with an appropriate amount of titanium tetrabutoxide solution in iso-propanol, then dried at 80 °С, and finally calcined at 500 °С in air for 4 h. The catalysts were characterized by BET method, X-ray diffraction and UV-Vis

diffuse reflectance spectroscopy. Catalytic experiments were carried out in a steel flow reactor at 200–270 °C and atmospheric pressure. The load on a catalyst was varied in the interval of 8.2–36.4 mmol ethyl lactate/(g_{cat}·h) that corresponds gas hourly space velocity of the mixture of ethyl lactate and nitrogen of 1230–1490 h⁻¹. It was shown that TiO₂/SiO₂ with 5 wt.% content of titanium dioxide provides 48 % conversion of ethyl lactate with selectivity and productivity towards lactide 74 % and 7.0 mmol/(g_{cat}·h) at 270 °C, respectively. It was found that TiO₂/SiO₂ is more efficiently for lactide producing (STY = 6.2 mmol/(g_{cat}·h) compared to TiO₂/Al₂O₃ catalyst (STY = 1.8 mmol/(g_{cat}·h). It was shown that spent TiO₂/SiO₂ catalyst fully restores activity after regeneration in air at 500 °C for 2 h. The two-stage scheme of ethyl lactate condensation with the participation of coordination-unsaturated titanium ions is discussed.

Key words: ethyl lactate, lactide, supported catalysts, titanium dioxide.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gupta A.P., Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers — Polylactide: A critique // *Eur. Polymer.* -2007. -**43**, № 10. -P. 4053–4074.
2. Hu Y., Daoud W.A., Cheuk K.K.L., Lin C.S.K. Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: focus on poly(lactic acid) // *Materials.* -2016. -**9**, № 3. -P. 123–135.
3. Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H. (Eds). *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications.* -Hoboken: New Jersey, 2010.
4. Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review // *eXPRESS Polymer Lett.* -2015. -**9**, № 5. -P. 435–455.
5. *US Pat. 5142023.* Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity / Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J. et al. -Publ. 1992.
6. *US Pat. 5521278.* Integrated process for the manufacture of lactide / O'Brien W.G., Carriello L.A., Wells T.F. -Publ. 1996.
7. Dusselier M., Van Wouwe P., Dewaele A. et al. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis // *Energy Environ. Sci.* -2013. -**6**, № 5. -P. 1415–1442.
8. Van Wouwe P., Dusselier M., Vanleeuw E., Sels B. Lactide synthesis and chirality control for

polylactic acid production // *Chem. Sus. Chem.* -2016. -**9**. -P. 907–921.

9. *US Pat. 5138074.* Continuous catalysed vapor phase dimeric cyclic ester process / Bellis H.E., Bhatia K.K. -Publ. 1992.
10. *US Pat. 5332839.* Catalytic production of lactide directly from lactic acid / Benecke H.P., Markle R.A., Sinclair R.G. -Publ. 1994.
11. Park J., Cho H., Hwang D.W. et al. Design of a novel process for continuous lactide synthesis from lactic acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* -2018. -**57**, № 35. -P. 11955–11962.
12. De Clercq R., Dusselier M., Makshina E., Sels B.F. Catalytic gas-phase production of lactide from renewable alkyl lactates // *Angew. Chem.* -2018. -**57**, № 12. -P. 3074–3078.
13. Танабе К. Твердые кислоты и основания. -Москва: Мир, 1973.
14. De Clercq R., Dusselier M., Poleunis C. et al. Titania-silica catalysts for lactide production from renewable alkyl lactates: structure-activity relations // *ACS Catal.* -2018. -**8**, № 9. -P. 8130–8139.
15. Варварін А.М., Левицька С.І., Брей В.В. Парофазна конденсація етиллактату до лактиду на SnO₂/SiO₂-каталізаторі // *Доп. НАН України.* -2018. -№ 1. -С. 73–79.
16. Варварін А.М., Левицька С.І., Брей В.В. Конверсія етиллактату в лактид на кислотному SnO₂/SiO₂-каталізаторі // *Катализ и нефтехимия.* -2018. -№ 27. -С. 19–24.

REFERENCES

1. Gupta A.P., Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers — Polylactide: A critique. *Eur. Polymer.* 2007. **43** (10): 4053.
2. Hu Y., Daoud W.A., Cheuk K.K.L., Lin C.S.K. Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: focus on poly(lactic acid). *Materials.* 2016. **9** (3): 123.
3. Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H. (Eds). *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications.* (Hoboken: New Jersey, 2010).
4. Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *eXPRESS Polymer Lett.* 2015. **9** (5): 435.
5. Patent US 5142023. Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J., Iwen M.L., Benson R.D., Borchardt R.L. Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity. 1992.
6. Patent US 5521278. O'Brien W.G., Carriello L.A., Wells T.F. Integrated process for the

- manufacture of lactide. 1996.
7. Dusselier M., Van Wouwe P., Dewaele A., Makshina E., Sels B.F. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis. *Energy Environ. Sci.* 2013. **6** (5): 1415.
 8. Van Wouwe P., Dusselier M., Vanleeuw E., Sels B. Lactide synthesis and chirality control for polylactic acid production. *ChemSusChem*. 2016. **9**: 907.
 9. Patent US 5138074. Bellis H.E., Bhatia K.K. Continuous catalysed vapor phase dimeric cyclic ester process. 1992.
 10. Patent US 5332839. Benecke H.P., Markle R.A., Sinclair R.G. Catalytic production of lactide directly from lactic acid. 1994.
 11. Park J., Cho H., Hwang D.W., Kim S., Moon I., Kim M. Design of a novel process for continuous lactide synthesis from lactic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. **57** (35): 11955.
 12. De Clercq R., Dusselier M., Makshina E., Sels B.F. Catalytic gas-phase production of lactide from renewable alkyl lactates. *Angew. Chem.* 2018. **57** (12): 3074.
 13. Tanabe K. *Solid acids and bases*. (Moscow: Mir, 1973). [in Russian].
 14. De Clercq R., Dusselier M., Poleunis C., Debecquer D.P., Giebelier L., Oswald S., Makshina E., Sels B.F. Titania-silica catalysts for lactide production from renewable alkyl lactates: structure-activity relations. *ACS Catal.* 2018. **8** (9): 8130.
 15. Varvarin A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Vapor phase condensation of the ethyllactate into lactide over $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2018. No. 1: 73. [in Ukrainian].
 16. Varvarin A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Conversion of ethyllactate into lactide over acid $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst. *Catalysis and petrochemistry*, 2018. 27: 19. [in Ukrainian].

Надійшла 20.06.2019

Л.М. Гріщенко^{1*}, Т.М. Безугла¹, О.М. Задерко¹, А.В. Вакалюк¹, О.В. Місчанчук², Н.С. Новиченко³, А.А. Черменко¹, В.Є. Діюк¹

КАТАЛІЗАТОРИ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ПРОЦЕСІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ, 01601, Україна

² Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03680, Україна

³ Інститут ботаніки ім. М.Г.Холодного НАН України, вул. Терещенківська, 2, Київ, 01004 Україна

Для одержання каталізаторів кислотно-основних процесів проведено функціоналізацію вуглецевого волокна, виготовленого на основі поліакрилонітрилу, сірковмісними групами високої кислотності. Волокна оброблялись паром сірки в температурному інтервалі 400–800 °С з подальшим окисненням поверхні 30 %-м розчином пероксиду водню. Модифіковані зразки вивчено методами хімічного аналізу, термопрограмованої десорбції із мас-спектрометричною реєстрацією продуктів, ІЧ-спектрометрії та термогравіметрії. Показано, що одержані матеріали містять у поверхневому шарі SO₃H-функціональні та кисневмісні групи (карбоксильні, лактонні, фенольні та ін.), які формуються під час окиснення поверхні волокон. Синтезовані каталізатори досліджено в модельній реакції – газозфазній дегідратації ізопропілового спирту. Встановлено, що отримані SO₃H-вмісні вуглецеві волокна каталітично активні та характеризуються високою селективністю за пропіленом.

К л ю ч о в і с л о в а: вуглецеві волокна, модифікування поверхні, сульфогрупи, дегідратація ізопропілового спирту.

ВСТУП. Однією з сучасних проблем гетерогенного каталізу є розробка та пошук технологічних умов синтезу високоактивних каталізаторів промислово важливих процесів, зокрема ізомеризації вуглеводнів, етерифікації спиртів, гідратації/дегідратації органічних сполук та ін. [1, 2] Основною перевагою використання вуглецевих матеріалів (ВМ) для виготовлення гетерогенних каталізаторів кислотно-основних процесів є можливість цілеспрямованого хімічного модифікування їх поверхні [3, 4]. Ковалентно зв'язані з атомами вуглецевої матриці поверхневі функціональні групи можуть мати різну кислотність, поверхневу концентрацію, а також

знаходитись у неоднакових за морфологією областях ВМ [5, 6]. У процесах гетерогенного каталізу поряд з силою і концентрацією активних центрів на поверхні каталізатора надзвичайної ваги набувають адсорбційні властивості матеріалу, які зумовлюють особливості процесів адсорбції-десорбції реагентів і продуктів реакції. Активовані вуглецеві матеріали, які характеризуються великою питомою поверхнею, а також можливістю варіювання гідрофобно-гідрофільних властивостей при хімічному модифікуванні, мають суттєві переваги перед іншими адсорбентами [7–9]. Крім того, вони можуть бути достатньо легко відокремлені від реакційного середо-

✉ Л.М. Гріщенко, Т.М. Безугла, О.М. Задерко, А.В. Вакалюк, О.В. Місчанчук, Н.С. Новиченко, А.А. Черменко, В.Є. Діюк, 2019

вища і утилізовані або, навіть, регенеровані [10]. Активовані вуглецеві волокна (АВВ) виробляють з полімерної сировини, природних целюлозних волокон тощо [11–13]. Вони мають високі механічні характеристики та випускаються в широкому асортименті (ткани та неткані матеріали, нитки, джгути та ін.), тобто каталізатори на їх основі можуть бути виготовлені відповідно до конкретних технологічних умов. При створенні каталізаторів на основі АВВ модифікування поверхні необхідно проводити в оптимальних умовах, при яких можливий негативний вплив обробки матеріалу буде мінімізований. Технологія синтезу активних каталізаторів з прищепленими кислотними центрами потребує пошуку таких умов обробки АВВ. Мета роботи — одержання каталітичних систем з SO_3H -групами, ковалентно зв'язаними з вуглецевою матрицею та вивчення термодесорбційних та каталітичних властивостей отриманих матеріалів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідний матеріал використовували промислове вуглецеве волокно (ВВ) з питомою поверхнею $900 \text{ м}^2/\text{г}$, виготовлене шляхом карбонізації поліакрилонітрилу (ПАН) з подальшою активацією водяною парою (рис. 1).

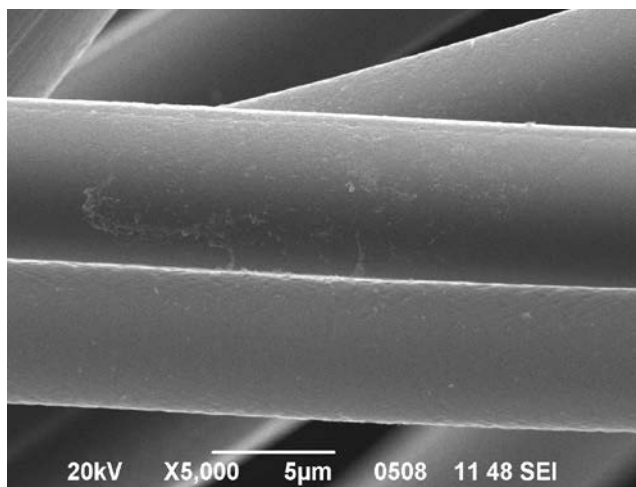


Рис. 1. Мікрофотографії вихідного волокна.

Функціоналізацію поверхні ВВ сірко-

вмісними групами проводили, обробляючи вихідне волокно парою сірки в потоці аргону при температурах 400, 500, 600, 700 і 800 °С протягом 1 год. Вказані температури застосовуються в назвах синтезованих зразків. Далі зразки швидко охолоджували до кімнатної температури, не від'єднуючи від лінії подачі аргону, та окиснювали 30 %-м розчином пероксиду водню. Дана методика одержання сірковмісних матеріалів відрізняється від раніше описаної нами [14] тим, що зразки не витримували в інертній атмосфері при температурі синтезу протягом 1 год після обробки парою сірки. Така оптимізація умов синтезу забезпечила скорочення часу експерименту та зменшення енергетичних витрат на підтримання високих температур для обробки зразків без суттєвого погіршення кінцевих характеристик отриманих каталізаторів.

Для дослідження термодесорбційних властивостей вуглецевих волокон використовували методи термогравіметрії (ТГА) та термопрограмованої десорбції із мас-спектрометричною реєстрацією продуктів (ТПДМС). Температурний інтервал дослідження складав 30–800 °С, швидкість нагріву — 10 °С/хв. Дослідження зразків методом ТПДМС проводили у кварцевій кюветі, яку вакуумували до 10^{-4} Па для видалення зі зразків фізично сорбованих речовин. У роботі для вивчення десорбованих частинок використовували мас-спектрометр MX7304A (роздільна здатність — 40000). Перед записом мас-спектрів та дослідженням методом ТГА зразки ВВ висушували на повітрі при температурі 120 °С до встановлення постійної ваги.

Концентрацію сірки в модифікованих АВВ зразках визначали за допомогою гравіметричного аналізу (за методом Ешка) [15].

ІЧ-спектри модифікованих зразків були отримані на високоточному ІЧ-(Фур'є)-спектрофотометрі IRAffinity-1S в університеті м. Пряшів (Словаччина). Спектри записували і розшифровували за допомогою стандарт-

ного пакета програмного забезпечення LabSolutions IR фірми Shimadzu. Пробопідготовку здійснювали наступним чином: зразки ВВ розтирали у порошок та наносили на скельце броміду калію. Фон записували відносно скельця КВг. Зразки вуглецевих волокон безпосередньо перед вимірами були прогріті в вакуумній сушильній шафі при температурі 90 °С. Запис спектрів у рамках Фур'є-спектроскопії інфрачервоного відбиття — повного внутрішнього відбиття (DRIFT-ATR) проводили у хвильовому діапазоні 400–4000 см^{-1} , з кроком 0.5 см^{-1} , у режимі накопичення 1025 і 3000 сканів, використовуючи приставку Horizontal ATR Basics ATR-8000A, укомплектовану призми на основі селеніду цинку та металевого германію.

Для визначення загальної концентрації кислотних центрів на поверхні зразків попередньо висушену наважку волокна заливали 0.1 N розчином NaOH та витримували протягом 24 год. Концентрацію NaOH у розчині до та після контакту зі зразком

визначали методом потенціометричного титрування та за різницею розраховували концентрацію всіх кислотних центрів на поверхні ВВ. Газофазну модельну реакцію — дегідратацію ізопропілового спирту проводили у проточній установці в інтервалі температур 30–250 °С в умовах рівномірного нагріву зі швидкістю 5–7 °С/хв. Концентрацію продукту — пропілену визначали методом ІЧ-спектроскопії за інтенсивністю смуги поглинання при 3105 см^{-1} [16].

За міру каталітичної активності було обрано температуру 100%-го перетворення спирту в пропілен ($t_{100\%}$). Наважка волокна становила 0.2 г, швидкість загального потоку газової суміші — 45 мл/хв. Загальний газовий потік складався з двох газових ліній — аргону і спирту. Після виходу з балону і очищення частина аргону використовувалася для розведення, а друга проходила через колонку, в якій відбувалось насичення потоку аргону парами спирту. Концентрація ізопропілового спирту в загальному потоці газової суміші становила $1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таблиця 1

Концентрація сірки, визначена гравіметричним методом (c_s), температурні інтервали десорбції сульфогруп з поверхні волокна (ΔT) та температури максимумів їх десорбції, визначені методом ТПДМС, загальна втрата маси (Δm) і втрата маси в зазначених температурних інтервалах ($\Delta m_{\Delta T}$) (за методом ТГА)

Зразок	c_s , моль/г	ТПДМС		ТГА	
		ΔT , °С	$T_{\max 1}$, $T_{\max 2}$, °С	Δm , г/г	$\Delta m_{\Delta T}$, г/г
ВВ-ПАН	—	—	—	0.04	0.005
ВВ-ПАН/S400	6.50	90–440	195, 370	0.23	0.14
ВВ-ПАН/S500	2.78	85–590	210, 305	0.14	0.10
ВВ-ПАН/S600	2.31	95–545	220, 315	0.15	0.09
ВВ-ПАН/S700	1.74	140–520	235, 330	0.15	0.09
ВВ-ПАН/S800	1.60	110–480	230, 310	0.13	0.12

Модифікування вуглецевих волокон за запропонованою методикою забезпечує введення атомів сірки в поверхневий шар, що підтверджується даними хімічного аналізу (табл. 1). Методом ТПДМС показано, що

після обробки зразків ВВ парами сірки з подальшим окисненням пероксидом водню, десорбція сірковмісних груп з поверхні волокна відбувається у вигляді SO_2 (m/z 64) в інтервалі температур 90–590 °С, що ха-

рактарно для розкладання сульфогруп [17]. Температурний інтервал виділення SO_2 є досить широким і може бути розділений на дві області: низько- та високотемпературну — 90–300 і 300–590 °C, відповідно (рис. 2, а).

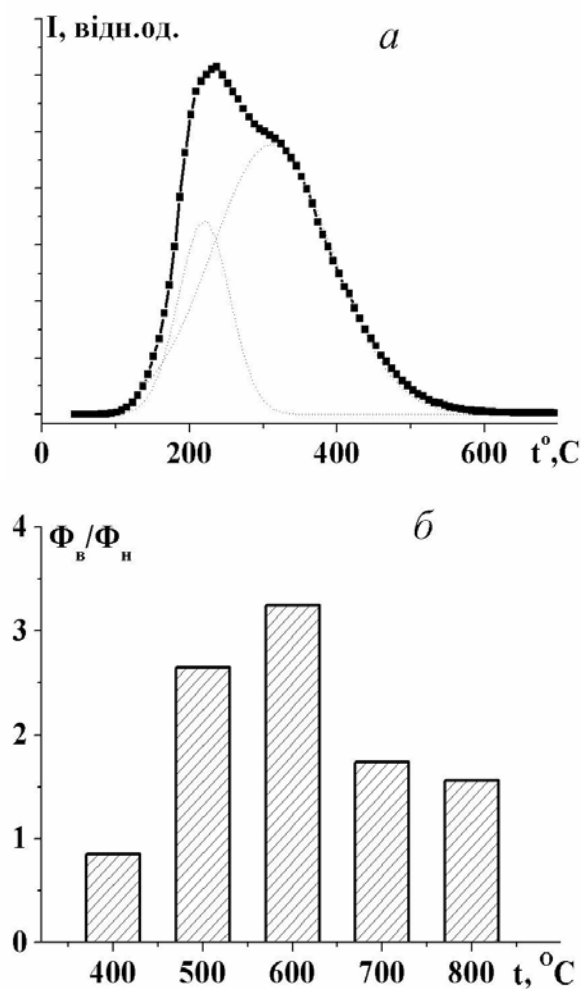


Рис. 2. Типові ТПДМС-профілі m/z 64 для модифікованого волокна (зразок ВВ-ПАН/S600) (а); співвідношення високо- і низькотемпературної форми десорбції діоксиду сірки для різних температур синтезу зразків модифікованого волокна (б).

Обробка за допомогою функцій Гауса дає можливість виділити дві складові з температурами максимумів при 215 ± 20 і 310 ± 20 °C. Існування двох форм (низько- та високотемпературної) десорбції SO_2 може бути пов'язане з різним оточенням SO_3H -

груп у поверхневому шарі. У ТПДМС-спектрах при-сутні також сигнали при m/z 48, що є результатом десорбції SO , але їх інтенсивність значно менша за інтенсивність SO_2 , причому термодесорбційні криві виділення монооксиду сірки повністю синхронні з кривими десорбції діоксиду сірки. За даними методу ТПДМС було розраховано співвідношення високо- (Φ_V) і низькотемпературної (Φ_H) форм десорбції SO_2 залежно від температури синтезу зразків і встановлено, що зі зміною температури синтезу змінюється співвідношення високо- і низькотемпературної форм і максимальною ця величина є для зразків ВВ-ПАН/S500 і ВВ-ПАН/S600 (рис. 2, б).

Десорбція води (m/z 18) і CO_2 (m/z 44) (рис. 3, а), яка відбувається при відносно низьких (до 250 °C) температурах, свідчить про присутність на поверхні волокна в основному фізично сорбованих форм H_2O і CO_2 , а також води і діоксиду вуглецю, що утворюються в результаті взаємодії деяких близько розташованих кисневмісних груп поверхневого шару. Десорбція CO_2 в інтервалі 200–500 °C вказує на існування на поверхні ВВ карбоксильних груп, а суттєва його десорбція в високотемпературній області (вище 350 °C) зумовлена руйнуванням лактонних та ангідридних груп [18, 19]. Ці результати підтверджуються даними по десорбції CO — інтенсивний сигнал на ТПДМС-профілях монооксиду вуглецю спостерігається вище 300 °C. На формування фенольних груп на поверхні зразків вказує інтенсивна десорбція CO в інтервалі температур вище 600 °C [18, 19]. Суттєве збільшення інтенсивності сигналу m/z 18 на ТПДМС-спектрах модифікованих зразків ВВ (рис. 3, б) свідчить про збільшення гідрофільності поверхні волокна після обробки сіркою і окиснення пероксидом водню. Для всіх модифікованих зразків спостерігається зростання величин $C(\text{CO})/C(\text{SO}_2)$ і $C(\text{CO}_2)/C(\text{SO}_2)$ зі збільшенням температури синтезу (рис. 4, а, б).

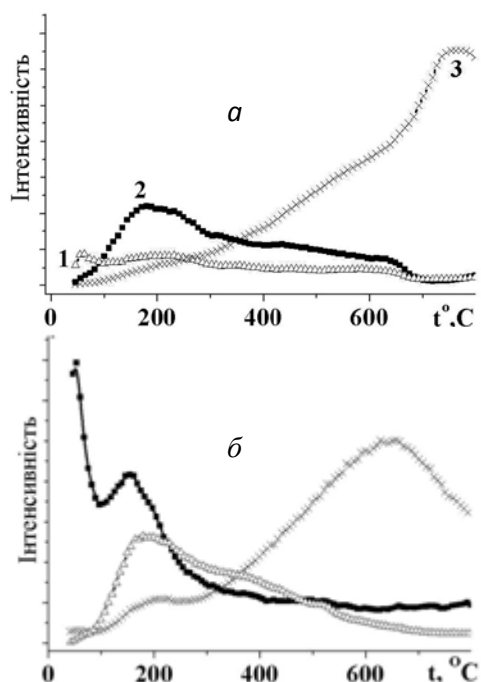


Рис. 3. ТПДМС-профілі m/z 18, 28 і 44 для зразків вихідного (а) і модифікованого сульфогрупами волокна на прикладі зразка ВВ-ПАН/S600 (б).

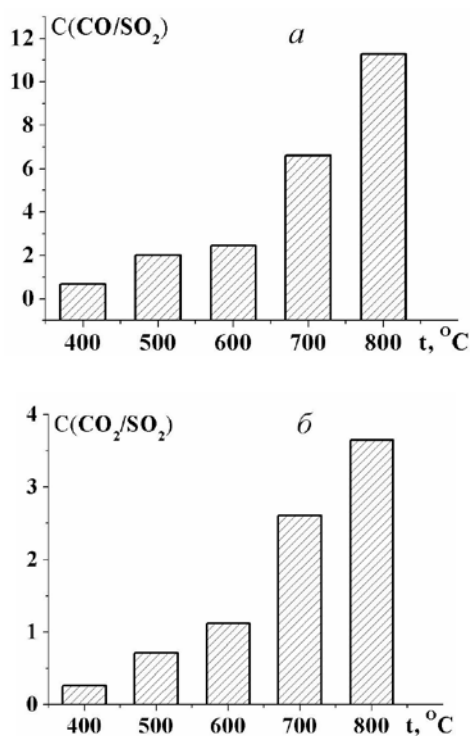


Рис. 4. Залежність співвідношення концентрації монооксиду (а) та діоксиду вуглецю (б) по відношенню до діоксиду сірки від температури синтезу

Існування сульфогруп у поверхневому шарі модифікованих ВВ підтверджується даними ІЧ-спектроскопії. Спектри модифікованих зразків (рис. 5) містять смуги поглинання в області 1030, 1160, 1260 та 1330 cm^{-1} , що відносяться до сульфогруп. У табл. 2 наведено визначені хвильові числа для симетричних/асиметричних коливань зв'язків у сульфогрупах, які узгоджуються з даними робіт [19–28].

Методом ТГА встановлено, що для модифікованих зразків, у порівнянні з вихідним волокном, характерне суттєве збільшення втрати маси (в 3–5 разів) в усьому дослідженому температурному інтервалі (рис. 6, а, б). Такий ефект пов'язаний як із функціоналізацією поверхневого шару волокна сірковмісними групами, так і з формуванням кисневмісних груп, що утворюються на стадії окиснення ВВ пероксидом водню (табл. 1).

Для всіх зразків в результаті модифікування відбувається істотне збільшення загальної концентрації всіх кислотних центрів (сульфогруп, карбоксильних, лактонних, фенольних та ін.), причому найбільша кількість кислотних груп міститься в поверхневому шарі зразків, отриманих при найвищих температурах синтезу — 700 та 800 $^{\circ}\text{C}$ (табл. 3). Оскільки концентрація сірки (за даним гравіметричного аналізу) зменшується зі зростанням температури синтезу (табл. 1), висока загальна концентрація кислотних груп для цих зразків визначається в основному внеском кисневмісних груп, які утворюються на останній стадії синтезу при окисненні зразків пероксидом водню.

Дослідження каталітичної активності функціоналізованих сульфогрупами волокон показало, що їх використання як катализаторів забезпечує повне перетворення ізопропілового спирту в продукти реакції. Температура 100 %-го перетворення становить 160–195 $^{\circ}\text{C}$ (табл. 3). Крім пропілену і води, інших продуктів реакції (діізопропілового етеру, оцтового альдегіду тощо) зафіксовано не було, тобто отримані катализатори мають

Таблиця 2

Положення смуг поглинання в ІЧ-спектрах, які відповідають SO_3H -групам

Функціональна група	Коливання зв'язку	Хвильове число, см^{-1}	Література
$-\text{SO}_3\text{H}$	S=O сим.	1117, 1184	[21], [27]
		1125	[24], [27]
		1180	[25]
		1160	Наші дослідження
	S=O асим.	1382	[27]
		1330	Наші дослідження
	S–O	1155	[24]
	S=O сим.	1042	[19]
		1010, 1030	[21]
		1025	[22]
		1035	[23]
		1007, 1037	[24], [27]
		1040	[25], [26]
$-\text{SO}_3^-$		1030	Наші дослідження
	S=O асим.	1225	[19]
		1221	[20]
		1251	[21]
		1228	[22]
		1260	Наші дослідження

100% селективність за пропіленом. Волокно, що не містить в поверхневому шарі сульфогрупи, практично не є активним у досліджуваному температурному інтервалі.

Для визначення можливості повторного застосування синтезованих каталізаторів досліджували їх роботу в декількох циклах каталізу (рис. 7). Експеримент проводили нагріваючи зразки до температури повного перетворення спирту в пропілен зі швидкістю $5\text{--}7\text{ }^\circ\text{C/хв}$, а потім охолоджували в потоці аргону до кімнатної температури з такою ж швидкістю. Цикл повторювали 3–4 рази. Встановлено, що при багаторазовому

використанні всіх модифікованих зразків ВВ вихід пропілену для них не зменшується, активність зберігається стабільною – температури перебігу реакції дегідратації залишаються незмінними або збільшуються на $5\text{--}10\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 3).

Температури повного перетворення ізопропілового спирту в пропілен для всіх синтезованих каталізаторів є нижчими ніж температури деструкції поверхневих SO_3H -груп. Таким чином, модифіковані волокна є низькотемпературними каталізаторами кислотно-основних процесів, зокрема дегідратації спиртів.

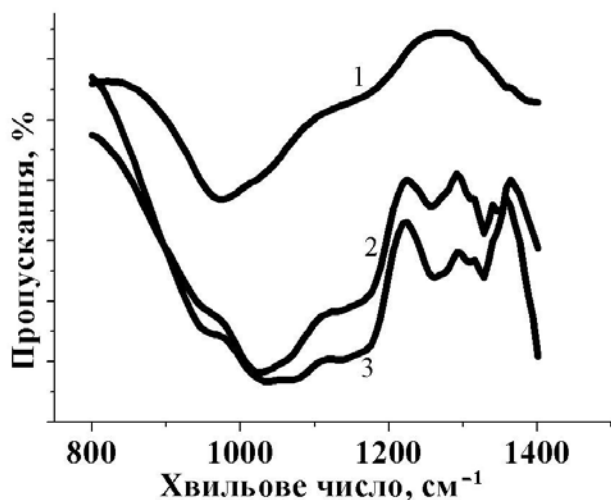


Рис. 5. Фрагменти ІЧ-спектрів для вихідного ПАН (1) та зразків ВВ-ПАН/500 (2) і ВВ-ПАН/600 (3).

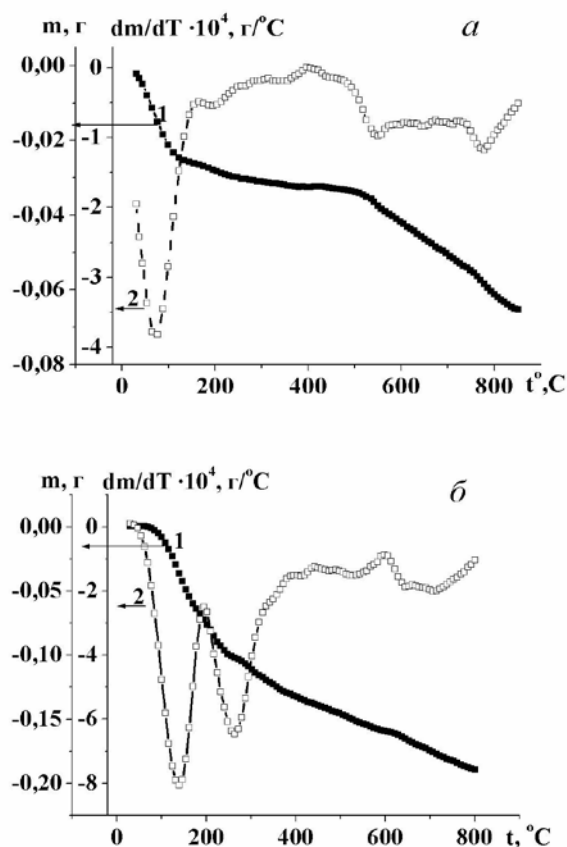


Рис. 6. Типові температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) та диференціальній формі (2) для зразків вихідного волокна (а) і волокна, модифікованого сульфогрупами на прикладі зразка ВВ-ПАН/S600 (б).

Таблиця 3

Загальна концентрація кислотних груп на поверхні зразків ВВ ($c_{\text{заг}}$) і температури повного перетворення ізопропілового спирту в пропілен для трьох циклів нагріву-охолодження для зразків модифікованого ВВ (t_1 – t_3)

Зразок	$c_{\text{заг}}$, ммоль/г	1 цикл	2 цикл	3 цикл
		t_1 , °C	t_2 , °C	t_3 , °C
ВВ-ПАН	0.77	230*	–	–
ВВ-ПАН/S400	1.52	170	175	180
ВВ-ПАН/S500	1.69	160	160	170
ВВ-ПАН/S600	1.64	180	180	190
ВВ-ПАН/S700	2.22	190	190	190
ВВ-ПАН/S800	2.80	190	190	195

* Вихід пропілену ~20 %.

ВИСНОВКИ. Для отримання каталізаторів кисло-основних процесів проведено функціоналізацію вуглецевого волокна сірковмісними групами високої кислотності. Методами ТПДМС, ТГА та ІЧ-спектроскопії підтверджено існування SO_3H -груп у поверхневому шарі волокон. Показано, що обробку зразків парою сірки доцільно проводити при температурах, не вищих за 600 °C. Збагачення поверхневого шару кисневмісними групами (карбокислими, лактонними, фенольними та ін.) відбувається на стадії окиснення сірковмісних зразків пероксидом водню. Синтезовані каталізатори на основі вуглецевого волокна каталітично активні в реакції дегідратації ізопропілового спирту та характеризуються високою селективністю за пропіленом.

КАТАЛИЗАТОРЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Л.Н.Грищенко^{1*}, Т.Н.Безуглая, А.Н.Задерко¹,
А.В.Вакалюк¹, А.В.Мисчанчук², Н.С.Новиченко³,
А.А.Черменко, В.Е.Дюк¹

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 60, Киев, 01601, Украина

² Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03680, Украина

³ Институт ботаники им. М.Г. Холодного НАН Украины, ул. Терещенковская, 2, Киев, 01004, Украина

*e-mail: liudmyla.grishchenko@gmail.com

Для получения катализаторов кислотно-основных процессов проведена функционализация углеродного волокна, изготовленного на основе полиакрилонитрила, серосодержащими группами высокой кислотности. Волокна обрабатывались парами серы в температурном интервале 400–800 °C с последующим окислением поверхности 30 %-м раствором перекиси водорода. Модифицированные образцы исследованы методами химического анализа, термопрограммированной десорбции с масс-спектрометрической регистрацией продуктов, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Показано, что полученные материалы содержат в поверхностном слое SO₃H-функциональные и кислородсодержащие группы (карбоксильные, лактонные, фенольные и др.), формирующиеся во время окисления поверхности волокон. Синтезированные катализаторы исследованы в модельной реакции — газофазной дегидратации изопропилового спирта. Установлено, что полученные SO₃H-содержащие углеродные волокна каталитически активны и характеризуются высокой селективностью по пропилену.

К л ю ч е в ы е с л о в а: углеродные волокна, модифицирование поверхности, сульфогруппы, дегидратация изопропилового спирта.

CATALYSTS OF ACID-BASE PROCESS ON THE BASIS OF THE MODIFIED CARBON FIBER

L.M.Grishchenko^{1*}, T.M.Bezugla¹, A.N.Zaderko¹, A.V.Vakaliuk¹, O.V.Mischanchuk², N.S.Novychenko³, A.A.Cheremenko¹, V.E.Diyuk¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 60 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03680, Ukraine

³ M.G.Khoilodny Institute of Botany, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine, 2 Tereshchenkivska Str., Kyiv, 01004, Ukraine,

*e-mail: liudmyla.grishchenko@gmail.com

The functionalization of the carbon fiber based on polyacrylonitrile with sulfur-containing groups of high acidity was carried out in order to obtain the acid-base processes catalysts. Fibers were treated with sulfur vapors in the temperature range of 400–800 °C, followed by surface oxidation with 30 % hydrogen peroxide solution. Modified samples were investigated by chemical analysis, thermoprogrammed desorption with mass spectrometric registration of products, IR spectroscopy and thermogravimetry. It is shown that the obtained materials contain SO₃H-functional groups and oxygen-containing groups (carboxyl, lactone, phenolic, etc.) formed in the surface layer during the oxidation of the fiber surface. The chemical analysis showed that the concentration of sulfur in the samples of the modified fiber is 1.6–6.5 mmol/g. The synthesized samples have a satisfactory thermal stability.

The synthesized catalysts were investigated in the model reaction — gas phase dehydration of isopropyl alcohol. It was found that obtained SO₃H-containing carbon fibers were catalytically active and had high propylene selectivity. For all the samples obtained there is a complete conversion of alcohol into propylene. The activity of modified carbon fiber samples in the reaction indicated is a fairly high, temperatures of the total conversion of alcohol into propylene are in the range of 160–190 °C. During the study of synthesized catalysts in several cycles of catalysis it have been shown that within repeated use (3 cycles) of all modified fiber samples, the yield of propylene does not decrease, the activity remains stable - the temperature of the dehydration reaction remains unchanged or increases insignificantly (by 5–10 °C). The temperatures of complete conversion of isopropyl alcohol in propylene for synthesized catalysts are lower than the temperatures of destruction maxima of surface sulfogroups. Thus, modified carbon fibers can be used as low-temperature catalysts of acid-base processes, in particular dehydration of alcohols.

K e y w o r d s: carbon fibre, surface modification, sulfogroups, dehydration of isopropanol.

ЛІТЕРАТУРА

1. Knaggs E.A., Nepras M.J., Othmer K. Encyclopedia of Chemical Technology. -Hoboken: Wiley, 2014.
2. Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis // Carbon. - 1998. -**36**. -P. 159–175.
3. Carrasco-Marin F., Mueden A., Moreno-Castilla C. Surface-treated activated carbons as catalysts for the dehydration and dehydrogenation reactions of ethanol // J. Phys. Chem. B. -1998. -**102**. -P. 9239–9244.
4. Kang S., Ye J., Chang J. Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application // Int. Rev. Chem. Eng. -2013. -**5**. -P. 133–143.
5. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B. et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications // Chem. Rev. -2011. -**112**, № 11. -P. 6156–6214.
6. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons// Carbon. -1999. -**37**. -P. 1379–1389.
7. Strelko V., Malik D.J., Streat M. Characterisation of the surface of oxidized carbon adsorbents // Carbon. - 2002. -**40**. -P. 95–104.
8. Geng L., Wang Y., Yu G., Zhu Y. Efficient carbon-based solid acid catalysts for the esterification of oleic acid// Catal.-Commun. -2011. -**13**. -P. 26–30.
9. Pang Q., Wang L.Q., Yang H. et al. Cellulose-derived carbon bearing –Cl and –SO₃H groups as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose // RSC Adv. -2014. -**4**. -P. 41212–41218.
10. Ferro-Garcia M.A., Utrera-Hidalgo E., Rivera-Utrilla J. et al. Regeneration of activated carbon exhausted with chlorophenols // Carbon. -1993. -**31**, № 6. -P. 856–863.
11. Park S.-J. Carbon Fibers. -Dordrecht: Springer, 2015.
12. Li D., Ma X. Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood // Cellulos. -2013. -**20**, № 4. -P. 1649–1656.
13. Zverev M.P. Fibre chemisorbents – material for environmental protection. A review. Fibre Chemistry. -2002. -**34**, № 6. -P. 456–465.
14. Гріщенко Л.М., Вакалюк А.В., Безугла Т.М. та ін. Функціоналізація вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу S-вмісними групами // Укр. хим. журн. -2017. -**83**, № 3. -С. 37–42.
15. ISO 5931:2000.
16. Bezugla T.M., Grishchenko L.M., Vakaliuk A.V. et al. Covalent bonding of sulfogroups to activated carbon fibers: The role of bromine plasma pretreatment // Mol Cryst Liq Cryst. - 2018. -**661**. № 1. -P. 58–67.
17. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M. et al. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration // Catal.-Commun. - 2012. -**27**. -P. 33–37.
18. Puri B. R. Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon. -New York: Marcel Dekker, 1970.
19. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. Active carbon. -New York, Basel: Marcel Dekker, 1988.
20. Jiang Y., Li X., Cao Q., Mu X. Acidic functionalized, highly dispersed carbonaceous spheres: An effective solid acid for hydrolysis of polysaccharides // J. Nanopart. Res. -2011. -**13**. -P. 463–469.
21. Rodán L., Santos I., Armenise S. The formation of a hydrothermal carbon coating on graphite microfiber felts for using as structured acid catalyst // Carbon. -2012. -**50**. -P. 1363–1372.
22. Gao Z., Tang S., Cui X. Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid // Fuel. -2015. -**140**. -P. 669–676.
23. Hasan Z., Jun J.W., Jung S. Sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr): an efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol // Chem. Eng. J. -2015. -**278**. -P. 265–271.
24. Kim I., Kim J., Lee D. General Sulfonic acid functionalized deoxycellulose catalysts for glycerolacetylation to fuel additives // Appl. Catal. A: Gen. -2014. -**482**. -P. 31–37.
25. Suleiman D., Elabd Y.A., Napadensky E. Thermogravimetric characterization of sulfonated poly(styrene-isobutylene-styrene) block copolymers: effects of processing conditions // Thermochim. Acta. -2005. -**430**. -P. 149–154.

26. Li Q., Chen S., Zhuang L. et al. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with γ -irradiation-induced grafting method // *J. Mater. Res.* -2012. -**27**. -P. 3083–3089.
 27. Aldana-Pérez A., Lartundo-Rojas L., Gymez R., Nico-Gymez M.E. Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid // *Fuel*. -2012. -**100**. -P. 128–138.
 28. Singare P.U., Lokhande R.S., Madyal R.S. Thermal Degradation Studies of Some Strongly Acidic Cation Exchange Resins // *OJPC*. -2011. -**1**. -P. 45–54.
- REFERENCES
1. Knaggs E.A., Nepras M.J., Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology*. (Hoboken: Wiley, 2014).
 2. Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. 1998. **36**: 159.
 3. Carrasco-Marin F., Mueden A., Moreno-Castilla C. Surface-treated activated carbons as catalysts for the dehydration and dehydrogenation reactions of ethanol. *J. Phys. Chem. B*. 1998. **102**: 9239.
 4. Kang S., Ye J., Chang J. Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application. *Int. Rev. Chem. Eng.* 2013. **5**: 133.
 5. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B., Chandra B., Kim N., Kemp K.C., Hobza P., Zboril R., Kim K.S. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem. Rev.* 2011. **112**(11): 6156.
 6. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999. **37**: 1379.
 7. Strelko V., Malik D.J., Streat M. Characterisation of the surface of oxidized carbon adsorbents. *Carbon*. 2002. **40**: 95.
 8. Geng L., Wang Y., Yu G., Zhu Y. Efficient carbon-based solid acid catalysts for the esterification of oleic acid. *Catal.-Commun.* 2011. **13**: 26.
 9. Pang Q., Wang L.Q., Yang H., Jia L.S., Pan X.W., Qiu C.C. Cellulose-derived carbon bearing –Cl and –SO₃H groups as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose. *RSC Adv.* 2014. **4**: 41212.
 10. Ferro-Garcia M.A., Utrera-Hidalgo E., Rivera-Utrilla J., Moreno-Castilla C., Joly J.P. Regeneration of activated carbon exhausted with chlorophenols. *Carbon*. 1993. **31** (6): 856.
 11. Park S.-J. *Carbon Fibers*. (Dordrecht: Springer, 2015).
 12. Li D., Ma X. Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood. *Cellulos.* 2013. **20** (4). 1649.
 13. Zverev M.P. Fibre chemisorbents – material for environmental protection. A review. *Fibre Chemistry*. 2002. **34** (6): 456.
 14. Grishchenko L.M., Vakalyuk A.V., Bezugla T.M., Beda O.A., Mischanchuk O.V., Dyuk V.Ye. Functionalization of carbon fiber based on polyacrylonitrile with S-containing groups. *Ukr. Chem J.* 2017. **83** (3): 37. [in Ukrainian].
 15. ISO 5931:2000.
 16. Bezugla T.M., Grishchenko L.M., Vakaliuk A.V., Diyuk V.E., Mischanchuk O.V., and Lisnyak V.V. Covalent bonding of sulfogroups to activated carbon fibers: The role of bromine plasma pretreatment. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2018. **661** (1): 58.
 17. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration. *Catal.-Commun.* 2012. **27**: 33.
 18. Puri B. R. *Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon*. (New York: Marcel Dekker, 1970).
 19. Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F. *Active carbon*. (New York, Basel: Marcel Dekker, 1988).
 20. Jiang Y., Li X., Cao Q., Mu X. Acidic functionalized, highly dispersed carbonaceous spheres: An effective solid acid for hydrolysis of polysaccharides. *J Nanopart Res.* 2011. **13**: 463.
 21. Rodán L., Santos I., Armenise S. The formation of a hydrothermal carbon coating on graphite microfiber felts for using as structured acid catalyst. *Carbon*. 2012. **50**: 1363.
 22. Gao Z., Tang S., Cui X. Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification

- of oleic acid. *Fuel*. 2015. **140**: 669.
23. Hasan Z., Jun J.W., Jhung S. Sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr): an efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol. *Chem. Eng. J.* 2015. **278**: 265.
24. Kim I., Kim J., Lee D. General Sulfonic acid functionalized deoxycellulose catalysts for glycerolacetylation to fuel additives. *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. **482**: 31.
25. Suleiman D., Elabd Y.A., Napadensky E. Thermogravimetric characterization of sulfonated poly(styrene-isobutylene-styrene) block copolymers: effects of processing conditions. *Thermochim. Acta*. 2005. **430**: 149.
26. Li Q., Chen S., Zhuang L., Xu X. and Li H. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with γ -irradiation-induced grafting method. *J. Mater. Res.* 2012. **27** (24): 3083.
27. Aldana-Pérez A., Lartundo-Rojas L., Gymez R., Nico-Gymez M.E. Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid. *Fuel*. 2012. **100**: 128.
28. Singare P.U., Lokhande R.S., Madyal R.S. Thermal Degradation Studies of Some Strongly Acidic Cation Exchange Resins. *OJPC*. 2011. **1**: 45.

Надійшла 02.07.2019

А. С. Макаров¹, Р. Є. Кліщенко¹, О. І. Егурнов², І. В. Корнієнко^{1*}

ПЛАЗМОХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ СТАБІЛІЗАЦІЇ КОМПОЗИЦІЙНОГО ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА НА ОСНОВІ ОРГАНОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД

¹ Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Бульвар. Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна

² ЗАТ «АНА-темс», Південний провулок, 4, Дніпро, 49000, Україна

*e-mail: ivanywka1993@gmail.com

Досліджено можливість використання плазмохімічної технології для стабілізації композиційного водовугільного палива на основі органо-місних стічних вод. У якості органо-місного дисперсійного середовища використовували відходи після очищення сивушного масла та стічні води після промивки деталей технічного призначення. Вивчено електрокінетичні та реологічні властивості отриманих зразків композиційного водо-вугільного палива. Встановлено, що попередня плазмохімічна конверсія органо-місних стічних вод, які використовуються у якості дисперсійного середовища для композиційного водовугільного палива, дає змогу покращити його експлуатаційні властивості. Зростання седиментаційної стабільності та оптимізація ефективної в'язкості досягаються як за рахунок підсилення електростатичного відштовхування частинок суспензії зі збільшеним ξ - потенціалом, так і завдяки досягненню бімодального складу дисперсної фази. Седиментаційна стійкість отриманого палива значно поліпшується в порівнянні зі звичайними суспензіями вугілля в органо-місних стічних водах і досягає 1 – 1,5 діб без добавок стабілізаторів.

К л ю ч о в і с л о в а: плазмохімія, вугілля, стічні води, композиційне водовугільне паливо, дисперсійне середовище, дисперсна фаза.

ВСТУП. Промислові та побутові стічні води, які містять відпрацьовані мастильні, охолоджуючі суспензії, відходи харчової, спиртової й целюлозно-паперової промисловості містять залишки палива, розчинники, жири, барвники та інші органічні сполуки. Великі об'єми та багатокомпонентний склад таких стоків ускладнюють та здорожують водоочищення. Знезараження таких вод за допомогою адсорбційних, мембранних або каталітичних технологій потребує витрат дефіцитних матеріалів та дорогого обладнання, а також веде до утворення вторинних техногенних відходів у вигляді відпрацьованих адсорбентів, каталізаторів, мембран тощо[1].

Перспективним варіантом є викорис-

стання органо-місних стічних вод у рецептурах композиційного водовугільного палива (КВП). При цьому органічні речовини стічних вод під час спалювання КВП виділяють додаткове тепло, що дозволяє поліпшити енергетичні характеристики одержуваного палива.

Отримання КВП представляє собою складну колоїдно-хімічну проблему, оскільки суспензії повинні мати не тільки максимальну концентрацію дисперсної фази, але й відповідати певним реологічними властивостями (в'язкість η в межах (1–2) Па·с при швидкості зсуву $D_r=9\text{с}^{-1}$), а також бути седиментаційно та агрегативно стійкими [2,3]. Стабільність КВП на основі високо зольного вугілля марок

© А. С. Макаров, Р. Є. Кліщенко, О. І. Егурнов, І. В. Корнієнко, 2019

Б, Г, Д, ДГ значно вища ніж у низькозольного. При цьому зростає й максимальна концентрація твердої фази водовугільної суспензії [3,4]. Однак зольність цих сортів вугілля досягає (20-30) % і є енергетичним баластом, оскільки знижує калорійність. Більш цікавими для застосування у складах КВП є висококалорійні та низькозольні марки вугілля антрацит А та Т. Однак ці види вугілля мають більш однорідну поверхню з невеликою кількістю функціональних груп і значно гірше стабілізуються у дисперсних середовищах.

Для підвищення агрегативної та седиментаційних стійкості таких КВП, в дисперсійне середовище слід вводити добавки стабілізаторів. Добре відомими стабілізаторами КВП є лігносульфонати натрію, кальцію і магнію, сульфовані похідні нафталіну і меламіну С-3, НФ, Дофен, MELMENT [2,5,6-8]. Однак, ці стабілізатори чутливі до змін рН, йонного складу розчину і типу вугілля. До того ж при використанні у складі КВП рідких відходів, які містять органічні речовини, змінюється характер просторових колоїдних структур, які формуються при додаванні пластифікаторів, стабілізаторів і диспергаторів. Деякі компоненти стічних вод (ПАР, поліелектроліти) деактивують дію стабілізаторів. Органічні молекули, адсорбуючись поверхнею вугільних частинок, модифікують їх властивості, змінюють електрокінетичний потенціал, а це веде до зміни реологічної поведінки композиційних дисперсій [9-10].

Альтернативним шляхом вирішення проблеми є введення до складу КВП деякої кількості високореакційних вуглецевих добавок для інтенсифікації формування стабільних просторових структур, котрі забезпечують бажані властивості КВП. Це також сприяє можливості отримання КВП з максимальним вмістом твердої фази, яке неможливе без застосування бімодального помелу вугілля де поряд з грубодисперсними частинками з розміром > 100 мкм присутні і дрібнодисперсні частинки < 50 мкм [5,7].

Перспективним шляхом для вирішення даної проблеми є застосування у якості дисперсійного середовища органовмісних стічних вод, попередньо оброблених плазмохімічно [10]. Вуглецевмісні частинки, котрі формуються з органічних забруднень за рахунок конверсії у плазмовому факелі, можуть забезпечити стабілізацію та бімодальний розподіл у КВП.

Метою роботи є вивчення впливу плазмохімічної обробки органовмісних стічних вод на електрокінетичні й реологічні параметри КВП, отриманого на основі антрациту.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У якості об'єкта дослідження використовувалися КВП з вмістом твердої фази 65%. мас на основі антрациту, видобутого на території України.

Дисперсійним середовищем слугували зразки органовмісних стічних вод, склад яких наведено в таблиці 1. Зразок 1 є стічними водами після очищення сивушного масла, зразок 2 – стічні води після промивки деталей технічного призначення. Крім вищезазначених компонентів зразки містять < 5 мг/дм³ ПАР (ROKAnol NL6). ROKAnol NL6 є неіоногенною ПАР з групи етоксильованих жирних спиртів.

Антрацит, використаний у рецептурах КВП має такі характеристики: зольність- 5,4%; вихідна вологість- 2,1%; гранулометричний розмір частинок- 80-150 мкм⁻⁶.

Плазмохімічну обробку стічних вод для приготування дисперсійного середовища виконували на плазмохімічному реакторі, схему якого наведено на рис.1.

Основна частина установки – електродний блок, який складається з двох електродів, робочого (розрядного), встановленого вертикально, та допоміжного, розташованого внизу горизонтально. Електроди виготовлено з графіту марки ГЕ. Вертикальний електрод має пристрій регулювання глибини занурення та відстані від горизонтального електроду. Така конструкція дозволяє забезпечити стабільне плавне горіння плазмового

Т а б л и ц я 1

Склад органоємисних промислових стічних вод (ПСВ), використаних для приготування КВП

Концентрація компонента, мг\дм ³	№ зразка	
	№1 (pH=5,4)	№2 (pH=9,3)
SO ₄ ²⁻	260	25
Cl ⁻	1275	87
CO ₃ ²⁻		280
оцтова кислота	21,5	
дизельне пальне		12,6
толуол		1,1
бутанол-2	5,3	
пропанол-2	1,8	
пентанол-2	7,6	

факела. Об'єм оброблюваного розчину - 2 дм³. Експерименти виконували при силі струму 45 А и напрузі 22-25 В [11].

Електрокінетичні експерименти проводили на установці і за методикою, яка описана у роботах [12,13].

В'язкість зразків вимірювали на приладі Rheotest-2. КВП не є ньютонівською рідиною тому визначали ефективну в'язкість η при швидкості зсуву $D_r=9\text{с}^{-1}$. Седиментаційну стійкість вивчали по розшаруванню проби КВП у мірному циліндрі.

Гранулометричний склад дисперсної фази встановлювали оптичним аналізом з подальшою математичною обробкою даних на приладі і за методикою SOPAT. Докладний опис методики наведено в роботі [14].

Поверхня вугілля має мозаїчну структуру і складається з областей з різною по-

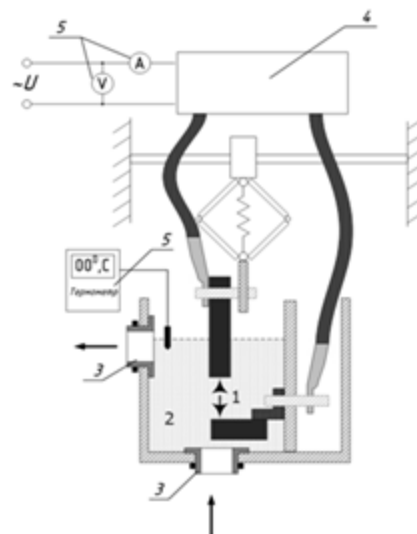


Рис. 1. Схема плазмохімічного реактора для стабілізації КВП. 1 - електроди; 2 - органоємисні стічні води; 3 - патрубки вводу та відведення води; 4 - блок живлення зі спадаючою В/А характеристикою; 5 - прилади контролю.

лярністю (гідрофільністю та гідрофобністю). Тому взаємодія у між дисперсною фазою й дисперсійним середовищем водних розчинах реалізується в основному за рахунок неоднорідної структури поверхні вугілля, де присутні високополярні мінеральні включення. Їх кількість збільшується з підвищенням зольності вугілля, тому стабільність КВП на основі високозольного вугілля значно вище, ніж у низькозольного. При цьому зростає й максимальна концентрація твердої фази водовугільної суспензії. Однак підвищена зольність вугілля знижує калорійність КВП. З цієї причини найбільш бажаними для виготовлення КВП є висококалорійні та низькозольні марки вугілля, до яких належить антрацит.

Антрацит характеризуються високим ступенем метаморфізму та відносно однорідною поверхнею, яка переважно складається з поліконденсованих ароматичних структур з невеликим порівняно з менш метаморфизованим вугіллям числом функціональних груп [2]. У сильноокислій області заряд поверхні антрациту позитивний через

адсорбцію H^+ - іонів з дисперсійного середовища. При зростанні рН зростає дисоціація поверхневих функціональних груп - донорів H^+ - іонів, вище рН 3,5 - 4,5 заряд поверхні стає негативним. Але абсолютні значення ξ - потенціалу для антрациту у воді та органомісних зразках 1 і 2 (Табл.1) у діапазоні рН 4-8,7 не перевищують 30 мВ (Рис.2.а,б)

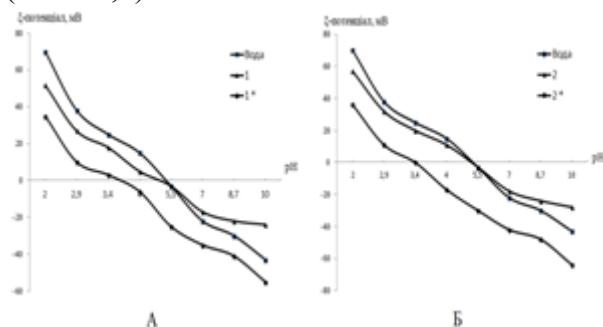


Рис.2. ξ - потенціал частинок антрациту у воді та у органомісному середовищі 1 – рисунок А; та для середовища 2 – рисунок Б, до (1,2) та після (1*,2*) плазмохімічної обробки як функція рН дисперсійного середовища.

Цього недостатньо для електростатичної стабілізації досить крупних частинок дисперсної фази. Сильнолужні та сильнокислі дисперсійні середовища чинять сильну корозійну дію на апаратуру і тому не використовуються [2, 4].

У зразках КВС, приготованих на стічних водах абсолютні величини ξ - потенціалу дещо зменшуються як в сильнокислому, так і в лужному середовищах (Рис.2 (А, Б), криві 1 та 2). Наявність органічних компонентів в дисперсійному середовищі знижує її діелектричну проникність і веде до ослаблення дисоціації поверхневих активних груп і адсорбції іонів з розчинів, що призводить до зменшення поверхневого заряду. До того ж великі органічні молекули екранують активні центри поверхні вугілля.

КВП, виготовлені з антрациту грубодисперсного помелу без додавання модифікаторів та високодисперсного вуглецю мають задовільні значення ефективної в'язкості

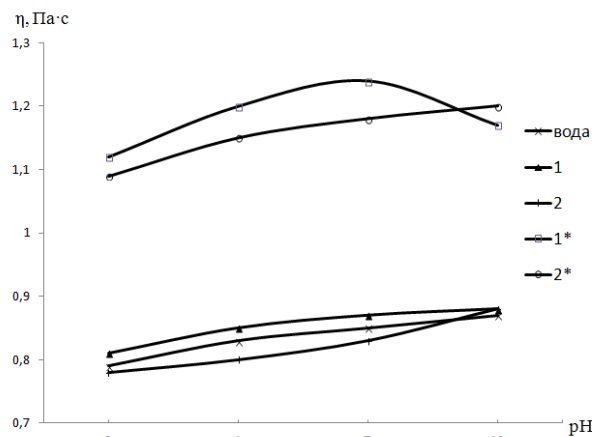


Рис.3 Ефективна в'язкість КВП, виготовлених на воді та на органомісних середовищах 1 і 2 до та після (1*, 2*) плазмохімічної обробки при різних рН дисперсійного середовища

(0,78-0,96 Па·с, рис.3), але седиментаційно нестійкі. Їх стабільність складає 2,5 – 3,5 години, а цього зовсім недостатньо для використання та зберігання КВП-фази (Рис.3).

Для підвищення стабільності КВП органомісні стічні води попередньо обробляли у плазмохімічному реакторі. Дія плазмового факелу протягом 15 хв. призводить до конверсії значної частини органічної складової стічних вод у високодисперсний вуглецевий матеріал. Гранулометричний склад вуглецевого матеріалу у розчині та висушеного після відстоювання осаду наведено на рис.4. Основна частина вуглецевого матеріалу у розчині має розміри в інтервалі 10- 80 мкм. Після висушування розміри частинок зменшуються до 1-10 мкм за рахунок розшаровування через виділення з поверхні адсорбованих газів та води. Отримані дисперсні системи дають змогу досягти бімодального розподілу частинок дисперсної фази, найбільш бажаного для КВП, не застосовуючи додатковий помел (Рис.4).

Розгалужена поверхня частинок вугілля з великою кількістю поверхневих груп сприяє збільшенню стійких міжчастинкових контактів, що підвищує стабільність КВП а також збільшує його реакційну здатність під

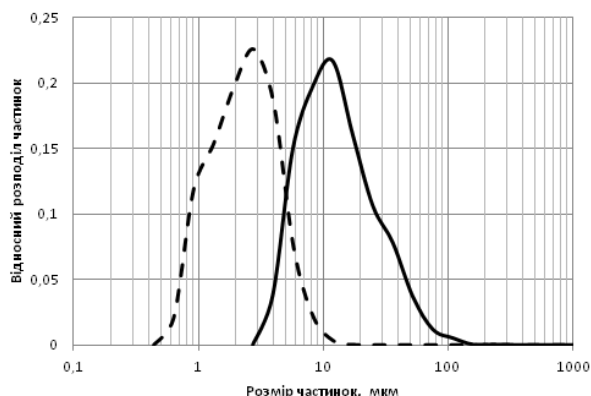


Рис.4 Гранулометричний склад вуглецевого матеріалу, отриманого плазмохімічною конверсією (суцільна крива- у розчині, пунктирна крива- після відстоювання та висушування).

час горіння КВП. Це позитивно впливає на калорійність і повноту спалювання суспензійного палива.

Питома поверхня частинок, які пройшли плазмохімічну активацію, збільшується пропорційно зменшенню розмірності. Дрібні частинки займають прошарки між великими, відповідно зростає число міжчастинкових контактів, що додатково підвищує ефективну в'язкість та стабільність КВП. При цьому на активованій поверхні формуються різномунітні функціональні групи (фенольні, карбоксильні, гідроксильні, лактонні і т.п.).

Зміни ξ - потенціалу для зразків КВП, виготовлених на плазмохімічно модифікованих дисперсійних середовищах значно відрізняються від кривих (рис.2 (а,б) перш за все деяким зсувом ξ - потенціалу в негативну область. Це пояснюється впливом додаткових активних центрів у вигляді полярних функціональних груп, сформованих на вискодисперсних частинках плазмохімічно згенерованого вуглецевмісного матеріалу.

Частинки дисперсної фази КВП, виготовленого на плазмохімічно модифікованих дисперсійних середовищах, демонструють суттєве зростання абсолютних значень ξ - потенціалу, що досягають в лужному середовищі (рН=10) 55 - 64 мВ для антрациту. За таких значень ξ - потенціалу вплив елек-

тростатичного відштовхування вже стає відчутним. Подрібнення частинок також позитивно впливає на в'язкість та стабільність КВП. Ефективна в'язкість у модифікованих зразків, значно вища, ніж у необроблених і становить (1,1– 1,25 Па·с). Відповідно поліпшується також і седиментаційна стійкість (28- 36 годин).

ВИСНОВКИ. Встановлено, що попередня плазмохімічна конверсія органічних стічних вод, які використовуються у якості дисперсійного середовища для композиційного водовугільного палива, дає змогу покращити експлуатаційні властивості КВП. Зростання седиментаційної стабільності та оптимізація ефективної в'язкості досягаються як за рахунок підсилення електростатичного відштовхування частинок суспензії зі збільшеним ξ - потенціалом, так і завдяки досягненню бімодального складу дисперсної фази. Седиментаційна стійкість отриманого КВП значно поліпшується в порівнянні зі звичайними суспензіями вугілля в органічних стічних водах і досягає 28 – 36 годин без добавок стабілізаторів. Крім того, вискодисперсні добавки збільшують реакційну здатність КВП сприяють збільшенню калорійності і повноти спалювання суспензійного палива.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ КОМПОЗИЦИОННОГО ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

А.С. Макаров¹, Р.Е. Клищенко¹, А.И. Егурнов², И.В. Корниенко^{1*}

¹ Институт колоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Бульвар Академика Вернадского, 42, киев, 03142, Украина

² ЗАО «АНА-темс», Пивденный переулок, 4, Днепр, 49000, Украина

* e-mail: ivanywka1993@gmail.com

Исследована возможность использования плазмохимической технологии для стабилизации композиционного водовугольного топлива на основе органосодержащих сточных вод. В

качестве органосодержащей дисперсионной среды использовали отходы после очистки сивушного масла и сточные воды после промывки деталей технического назначения. Изучены электрокинетические и реологические свойства полученных образцов композиционного водоугольного топлива. Установлено, что предварительная плазмохимическая конверсия органосодержащих сточных вод, используемых в качестве дисперсионной среды для композиционного водоугольного топлива, позволяет улучшить его эксплуатационные свойства. Рост седиментационной стабильности и оптимизация эффективной вязкости достигаются как за счет усиления электростатического отталкивания частиц суспензии с увеличенным ξ – потенциалом, так и благодаря достижению бимодального состава дисперсной фазы. Седиментационная устойчивость полученного топлива значительно улучшается по сравнению с обычными суспензиями угля в органосодержащих сточных водах и достигает 28 – 36 часов без добавок стабилизаторов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: плазмохимия, уголь, сточные воды, композиционное водоугольное топливо, дисперсионная среда, дисперсная фаза.

PLASMA-CHEMICAL TECHNOLOGY OF STABILIZATION OF COMPOSITION WATER-COAL FUEL ON THE BASIS OF ORGAN-CONTAINING WASTE WATER

A.S. Makarov ¹, R.E. Klishchenko ¹, A.I. Egurnov ², I.V. Kornienko ^{1*}

¹ *A.V. Dumansky Institute of Colloid and chemistry and Water Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, Academician Vernadsky Boulevard 42, Kyiv, 03142, Ukraine*

² *ZAT «ANA-tems», Pivdenyny provulok, 4, Dnipro, 49000, Ukraine*

* *e-mail: ivanywka1993@gmail.com*

Industrial and domestic waste water containing waste lubricants, cooling suspensions, waste from the food, alcohol and pulp and paper industries contain fuel residues, solvents, fats, dyes and other organic compounds. Large volumes and multi-component composition of such waste complicate and cost more water purification. Disinfection of such waters using

adsorption, membrane or catalytic technologies requires the cost of scarce materials and expensive equipment, as well as leading to the formation of secondary man-made wastes in the form of waste adsorbents, catalysts, membranes, etc.

A promising option is the use of organ-containing sewage in formulations of composite water-coal fuel. At the same time, organic substances of sewage during the combustion of technological equipment allocate additional heat, which allows improving the energy characteristics of the fuel. The possibility of using plasmochemical technology for the stabilization of composite aqueous-coal fuel on the basis of organ-containing wastewater has been investigated. Organic dispersion media used waste after purification of fusel oil and wastewater after the washing of parts for technical purposes. Electrokinetic and rheological properties of composite aqueous-coal fuel have been studied. It has been established that the previous plasmochemical conversion of organ-containing wastewater, which is used as a dispersion medium for composite water-coal fuel, makes it possible to improve its operational properties. The growth of sedimentation stability and the optimization of effective viscosity are achieved both by increasing the electrostatic repulsion of the suspension particles with an increased ξ -potential and by achieving the bimodal composition of the disperse phase.

There is also a significant increase in the absolute values of ξ - the potential reached in the alkaline medium (pH = 10) 55-64 mV for anthracite coal. Accordingly, electrostatic repulsion of coal particles increases and improves in the viscosity in the modified samples is (1.1-1.25 Pa·s) and sedimentation stability (28-36 hours). The sedimentation stability of the fuel obtained is significantly improved in comparison with conventional suspensions of coal in organ-containing wastewater and reaches 28 to 36 hours without the addition of stabilizers. In addition, highly dispersed additives increase the reactivity of the composite aqueous-coal fuel contributes to increasing the calorificity and completeness of the burning of slurry fuel.

Key words: plasma chemical, coal, sewage, composite aqueous-coal fuel, dispersion medium, disperse phase.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Гончарук В.В.* Наука о воде. – Киев: Наук. думка, 2010.

2. Makarov A.S., Klishchenko R.E., Zavgorodnii V.A., Makarova E.V. The impact of the water salt content on the properties of coal-aqueous suspensions // Journal of Water Chem. Tech.–2011.–**33**, № 6, –P.357-362.
3. Wang C, Zhao H, Dai Z, Li W, Liu H The effect of inorganic salt in wastewater on the viscosity of coal water slurry // Environmental Science and Pollution.–2019.– **26**, Issue 14,- P. 14171–14177
4. Liu M, Duan Y, Bikane K, Zhao L Effect of waste liquid produced from the hydrothermal treatment of both low-rank coal and sludge on the slurryability of coal sludge slurry //– Fuel.–2017.– **203**.– P. 1-10.
5. Makarov A.S., Boruk S.D., Egurnov A.I., Dimitryuk T.N., Klishchenko R.E. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel // Journal of Water Chem. Tech .–2014.– **36**, №4,–P. 180-183
6. Мурко В.И., Федяев В.И., Карпенюк В.И., Дзюба Д.А. Результаты исследования вредных выбросов при сжигании суспензионного угольного топлива. // J. of Sib. Fed. Univer. Endineering . –2012.–5.– C512-519.
7. Макаров А.С. Клищенко Р.Е., Макарова Е.В., Токарев И.И. Влияние поверхностной модификации на электроповерхностные свойства водоугольных суспензий на основе антрацита. // Энерготехнологии и ресурсосбережение.– 2012, –**1**, -С. 10-15.
8. Кравченко О.В., Тарасенко Л.В., Бастеев А.В., Форфутдинов В.В. Обоснование целесообразности использования в промышленных энергоустановках суспензионных горючих //Авиационно-космическая техника.–2007. –7. №43. –С.44-48
9. Макаров А. С., Клищенко Р. Е., Егурнов А. И., Пахарь Т.А. Водоугольное топливо на основе органосодержащих сточных вод // Водоочистка. –2016, –10, -С61-67.
10. J Zhang, H Zhao, C Wang, W Li, J Xu, H Liu Influence of small oxygen-containing organic molecules on the rheology of the coal water slurry. // Energy & Fuels.– 2016.– **30**.– P. 5506-5512.
11. Пат. на корисну модель. UA 130092. Плазмохімічний реактор для очищення води від органічних речовин / Гончарук В.В., Кліщенко Р.Є., Корнієнко І.В. – Опубл. 2018.
12. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – **306**. – P. 171 –179.
13. Макаров А.С., Клищенко Р.Є., Коновал О.А. Вплив складу водноспиртових дисперсійних середовищ на електрокінетичні і реологічні властивості композиційних водовугільних суспензій // Вісник КПІ. – 2013. – **3**.– С.127 – 132.
14. Maas S., Rojahn J., Hänsch R., Kraume M. Automated drop detection using image analysis for online particle size monitoring in multiphase systems // Computers and chemical engineering. – 2012, – **45**. – P. 27-37.

REFERENCES

1. Goncharuk V.V. *Water science* (Kiev: Nauk.dumka,2010) [in Russian].
2. Makarov A.S., Klishchenko R.E., Zavgorodnii V.A, Makarova E.V. The impact of the water salt content on the properties of coal-aqueous suspensions *J. of Water Chem. Tech.* 2011. **6**:357.
3. Wang C., Zhao H., Dai Z., Li W., Liu H. The effect of inorganic salt in wastewater on the viscosity of coal water slurry. *Env. Sci. Poll.* 2019. **14**: 14171.
4. Liu M., Duan Y., Bikane K., Zhao L. Effect of waste liquid produced from the hydrothermal treatment of both low-rank coal and sludge on the slurryability of coal sludge slurry. *Fuel*. 2017. **203**: 1.
5. Makarov A.S., Boruk S.D., Egurnov A.I., Dimitryuk T.N., Klishchenko R.E. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel. *J. of Water Chem. Tech.* 2014. **4**: 180.
6. Murko V.I., Fedjaev V.I., Karpeniyk V.I., Dzuba D.A. The results of the study of harmful emissions from the combustion of coal slurry fuel. *J. of Sib. Fed.University. Endineering* . 2012. [in Russian].
7. Makarov A.S., Klishchenko R.E., Makarova.E.V, Tokarev I.I., Effect of surface modification on the electrosurface properties of anthracite-based coal-

- water slurries. *Russ. Energy technologies and resource saving*. 2012. **1**:10.
8. Kravchenko O.V., Tarasenko L.V., Bastaev A.V., Forfurdinov V.V. Justification of the expediency of use in industrial power plants suspension fuel. *Russ. Aerospace Engineering*. 2007. **7**(43):44.
9. Makarov A.S., Klishchenko R.E., Egunov A.I. Pakhar T.A. Water-based fuel based on organo-containing sewage. *Russ. Water treatment*. 2016. **10**:61.
10. Zhang J., Zhao H., Wang C., Li W., Xu J., Liu H. Influence of small oxygen-containing organic molecules on the rheology of the coal water slurry. *Energy & Fuels*. 2016. **30**: 5506.
11. Patent UA 130092. Goncharuk V.V., Klishchenko R.E., Kornienko I.V. Plasma-chemical reactor for the purification of water from organic matter. 2018.
12. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. **306**:171.
13. Makarov A.S., Klishchenko R.E., Konoval O.A. Influence of the composition of aqueous alcohols dispersion media on electrokinetic and rheological properties of composite water-coal suspensions. *Ukr. Bulletin of the KPI*. 2013. **3**:127.
14. Maaß S., Rojahn J., Hänsch R., Kraume M. Automated drop detection using image analysis for online particle size monitoring in multiphase systems. *Comp. and chem. engineering*. 2012. **45**: 27.

Надійшла 14.06.2019