

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 5

Том 76
май
2010

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ІВАНЕНКО О.П., КОМПАНІЧЕНКО Н.М., ОМЕЛЬЧУК А.О., САВЧУК Р.М. Взаємодія тетрафториду цирконію з фторидами лантанодів (II,III) (самарію, європію, тулію, ітербію) та металічним цирконієм 3
- ХМАРСЬКА Л.О., ШТЕМЕНКО О.В. Взаємодія карбоксилатних комплексів нікелю (II), міді (II) та цинку (II) з модельними клітинними мембранами 6
- ТІТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., КРАЄВСЬКА Я.А., ЧУМАК В.В. Особливості механізмів утворення шаруватих скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ із систем суміснозакристалізованих нітратів 11
- СОЛОПАН С.О., В'ЮНОВ О.І., БІЛОУС А.Г. Золь-гель синтез плівок системи $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ та їх властивості 17
- ТОКМЕНКО І.І., МИРНА Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г. Фазова діаграма і оптичні властивості в системі $\text{Zn,Co||C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ 20
- БЕЛЯКОВА Л.О., ДЗЯЗЬКО Ю.С. Електропровідність нанопористого кремнезему, хімічно модифікованого β -циклодекстрином 25
- ЛЕМЕШ Н.В., ЛИСЕНКОВ Е.А., ГОМЗА Ю.П., КЛЕПКО В.В., ХАВРУСЬ В.О., ТРИПОЛЬСЬКИЙ А.І., СТРИЖАК П.Є. Структура багат шарових вуглецевих нанотрубок, одержаних каталітичним розкладанням етилена на наночастинках нікелю 29

Електрохімія

- КОЗІН В.Х., БУРЯК М.І. Кінетика та механізм утворення інтермедіатів і одновалентного цинку в системі $\text{Zn}-\text{ZnCl}_2$ 37
- ВЕДЬ М.В., САХНЕНКО Н.Д., БОГОЯВЛЕНСЬКА Є.В. Принципи підвищення корозійної стійкості сплавів алюмінію: режими окисдування 42
- ФОМАНЮК С.С., КРАСНОВ Ю.С., КОЛБАСОВ Г.Я. Кінетика електрохромізму в катодно осаджених плівках гідрооксиду нікелю і оксиду ніобію 48
- ЧОРНЕНЬКА Н.В. Електровідновлення комплексів паладію (II) з кислого та нейтрального гліцинатного електроліту 51

Органічна хімія

- АНИКЕЄВ О.В., ПРОКОП'ЄВА Т.М., ЗУБАРЄВА Т.М., ПОПОВ А.Ф. Фізико-хімічні характеристики димерних детергентів, синтезованих на основі третинних діамінів 56
- КУШНІР О.В., ЦИМБАЛ І.Ф., ВОВК М.В. Новий синтетичний підхід до поліфункціональних похідних тіазоло[3,2-с]піримідину 60
- САВИЦЬКИЙ П.В., ВАСЬКЕВИЧ Р.І., СТАНИНЕЦЬ В.І. Термічні перегрупування в ряду конденсованих похідних [1,2,4]тріазолу 64

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ИВАНЕНКО А.П., КОМПАНИЧЕНКО Н.М., ОМЕЛЬЧУК А.А., САВЧУК Р.Н. Взаимодействие тетрафторида циркония с фторидами лантаноидов (II,III) (самария, европия, тулия и иттербия) и металлическим цирконием	3
ХМАРСКАЯ Л.А., ШТЕМЕНКО А.В. Взаимодействие карбоксилатных комплексов никеля (II), меди (II) и цинка (II) с модельными клеточными мембранами	6
ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., КРАЕВСКАЯ Я.А., ЧУМАК В.В. Особенности механизмов образования слоистых скандатов $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ из систем совместнокристаллизованных нитратов	11
СОЛОПАН С.А., ВЬЮНОВ О.И., БЕЛОУС А.Г. Золь-гель синтез пленок системы $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ и их свойства	17
ТОКМЕНКО И.И., МИРНАЯ Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г. Фазовая диаграмма и оптические свойства в системе $\text{Zn,Co} \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$	20
БЕЛЯКОВА Л.А., ДЗЯЗЬКО Ю.С. Электропроводность нанопористого кремнезема, химически модифицированного β -циклодекстрином	25
ЛЕМЕШ Н.В., ЛЫСЕНКОВ Э.А., ГОМЗА Ю.П., КЛЕПКО В.В., ХАВРУСЬ В.А., ТРИПОЛЬСКИЙ А.И., СТРИЖАК П.Е. Структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим разложением этилена на наночастицах никеля	29

Электрохимия

КОЗИН В.Ф., БУРЯК Н.И. Кинетика и механизм образования интермедиатов и одновалентного цинка в системе $\text{Zn}-\text{ZnCl}_2$	37
ВЕДЬ М.В., САХНЕНКО Н.Д., БОГОЯВЛЕНСКАЯ Е.В. Принципы повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия: режимы оксидирования	42
ФОМАНЮК С.С., КРАСНОВ Ю.С., КОЛБАСОВ Г.Я. Кинетика электрохромизма в катодно осажденных пленках гидроксида никеля и оксида ниобия	48
ЧОРНЕНЬКА Н.В. Электровосстановление комплексов палладия (II) из кислого и нейтрального глицинатного электролита	51

Органическая химия

АНИКЕЕВ А.В., ПРОКОПЬЕВА Т.М., ЗУБАРЕВА Т.М., ПОПОВ А.Ф. Физико-химические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе третичных диаминов	56
КУШНИР О.В., ЦИМБАЛ И.Ф., ВОВК М.В. Новый синтетический подход к полифункциональным производным тиазоло[3,2-с]пиримидина	60
САВИЦКИЙ П.В., ВАСЬКЕВИЧ Р.И., СТАНИНЕЦ В.И. Термические перегруппировки в ряду конденсированных производных [1,2,4]триазола	64

Contents № 5

Inorganic and Physical Chemistry

IVANENKO A.P., KOMPANICHENKO N.M., OMELCHUK A.A., SAVCHUK R.N. Interaction of zirconium tetrafluoride with lanthanide (II, III) (samarium, europium, thulium, ytterbium) fluorides and metallic zirconium	3
KHMARSKAYA L.A., SHTEMENKO A.V. Interaction of the carboxylate complexes of nickel (II), cuprum (II) and zinc (II) with model cellular membranes	6
TITOV Yu.A., SLOBODYANIK N.S., KRAYEVSKAYA Ya.A., CHUMAK V.V. Peculiarities of mechanisms formation of slab scandates $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ from the systems of co-crystallized nitrates	11
SOLOPAN S.A., V'YUNOV O.I., BELOUS A.G. Sol-gel synthesis and properties of the thin films of $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ system	17
TOKMENKO I.I., MIRNAYA T.A., YAREMCHUK G.G. Phase diagram and optical properties in the $\text{Zn,Co} \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ system	20
BELYAKOVA L.A., DZYAZKO Yu.S. Electrical conductivity of nanoporous silica chemically modified with β -cyclodextrin	25
LEMESH N.V., LYSENKOV E.A., GOMZA Yu.P., KLEPKO V.V., KHAVRUS' V.A., TRIPOLSKY A.I., STRYZHAK P.Ye. The structure of multi-walled carbon nanotubes, obtained by catalytic ethylene decomposition on the nickel nanoparticles	29

Electrochemistry

KOZIN V.F., BURYAK N.I. Kinetics and mechanism of formation of intermediates and univalent zinc in the $\text{Zn}-\text{ZnCl}_2$ system	37
VED' M.V., SACHNENKO N.D., BOGOYAVLENSKAYA E.V. The principles of aluminium alloys' corrosion resistance increasing: oxidizing regimes	42
FOMANYUK S.S., KRASNOV Yu.S., KOLBASOV G.Ya. Electrochromic kinetics at the cathodically precipitated films of nickel hydroxide and niobium oxide	48
CHORNEN'KA N.V. Electroreduction of palladium (II) complexes from acid and neutral glycinate electrolyte	51

Organic Chemistry

ANIKEEV A.V., PROKOP'EVA T.M., ZUBAREVA T.M., POPOV A.F. Physical and chemical characteristics of the dimer detergents synthesized on the basis of tertiary diamines	56
KUSHNIR O.V., TSYMBAL I.F., VOVK M.V. The new synthetic approach to polyfunctionalized derivatives of thiazol [3,2-c]pyrimidine	60
SAVITSKY P.V., VAS'KEVICH R.I., STANINETS V.I. Thermal rearrangement among condensed derivatives of the [1,2,4]triazole	64

УДК: 546.16: 831'161.659.661.667.668

О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Р.М. Савчук

ВЗАЄМОДІЯ ТЕТРАФТОРИДУ ЦИРКОНІЮ З ФТОРИДАМИ ЛАНТАНОЇДІВ (ІІ,ІІІ) (САМАРІЮ, ЄВРОПІЮ, ТУЛІЮ, ІТЕРБІЮ) ТА МЕТАЛІЧНИМ ЦИРКОНІЄМ

Методами хімічного, диференційно-термічного і рентгенофазового аналізів, УФ- та ІЧ-спектроскопії досліджено взаємодію між тетрафторидом цирконію та фторидами лантаноїдів (самарій, європій, тулій, ітербій) змішаних ступенів окиснення, а також трифториди РЗЕ в присутності металічного цирконію, в температурному інтервалі 700—900 °С. Диференційно-термічним аналізом встановлено, що при температурі 350—830 °С спостерігається взаємодія між компонентами з утворенням фаз складу LnZrF_{6+x} ($\text{Ln} - \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$). Кристалічні ґратки отриманих сполук LnZrF_{6+x} подібні до надструктури $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$. Для всіх отриманих сполук розраховано параметри кристалічних ґраток і зроблено віднесення частот смуг поглинання ІЧ-спектрів.

Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям — прозорості в широкій області інфрачервоного спектру та низькому рівню оптичних втрат [1, 2] багатокомпонентні системи на основі тетрафториду цирконію використовують для виготовлення скла спеціального призначення, світловодів, матеріалів електронної оптики, квантових генераторів.

З метою запобігання переходу у кристалічний стан, покращення оптичних характеристик до складу фторцирконатного скла вводять фториди лужно-земельних [3, 4] та рідкісноземельних елементів (РЗЕ) [5]. За структурними характеристиками до фторидів лужно-земельних елементів подібні дифториди самарію, європію, тулію та ітербію [6, 7], однак інформація про взаємодію їх з тетрафторидом цирконію практично відсутня. З огляду на це дослідження взаємодії між тетрафторидом цирконію та сполуками РЗЕ нижчих ступенів окиснення представляють не лише науковий, але й практичний інтерес.

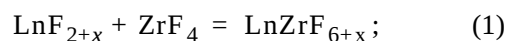
У даному повідомленні приведені результати досліджень взаємодії фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення з тетрафторидом цирконію, а також взаємодія аналогічних трифторидів лантаноїдів з тетрафторидом цирконію та металічним цирконієм в якості відновника.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Дослідження виконані методами хімічного, ДТ та рентгенофазового аналізу (РФА), ІЧ- і спектроскопії дифузного відбиття. Метою виконаних досліджень було виявлення характеру взаємодії між LnF_{2+x} ($\text{Ln} - \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$) та ZrF_4 , а також LnF_3 , ZrF_4 і Zr .

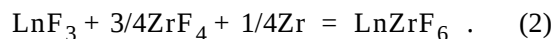
Фториди рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення LnF_{2+x} (де $\text{Ln} - \text{Sm}, \text{Tm}, \text{Yb}$) одержували відновленням трифторидів РЗЕ кваліфікації х.ч. відповідними металами при 700—950 °С, а EuF_{2+x} — відновленням EuF_3 кремнієм при 1000 °С, у вакуумі. Тетрафторид цирконію марки х.ч. прогрівали при 500 °С з трикратним надлишком NH_4F . Отриманий фторцирконат амонію розкладали у вакуумі.

Для одержання фторцирконатів РЗЕ (ІІ) складу LnZrF_6 використовували дві різні методики синтезу:

А. Змішування у мольних співвідношеннях 1:1 тетрафториду цирконію та LnF_{2+x} ($\text{Ln} - \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$) за реакцією:



Б. Використання в якості відновника трифторидів РЗЕ до LnF_{2+x} цирконію (монокристалічний метал, подрібнений до частинок розміром приблизно 0.1 мм), який додавали в суміші $\text{ZrF}_4 + \text{LnF}_3$ ($\text{Ln} - \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$), для протікання реакцій по схемі [8]:

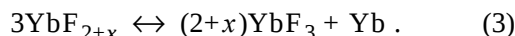


Суміші перетирали в агатовій ступці, засипали в кварцеві ампули, які вакуумували та запаювали. Ампули з речовинами поміщали в піч шахтного типу. Зразки витримували при температурах 700—850 °С протягом 3—4 год.

Отримані фази досліджували методами хімічного, РФА аналізу, а також ІЧ- та електронної спектроскопії. Диференційно-термічний аналіз здійснювали на дериватографі марки Derivatograph Q 1500 system Paulik–Paulik–Erdey, в платинових ти-

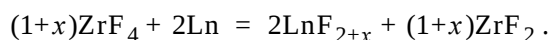
глях і атмосфері аргону. Температурний інтервал нагрівання — 20–800 °С, швидкість нагрівання — 10 °С/хв. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK α -випромінювання) методом порошку, ІЧ-спектроскопію виконували на спектрофотометрі Spesord M-80 в області від 4000 до 200 см⁻¹ на таблетованих зразках з бромідом калію. Спектроскопію дифузного відбиття досліджували на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin–Elmer) у діапазоні 200–2500 нм.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Було помічено, що після нагрівання сумішей LnF_{2+x}:ZrF₄ = 1 (мол.) та LnF₃:ZrF₄:Zr = 1:3/4:1/4 (Ln – Sm, Eu, Tm, Yb) утворюються фази різного кольору (таблиця). Проведені диференційно-термічні дослідження (ДТА) також підтвердили, що між компонентами в інтервалі температур 300–830 °С відбувається взаємодія. На кривих нагрівання спостерігається цілий ряд термoeфектів (рис. 1). Слід зазначити, що температурний інтервал взаємодії нестехіометричного фториду ітербію з тетрафторидом цирконію залишається той самий, що і для ZrF₄ з Yb (або YbF₃ з Zr) [9]. Це можна пояснити тим, що дифторид ітербію частково диспропорціонує по схемі:



Подібні реакції характерні й для інших нестехіометричних фторидів РЗЕ (РЗЕ – Sm, Eu, Tm), які спостерігаються на термограмах в обла-

сті температур 340–390 °С. Між тетрафторидом цирконію та лантаном в інтервалі температур 440–520 °С відбувається реакція з утворенням нестехіометричних фторидів:



Крім того, продукти реакції, одержані при цих

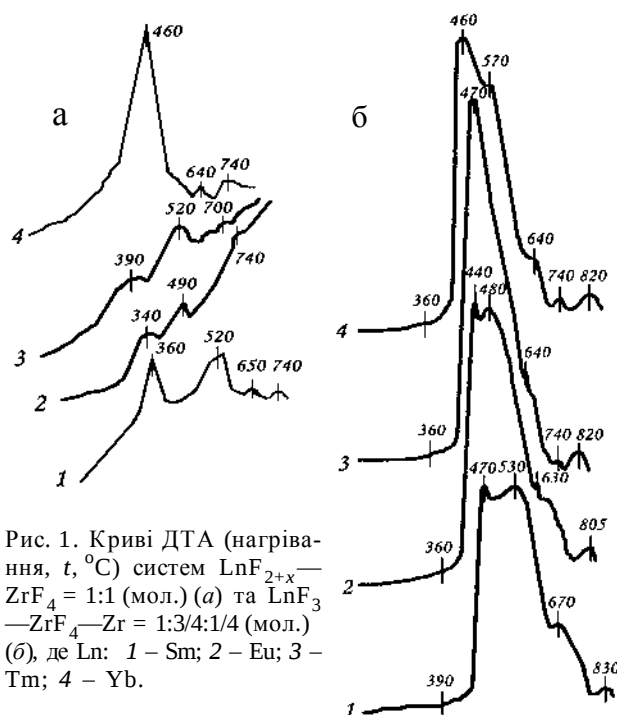


Рис. 1. Криві ДТА (нагрівання, t , °С) систем LnF_{2+x}—ZrF₄ = 1:1 (мол.) (а) та LnF₃—ZrF₄—Zr = 1:3/4:1/4 (мол.) (б), де Ln: 1 – Sm; 2 – Eu; 3 – Tm; 4 – Yb.

Умови синтезу та параметри кристалічних ґраток фторцирконатів РЗЕ (II) (Sm, Eu, Tm, Yb)

Сполука ($x \approx 0.1\text{--}0.2$)	Параметри кристалічних ґраток *	Структурний тип	Колір сполук	t , °С	Тривалість синтезу, год	Методика синтезу
SmZrF _{6+x}	$a = 16.7170 \text{ \AA}$	c β	Білий	700	3	А
EuZrF _{6+x}	$a = 16.7364 \text{ \AA}$	c β	Коричневий	730	3	А
EuZrF _{6+x}	$a = 16.7132 \text{ \AA}$	c β	Чорний	700	3	Б
TmZrF _{6+x}	$a = 14.2680 \text{ \AA}$, $c = 9.7004 \text{ \AA}$	hex. ¹	Сірий	700	3	А
TmZrF _{6+x}	$a = 14.3027 \text{ \AA}$, $c = 9.6539 \text{ \AA}$	hex. ¹	Сірий	700	3	Б
YbZrF _{6+x}	$a = 8.881 \text{ \AA}$, $\alpha = 71.57^\circ$	rh α ²	Чорний	800	6	Б
YbZrF _{6+x}	$a = 16.7036 \text{ \AA}$	c β	Чорний	720	3	А
YbZrF _{6+x}	$a = 10.3668 \text{ \AA}$, $c = 19.4769 \text{ \AA}$	rh α ³	Чорний	720	3	А
YbZrF _{6+x}	$a = 16.7248 \text{ \AA}$	c β	Чорний	800	3	А
YbZrF _{6+x}	$a = 16.7104 \text{ \AA}$	c β	Чорний	700–750	1	А

* Параметри, розраховані по надструктурам [10, 11]: Yb₂₇F₆₄ ($a = 16.7104 \text{ \AA}$); ¹ Tm₁₃F₃₂ (гексаг.: $a = 14.2648 \text{ \AA}$, $c = 9.7067 \text{ \AA}$); ² Yb₁₃F₃₃ (R $\bar{3}$ ромб.: $a = 8.8334 \text{ \AA}$, $\alpha = 71.517^\circ$); ³ Yb₁₃F₃₃ (R $\bar{3}$ гексаг.: $a = 10.3671 \text{ \AA}$, $c = 19.4894 \text{ \AA}$).

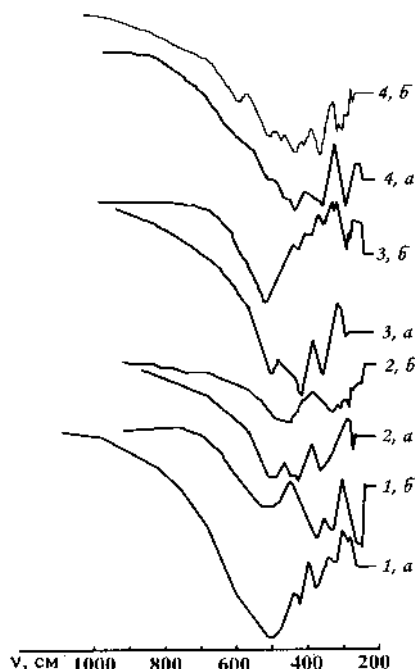
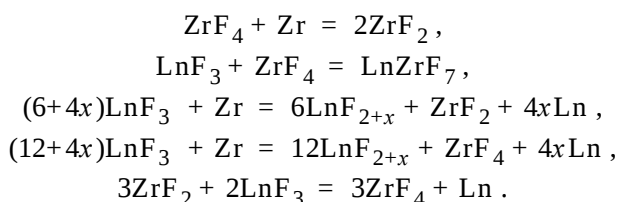
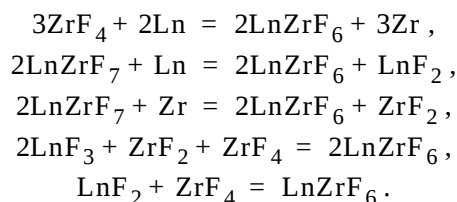


Рис. 2. ІЧ-спектри фторцирконатів типу LnZrF_{6+x} , отриманих за реакціями (1) (а) і (2) (б): 1 — SmZrF_{6+x} ; 2 — EuZrF_{6+x} ; 3 — TmZrF_{6+x} ; 4 — YbZrF_{6+x} .

температурах, містять сполуки складу LnZrF_7 ($\text{Ln} - \text{Sm, Eu, Tm, Yb}$), а процеси взаємодії в даному температурному інтервалі можна пояснити протіканням цілого ряду реакцій:



При подальшому нагріванні відбувається взаємодія ($700\text{—}830^\circ\text{C}$) з утворенням сполук LnZrF_6 за схемами:



Дані про ІЧ-спектри одержаних сполук представлені на рис. 2. В ІЧ-спектрах досліджених сполук спостерігаються декілька областей поглинан-

ня: $250\text{—}290$, $300\text{—}400$, $420\text{—}520$, $570\text{—}620\text{ cm}^{-1}$. В області $250\text{—}290\text{ cm}^{-1}$ смуги поглинання можна віднести до асиметричних деформаційних коливань зв'язку Ln-F та до деформаційних коливань фторцирконатних угруповань. В області $300\text{—}400\text{ cm}^{-1}$ спостерігаються валентні асиметричні коливання зв'язку Ln-F . Смуги поглинання в областях $420\text{—}520$ і $570\text{—}620\text{ cm}^{-1}$ відносяться до валентних коливань місткових та немісткових зв'язків Zr-F . УФ-спектри отриманих сполук наведені в статті [12].

Таким чином, проведені диференційно-термографічні дослідження підтвердили, що між компонентами $\text{LnF}_{2+x} : \text{ZrF}_4 = 1$ (мол.) та $\text{LnF}_3 : \text{ZrF}_4 : \text{Zr} = 1:3/4:1/4$ (мол.) відбувається взаємодія, яка на термограмах в інтервалі $300\text{—}850^\circ\text{C}$ проявляється у вигляді екзо ефектів. Рентгенофазові дослідження підтвердили, що кінцевими продуктами синтезу є сполуки складу LnZrF_{6+x} ($\text{Ln} - \text{Sm, Eu, Tm, Yb}$). ІЧ-спектроскопічні дослідження отриманих зразків за різними методиками вказують на подібність продуктів реакції.

РЕЗЮМЕ. Методами химического, дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, УФ-и ИК-спектроскопии изучено взаимодействие между тетрафторидом циркония и фторидами лантаноидов (самарий, европий, тулий и иттербий) смешанных степеней окисления, а также с трифторидами РЗЭ в присутствии металлического циркония, в температурном интервале $700\text{—}900^\circ\text{C}$. Дифференциально-термическим анализом установлено, что в температурном интервале $350\text{—}830^\circ\text{C}$ наблюдается взаимодействие между компонентами с образованием фаз состава LnZrF_{6+x} ($\text{Ln} - \text{Sm, Eu, Tm, Yb}$). Кристаллические решетки полученных соединений LnZrF_{6+x} похожи на надструктуры $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$. Для всех полученных соединений рассчитаны параметры кристаллических решеток и сделано отнесение частот полос поглощения ИК-спектров.

SUMMARY. The interaction of zirconium tetrafluoride with fluorides of lanthanides (samarium, europium, thulium and ytterbium) in mixed oxidation states and with RE trifluorides in the presence of metallic zirconium in a temperature range of $700\text{—}900^\circ\text{C}$ has been studied by chemical, differential thermal and X-ray phase analysis, UV and IR spectroscopy. It has been found by differential thermal analysis that in the temperature range $350\text{—}830^\circ\text{C}$, an interaction between the components takes place with the formation of LnZrF_{6+x} phases ($\text{Ln} - \text{Sm, Eu, Tm, Yb}$). The crystal lattices of the LnZrF_{6+x} compounds obtained are similar to the superstructure of $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$. For all the compounds obtained, the lattice parameters have been calculated, and the absorption band frequencies of IR spectra have been assigned.

1. Бабицына А.А., Емельянова Т.А., Федоров В.А. // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 87—92.
2. Бабицына А.А., Емельянова Т.А. // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**, № 9. -С. 1587—1589.
3. Раков Э.Г. // Там же. -1991. -**36**, № 4. -С. 828—838.
4. Халилов В.Д., Богданов В.Л. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1991. -**36**, № 5. -С. 593—602.
5. Phebus B., Getman B., Kiley Sh. et al. // Solid State Ionics. -2005. -**176**. -P. 2631—2638.
6. Stezowski John J., Eick Harry A. // J. Inorg. Chem. -1970. -№ 9. -P. 1102—1105.
7. Catalano E., Bedford R.G., Silveira V.G. // J. Phys. Chem. Solids. -1969. -№ 30. -P. 1613—1627.
8. de MM. Marcel Poulain et Jacques, presentee par M. Georges Chaudron. // C.R. Acad. Sci. Paris, t. 271 (5 octobre 1970). -P. 822—824. -Ser. C.
9. Компаниченко Н.М., Савчук Р.Н., Файдюк Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2008. -**53**, № 3. -С. 461—466.
10. Greis O. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1977. -**430**. -S. 175—198.
11. Greis O., Petzel T. // Ibid. -1977. -**434**. -S. 89—94.
12. Іваненко О.П., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. та ін. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7-8. -С. 83—88.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 04.12.2009

УДК 577.37: 541.49

Л.А. Хмарская, А.В. Штеменко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II), МЕДИ (II) И ЦИНКА (II) С МОДЕЛЬНЫМИ КЛЕТОЧНЫМИ МЕМБРАНАМИ

Рассмотрено взаимодействие карбоксилатных комплексов d^8 - и d^{10} -металлов первого переходного ряда с модельными клеточными мембранами. Определены частицы, способные проникать через липидный матрикс мембраны. В ходе исследований охарактеризована роль центрального атома комплексной частицы и лиганда при взаимодействии с мембраной. Показана зависимость между липофильностью изучаемого комплекса и его способностью проникать сквозь липидный бислой. Предложен возможный механизм взаимодействия комплексных ионов с модельной мембраной.

ВВЕДЕНИЕ. Комплексообразующие свойства присущи всем карбоновым кислотам, начиная с низших аналогов монокарбоновых кислот — муравьиной и уксусной — и заканчивая высшими карбоновыми кислотами.

Жирные кислоты интенсивно продуцируются организмами в процессе метаболизма и являются конечным продуктом окисления других классов органических соединений [1]. Кроме того, они являются компонентами живой материи, входя в состав жиров, эфирных масел, восков, смол. Основной источник жирных кислот в живом организме — расщепление жиров, при этом могут образовываться такие кислоты, как уксусная, пропионовая, масляная и т.д. Также давно и достаточно широко карбоновые кислоты и их производные (эфиры и соли) используют в медицинской практике и фармакологии [2].

Известно, что организм человека на 3 % сос-

тоит из металлов [3]. И хотя 69 металлов присутствуют в клетках в разных количествах, все они играют важную роль в процессах, протекающих в организме. Металлсодержащие соединения входят в состав ферментов, регулирующих скорость протекания жизненно важных процессов, способствуют сохранению равновесия в клетках. Поэтому взаимодействие карбоновых кислот и ионов металлов является неотъемлемым элементом процессов, происходящих в живых организмах.

В качестве исходных соединений для создания модельных комплексов нами выбраны три простейшие водорастворимые монокарбоновые кислоты — муравьиная, уксусная и пропионовая. Именно эти кислоты, являясь частями биомолекул, входят в состав практически всех живых организмов. Изучение взаимодействия данного ряда кислот и ионов металлов будет представлять интерес с точки зрения моделирования процессов, связанных

с кислотами более сложного строения.

В качестве исследуемых металлов рассматривались двухвалентные *d*-элементы первого переходного ряда — никель, медь и цинк. Медь и цинк являются микроэлементами, так называемыми “металлами жизни” [4], а никель относится к ультрамикроэлементам [3].

Цель работы состояла в изучении влияния комплексных частиц на модельные мембраны в растворах на примере комплексообразования ионов металлов со слабыми карбоновыми кислотами. О процессах, происходящих в исследуемой системе, судили по изменению таких физико-химических параметров, как потенциал (φ) и удельная проводимость (G) мембраны. На основании полученных результатов удалось описать процесс взаимодействия комплексных ионов с липидным матриксом мембраны, а также показать возможность проникновения комплексных частиц сквозь липидный бислой мембраны и охарактеризовать зависимость структура—действие для исследуемых комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве модели клеточных мембран в данном исследовании использовали бислойные липидные мембраны (БЛМ). Для получения мембран применяли общую фракцию фосфолипидов белого вещества головного мозга быка в октане (20 мг/мл), полученную методом Фолча [5]. Плоские БЛМ формировали по методу Мюллера [6] на отверстиях диаметром 1.1 мм в тефлоновой перегородке, разделяющей два водных раствора электролита. В качестве фонового электролита применяли смесь из 0.1 н. фосфатного и 0.05 М боратного буферных растворов [7]. Значения pH раствора постоянно контролировали в течение эксперимента и для их изменения использовали стандарт-титры HCl и KOH.

О влиянии вещества на БЛМ судили по изменению электрохимических характеристик, таких как удельная проводимость (G) или проницаемость, потенциал (φ), емкость и др. Смену электрохимических свойств контролировали методом циклической вольтамперометрии [8, 9] в интервале потенциалов ± 100 мВ. Сопротивление БЛМ определяли по наклону вольт-амперной кривой. Изменение потенциала поверхности БЛМ оценивали по смещению точки нулевого потенциала. Для измерения тока через БЛМ использовали вольтампер-электрометр В7-30.

Эксперименты проводили при температуре 18—20 °С. Исследуемый комплекс вводили в рас-

твор при помощи микропипетки порциями, практически не изменяющими уровень электролита, измерения осуществляли по достижению равновесного состояния в растворе.

Для оценки влияния pH среды на форму существования комплексных ионов металлов (II) в растворе были построены диаграммы распределения с помощью программ CHEAQSPro и HySS [10]. При расчетах использовали константы, взятые из базы данных программы CHEAQSPro, а так же из работ [11, 12].

Для приготовления буферной смеси использовали K_2HPO_4 и $Na_4B_4O_7 \cdot H_2O$ (квалификация для pH-метрии, АЛСИ, Киев). Для получения комплексов непосредственно в растворах применяли сульфаты и хлориды меди (II), никеля (II) и цинка (II) марки ч.д.а., а также натриевые соли карбоновых кислот — $HCOONa$, CH_3COONa , CH_3CH_2COONa (марка ч.д.а., АЛСИ, Киев). Кристаллы $Cu(CH_3COOH)_2$ получали согласно методике [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Известно [14], что ионы металлов (II) не проникают через липидный матрикс мембраны, а лишь обратимо адсорбируются на поверхности БЛМ.

Исследуемые карбоновые кислоты взаимодействуют с БЛМ в областях pH, близких к значениям их pK. При этом они ведут себя как протонаторы, то есть переносчики катиона водорода через липидный бислой. Механизм и особенности транспорта карбоновых кислот описаны в работах [15, 16].

При совместном введении в раствор, омывающий БЛМ, ионов двухвалентного металла и натриевой соли карбоновой кислоты наблюдается смещение точки нулевого потенциала и изменение наклона вольт-амперной кривой (рис. 1), что не характерно ни для ионов металла, ни для карбоновых кислот.

Были проведены две серии опытов. В первой серии исходный раствор готовили растворением $Cu(CH_3COOH)_2$ в фоновом электролите, далее его добавляли микродозами с одной стороны БЛМ, исследования проводили при нескольких значениях pH (рис. 2). При этом было отмечено изменение разности граничных потенциалов ($\varphi = +19$ мВ) и увеличение наклона вольт-амперной кривой в зависимости от количества введенного $Cu(CH_3COO)_2$.

Во второй серии к заранее сформированной БЛМ добавляли раствор, содержащий Cu^{2+} , а за-

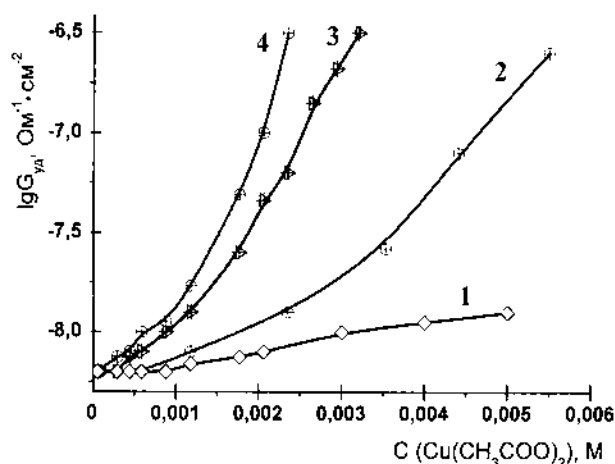


Рис. 1. Изменение вольт-амперных кривых при совместном введении ионов меди (II) и уксусной кислоты в раствор с одной стороны мембраны: 1 — исходная мембрана; 2–4 — при 0,001 М Cu(II) и 0,005, 0,01 и 0,02 М CH_3COONa соответственно.

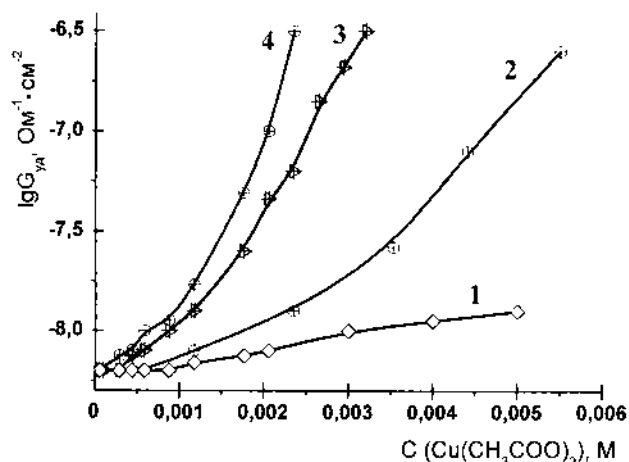


Рис. 2. Зависимость удельной проводимости БЛМ от общей концентрации $\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2$ в растворе. pH 2,9 (1); 3,5 (2); 4,55 (3); 5,2 (4).

тем в то же отделение при постоянном перемешивании порциями вводили раствор натрия ацетата. В этом случае так же, как и при действии $\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2$, происходит увеличение удельной проводимости БЛМ. Это указывает на образование комплексной частицы из более простых частиц либо в растворе, либо на поверхности БЛМ.

При введении 0,001 М ионов Cu^{2+} в раствор в одно из отделений ячейки наблюдалось изменение разности граничных потенциалов ($\varphi = +0,38$ мВ). Это, как и следовало ожидать, указывает на

смещение поверхностного заряда цис-стороны БЛМ [17] в положительную сторону за счет адсорбции Cu^{2+} . При последующем введении натрия ацетата разность граничных потенциалов уменьшается до $\varphi = +19$ мВ. Это может свидетельствовать об изменении природы адсорбирующейся на БЛМ частицы.

При симметричном введении реагентов по обе стороны БЛМ (концентрация исходных веществ и pH одинакова) было отмечено, что смещение точки нулевого потенциала не происходит, а наблюдается лишь увеличение наклона вольт-амперной характеристики. При этом рост удельной проводимости происходит с возрастанием доли лиганда (остатка карбоновой кислоты) в растворе. На рис. 3 приведен график зависимости удельной проводимости БЛМ от pH раствора для разных соотношений медь (II) : CH_3COONa ($[\text{Cu}^{2+}]_{\text{общ}} = 0,001$ М).

Для выявления структуры частицы, проникающей сквозь БЛМ, были рассчитаны и построены диаграммы равновесий различных форм частиц в исследуемом растворе.

При расчете равновесий учитывались константы образования комплексных ионов, образование гидроксокомплексов, выделение осадка простейшего состава M(OH)_2 , а также протонирование лигандов с образованием слабых кислот.

При изучении системы медь (II)— CH_3COO^- —ОН было уделено внимание идентификации формы существования ацетатного комплекса меди (II). Как известно [18], в кристаллической форме, а также в растворе уксусной кислоты ацетат меди (II) существует в димерной форме $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

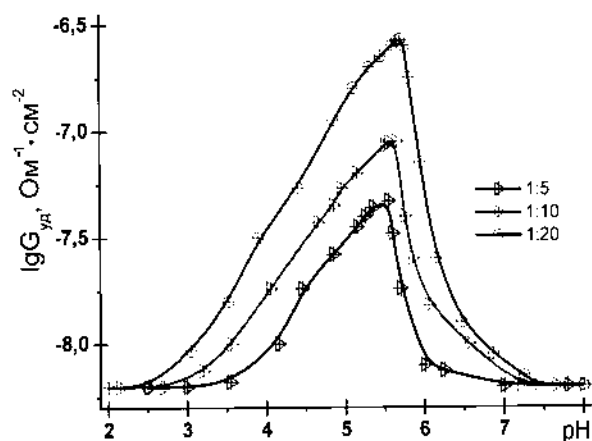


Рис. 3. Изменение удельной проводимости БЛМ в зависимости от pH при разных соотношениях $\text{Cu(II)} : \text{NaAc}$.

Но при концентрации воды более 25 М в растворе преобладает мономерная форма $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Для идентификации в исследуемых растворах димерной или мономерной формы были изучены спектральные характеристики раствора ацетата меди (II) в воде. Полученные спектры поглощения совпадают с литературными данными [19], определяющими существование исследуемого комплекса именно в мономерной форме.

На рис. 4 приведена диаграмма распределения, показывающая формы и доли комплексных частиц в растворе в зависимости от pH для мольного соотношения $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{HAc}] = 0.001 : 0.01 \text{ M}$.

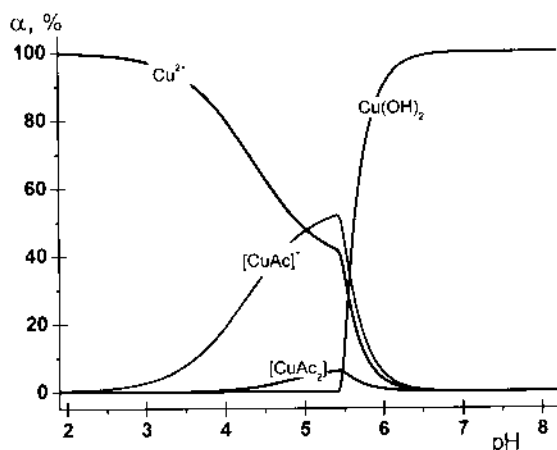


Рис. 4. Диаграмма распределения для системы Cu^{2+} — CH_3COO —pH. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{CH}_3\text{COO}] = 0.001 \text{ M} : 0.01 \text{ M}$.

В результате анализа полученных результатов по изменению разности граничных потенциалов БЛМ, удельной проводимости и диаграмм распределения сделан вывод, что проникающей через бислой частицей является однолигандный комплекс состава $[\text{CuCH}_3\text{COO}]^+$.

Серия аналогичных опытов проведена для систем, содержащих в качестве лигандов кислотные остатки муравьиной и пропионовой кислот. В ходе опытов установлено, что совместное введение ионов меди (II) и соответствующих натриевых солей исследуемых карбоновых кислот также приводит к увеличению наклона вольт-амперных кривых и смещению точки нулевого потенциала в отрицательную сторону (в случае несимметричного введения агента). Однако области pH, в которых оказывают влияние на БЛМ эти агенты, несколько отличаются от ацетатных комплексных частиц. Такое отличие после построения диаграмм распределения для систем Cu^{2+} — COO —pH и Cu^{2+} —

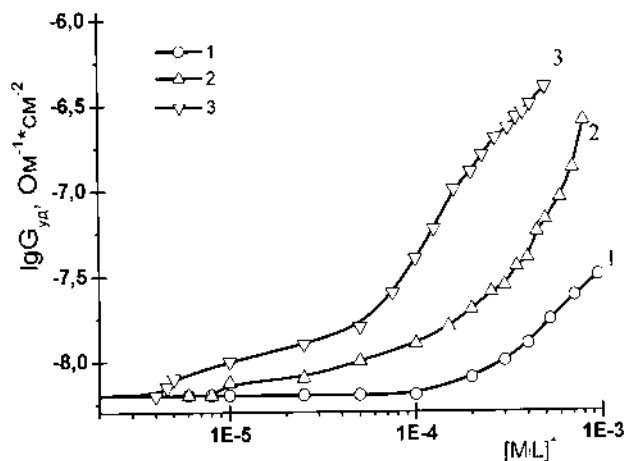


Рис. 5. Зависимость удельной проводимости БЛМ от концентрации комплексной частицы $[\text{CuL}]^+$: $\text{L} = \text{COO}^-$ (1), CH_3COO^- (2), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ (3).

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}$ —pH было связано с отличным диапазоном pH существования действующих частиц. На рис. 5 представлена зависимость удельной проводимости от концентрации добавленной комплексной частицы $[\text{CuL}]^+$ ($\text{L} = \text{COO}^-$, CH_3COO^- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$). Видно, что с увеличением длины углеводородного радикала лиганда возрастает изменение удельной проводимости БЛМ при действии соответствующей комплексной частицы.

Аналогичные исследования были проведены для двухвалентных ионов никеля и цинка. В ходе экспериментов было установлено, что при совместном введении исследуемых ионов и соответствующих кислот также происходит генерация разности граничных потенциалов БЛМ: для комплексов цинка (II) $\phi = +15.5$, а для никеля (II) $\phi = +7.7 \text{ мВ}$ (для несимметричных условий), это обусловлено различной адсорбционной способностью этих металлов на БЛМ [12]. Также было отмечено увеличение наклона вольт-амперной кривой в зависимости от количества введенных натриевых солей лиганда.

Для описанных комплексов построены и проанализированы диаграммы распределения. С их помощью было установлено, что в случае никелевых и цинковых карбоксилатных комплексов частицей, изменяющей проводимость БЛМ, также является ненасыщенный однолигандный комплексный ион. Зависимость удельной проводимости от концентрации комплексного иона никеля и цинка носила характер, схожий с медными комплексами.

Ранее [20] нами были определены коэффици-

енты распределения вода—*n*-октанол для исследуемых комплексных соединений. Было показано, что величина этого коэффициента зависит от длины углеводородной цепи радикала лиганда. Как и следовало ожидать, с увеличением коэффициента распределения линейно возрастает влияние на удельную проводимость БЛМ. На рис. 6 приведена подобная зависимость, построенная для концентрации комплексного однолигандного иона $2 \cdot 10^{-4}$ М.

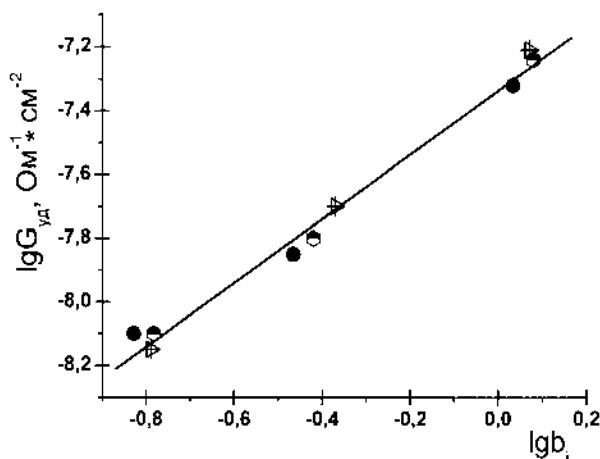


Рис. 6. Зависимость удельной проводимости БЛМ от коэффициента распределения b_1 вода—*n*-октанол при концентрации комплексного иона в растворе $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Как следует из результатов, приведенных на рис. 6, способность комплексного иона изменять проводимость БЛМ линейно зависит от его липофильности и не зависит от центрального атома.

На основании полученных результатов нами предложен следующий механизм взаимодействия исследуемых карбоксилатных комплексных частиц с БЛМ. На первом этапе происходит связывание комплексной частицы с БЛМ за счет адсорбции на поверхности бислой (об этом свидетельствует изменение поверхностного потенциала). На втором этапе комплексная частица встраивается в липидный матрикс мембраны за счет наличия липофильного лиганда (об этом свидетельствует изменение удельной проводимости БЛМ).

Таким образом, установлено, что проникающая способность комплексного иона не зависит от природы центрального атома. Комплексный ион лишь создает наиболее выгодную транспортную форму для заданных условий. Показано, что способность комплексной частицы взаимодействовать с БЛМ определяется липофильностью ли-

ганда и зависит от длины его углеводородного радикала. В результате проведенных исследований предложен наиболее вероятный механизм взаимодействия комплексных частиц с липидным матриксом мембраны.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто взаємодію карбоксилатних комплексів d^8 - та d^{10} -металів першого перехідного ряду з модельними клітинними мембранами. Визначено частки, що здатні проникати крізь ліпідний матрикс мембрани. Під час досліджень охарактеризовано роль центрального атома комплексної частки та ліганда при взаємодії з мембраною. Показано залежність між ліпофільністю досліджуваного комплексу та його здатністю проникати крізь ліпідний бішар. Запропоновано можливий механізм взаємодії комплексних частинок з модельною мембраною.

SUMMARY. The interaction the carboxylate complexes d^8 - and d^{10} -metals with model cellular membranes was considered. It was determined the particles that are capable to penetrate through membrane lipid matrix. The role of complex particle central atom and ligand in the interaction with the membrane was described in the investigations. The dependence between lipophilicity of studied complexes and its ability to penetrate across lipid bilayer was revealed. The possible interaction mechanism for complexes ions with model membrane was proposed.

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. -М.: Медицина, 1967.
2. Уильямс Д. Металлы жизни / Пер. под ред. М.Е. Вольпина. -Мир, 1975.
3. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. -Киев: Наук. думка, 1976.
4. Folch J., Lees M., Stanley G.H.S. // J.Biol. Chem. -1957. -226. -P. 497—509.
5. Mueller P., Rudin P., Tien M., Wescit W. Recent progress in surface science. -New-York; London, 1964. -P. 379—393.
6. Справочник химика. -Л.: Химия, 1965. -Т. 3.
7. Tien H.Ti. // J. Phys. Chem. -1984. -88. -P. 3172—3174.
8. Ксенжек О.С., Киливник К.Е. // Вопросы химии и хим. технологии. -2003. -№ 5. -С. 124—130.
9. Alderighi L., Gans P., Ienco A. et al. // Coord. Chem. Rev. -1999. -184. -P. 311—318.
10. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. -М.: Изд-во АН СССР, 1959.
11. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. -М.: Мир, 1979.
12. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. -М.: Химия, 1974.
13. Хмарская Л.А., Киливник К.Е., Штеменко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. -№ 4. -С. 41—45.

14. Киливник К.Є., Островська Х.В., Рибальченко Т.В. та ін. // Фізіол. журн. -2007. -Вип. 53, № 2. -С. 48—54.
15. Хмарская Л.А., Киливник К.Е., Ксенжеск О.С. // Биофизика. -2009. -54, № 2. -С. 242—248.
16. Омельченко А.М., Бовыкин Б.А., Школа О.И. и др. // Вестн. АМН СССР. -1990. -№ 8. -С. 27—29.

17. Cheng Andrew T.A., Howald Reed A. // Inorg. chem. -1968. -7, № 10. -Р. 2100—2105.
18. Aditya Sunanda // J. Inorg. and Nucl. Chem. -1967. -29, № 8. -Р. 1901—1906.
19. Хмарская Л.А., Штеменко А.В. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 1. -С. 19—23.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск

Поступила 27.11.2009

УДК 546.42'65'631

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ ШАРУВАТИХ СКАНДАТІВ $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ІЗ СИСТЕМ СУМІСНОЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ НІТРАТІВ

Визначено особливості багатостадійних механізмів утворення шаруватих скандатів SrLnScO_4 та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) із систем суміснозакристалізованих нітратів, які включають стадії утворення, твердофазної взаємодії або структурної перебудови проміжних кристалічних продуктів. Встановлено, що послідовність фазових перетворень при синтезі скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{La}—\text{Eu}$) визначається їх складом та особливостями будови (спосіб розподілу катіонів Sr^{2+} та Ln^{3+} , товщина перовскітоподібних блоків) їх структури.

ВСТУП. Сполуки та фази сімейства Руддлсдена–Поппера із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) є одним із найбільш перспективних класів оксидних матеріалів завдяки притаманному їм унікальному комплексу електрофізичних, каталітичних та оптичних властивостей [1—6].

Першим етапом розробки технології одержання оксидних матеріалів є експериментальне дослідження механізмів їх синтезу, зокрема встановлення стадійності та послідовності хімічних перетворень при термообробці шихти вихідних компонентів. Саме тому дослідження механізмів формування оксидних сполук мають не тільки наукове, а також і практичне значення.

Шаруваті скандати $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ (n — число шарів октаєдрів ScO_6 у перовскітоподібному блоці) належать до найменш вивчених представників сімейства Руддлсдена–Поппера. Детальному вивченню механізмів їх утворення присвячена лише одна робота [7], в якій досліджені процеси фазоутворення при синтезі лантанвмісних скандатів SrLaScO_4 та $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із систем суміснозакристалізованих нітратів (СЗН) та сумісносаджених гідроксидоксалатів (СОГО).

Мета даної роботи — дослідження послідо-

вності фазових перетворень при синтезі SrLnScO_4 та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) із систем СЗН та порівняльний аналіз механізмів утворення представників гомологічних рядів скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ із різнотовщинною ($n = 1$ і 2) ШПС.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Послідовність фазових перетворень при одержанні скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) визначали шляхом сумісної кристалізації (упарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів Sr , PЗЕ та Sc ($\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Sc} = 1:n:n$) з наступною термообробкою одержаної шихти СЗН на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів азоту. Отримані таким чином продукти запресовували в диски і піддавали послідовному ізотермічному (крок 100 К, $\tau = 2$ год) прожарюванню з перетиранням та перепресовкою зразків після кожної стадії термообробки. Як вихідні у роботі використані нітрати Sr , Nd , Eu та Sc марок х.ч. Рентгенографічне дослідження зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni -фільтр, швидкість зйомки 1 град/хв).

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі темпера-

Т а б л и ц я 1

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної (крок 100 К, $\tau = 2$ год) термообробки шихти СЗН із співвідношеннями $\text{Sr}:\text{Ln}:\text{Sc} = 1:1:1$ та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

T, K	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки, нм
$\text{Ln} = \text{Nd}$	
870	Перовскіт (ПС) ($a = 0.4058(9)$) + фаза на основі $\text{C-Nd}_2\text{O}_3$ ($a = 1.101(2)$) + SrCO_3^{**}
970	ПС ($a = 0.404(1)$) + фаза на основі $\text{C-Nd}_2\text{O}_3$ ($a = 1.1001(5)$) + SrCO_3^{**}
1070	ПС ($a = 0.4037(2)$) + фаза на основі $\text{C-Nd}_2\text{O}_3$ ($a = 1.1015(7)$) + SrCO_3^{**}
1170	ПС ($a = 0.4042(2)$) + домішки фази на основі $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ ($a = 0.3820(3)$, $c = 0.601(1)$) та SrCO_3^{**}
1270	$\text{SrNd}_{1-z}\text{ScO}_{4-1.5z}$ ($a = 0.5725(3)$, $c = 1.2282(8)$) + сліди фази на основі $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ ($a = 0.3822(2)$, $c = 0.5991(4)$)
1370	$\text{SrNd}_{1-z}\text{ScO}_{4-1.5z}$ ($a = 0.5724(5)$, $c = 1.228(1)$) + сліди фази на основі $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ ($a = 0.3829(3)$, $c = 0.5993(7)$)
1470	$\text{SrNd}_{1-z}\text{ScO}_{4-1.5z}$ ($a = 0.5738(3)$, $c = 1.2267(9)$) + сліди фази на основі $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ ($a = 0.3833(3)$, $c = 0.602(1)$)
1570	SrNdScO_4 ($a = 0.5742(3)$, $c = 1.2279(5)$)
$\text{Ln} = \text{Eu}$	
870	Фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.080(1)$) + SrCO_3^{**} + ПС ($a = 0.401(1)$)
970	Фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0797(5)$) + SrCO_3^{**} + ПС ($a = 0.400(1)$)
1070	Фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0794(6)$) + SrCO_3^{**} + ПС ($a = 0.401(1)$)
1170	Фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0792(4)$) + ПС ($a = 0.401(1)$) + SrCO_3^{**}
1270	ПС ($a = 0.400(1)$) + сліди фази на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.077(1)$)
1370	ПС ($a = 0.4031(1)$)
1470	SrEuScO_4 ($a = 0.5721(3)$, $c = 1.2292(6)$)
1570	SrEuScO_4 ($a = 0.5720(2)$, $c = 1.2290(4)$)

* Тут і в табл. 2 на першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту; ** карбонізований на повітрі SrO .

тур 870—1670 К зразків СЗН Sr , Ln ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Eu) і Sc наведені в табл. 1 і 2. Враховуючи дуже слабку ($a_p/b_p < 1.01$) орторомбічну деформацію ШПС $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ [5, 6, 8, 9], індексування відбиттів індивідуальних сполук SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Eu), а також відбиттів фаз на основі $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Eu) у багатофазних зразках, проведено нами у тетрагональній сингонії з $a_T = (a_p + b_p)/2$.

На підставі даних табл. 1 і 2, а також враховуючи співвідношення елементів у вихідній шихті та особливості заповнення кристалографічних позицій у структурах перовскіту та ШПС, визначено

послідовності утворення SrLnScO_4 та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Eu) із шихти СЗН, із співвідношенням $\text{Sr}:\text{Nd}:\text{Sc} = 1:1:1$ (схема 1), $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Sc} = 1:1:1$ (схема 2), $\text{Sr}:\text{Nd}:\text{Sc} = 1:2:2$ (схема 3), $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Sc} = 1:2:2$ (схема 4).

Одержані в цій роботі та в роботі [7] результати показали, що формування різновісних ШПС шаруватих скандатів ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd , Eu) із систем СЗН та СОГО відбувається лише за багато-стадійними механізмами, які включають стадії утворення, твердофазної взаємодії або структурної перебудови проміжних кристалічних продуктів.

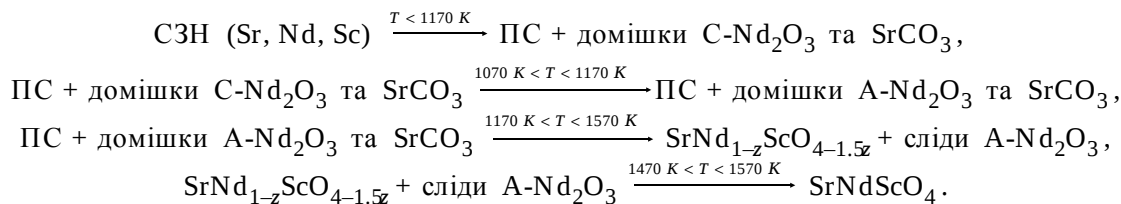


Схема 1.

Т а б л и ц я 2

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної (крок 100 К, $\tau = 2$ год) термообробки шихти СЗН із співвідношеннями $\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Sc} = 1:2:2$ та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

T, K	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки, нм
$\text{Ln} = \text{Nd}$	
870	Фаза на основі С-модифікації Nd_2O_3 ($a = 1.1036(9)$) + ПС ($a = 0.4006(8)$) + SrCO_3^{**}
970	Фаза на основі С-модифікації Nd_2O_3 ($a = 1.1022(3)$) + ПС ($a = 0.4016(8)$) + SrCO_3^{**}
1070	Фаза на основі С-модифікації Nd_2O_3 ($a = 1.1018(9)$) + ПС ($a = 0.4016(5)$) + SrCO_3^{**}
1170	Фаза на основі А-модифікації Nd_2O_3 ($a = 0.3821(1)$, $c = 0.5987(3)$) + ПС ($a = 0.4035(2)$) + фаза на основі $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($a = 0.5706(6)$, $c = 2.020(4)$)
1270	Фаза на основі $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($a = 0.5719(4)$, $c = 2.018(2)$) + ПС ($a = 0.4023(2)$) + фаза на основі А-модифікації Nd_2O_3 ($a = 0.3822(1)$, $c = 0.5985(3)$)
1370	Фаза на основі $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($a = 0.5721(5)$, $c = 2.013(2)$) + ПС ($a = 0.4029(4)$) + фаза на основі А-модифікації Nd_2O_3 ($a = 0.3817(4)$, $c = 0.599(2)$)
1470	Фаза на основі $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($a = 0.5732(2)$, $c = 2.019(1)$) + домішка ПС ($a = 0.404(2)$) + домішка фази на основі А-модифікації Nd_2O_3 ($a = 0.3831(2)$, $c = 0.5994(5)$)
1570	$\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($a = 0.5747(2)$, $b = 0.5721(2)$, $c = 2.0186(5)$)
$\text{Ln} = \text{Eu}$	
870	Фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0820(7)$) + SrCO_3^{**} + ПС ($a = 0.401(1)$)
970	Фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0817(8)$) + SrCO_3^{**} + ПС ($a = 0.401(1)$)
1070	Фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0797(6)$) + SrCO_3^{**} + ПС ($a = 0.401(1)$)
1170	Фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0807(9)$) + ПС ($a = 0.401(1)$) + SrCO_3^{**}
1270	ПС ($a = 0.401(1)$) + фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0822(9)$) + сліди фази на основі $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$
1370	ПС ($a = 0.4010(2)$) + фаза на основі $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($a = 0.5705(2)$, $c = 1.998(1)$) + фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.083(1)$)
1470	$\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($a = 0.5725(3)$, $b = 0.5721(3)$, $c = 1.999(2)$)
1570	$\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($a = 0.5724(3)$, $b = 0.5720(2)$, $c = 1.998(1)$)

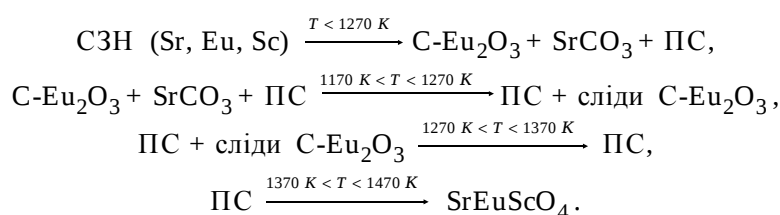


Схема 2.

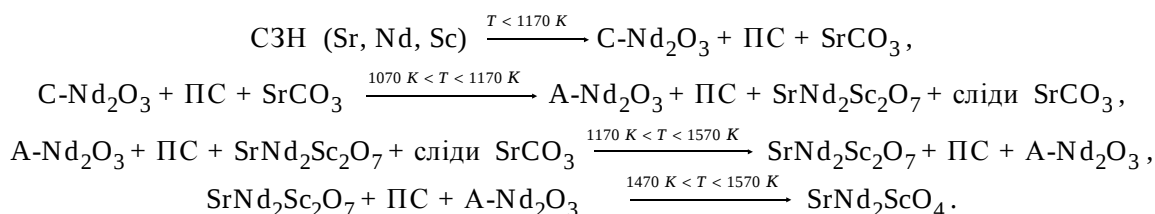


Схема 3.

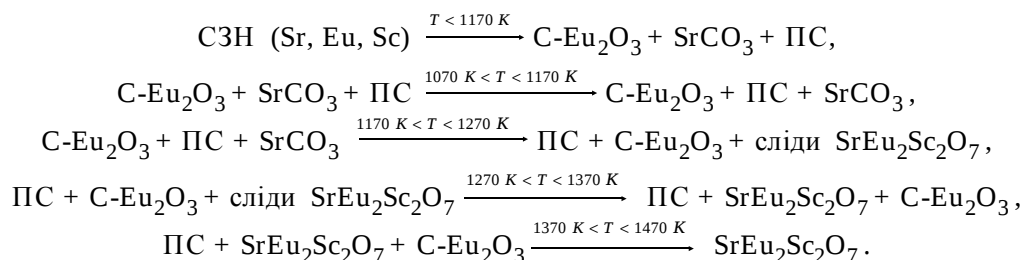


Схема 4.

При синтезі як одно-, так і двошарових скандатів ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$) якісний фазовий склад первинних кристалічних продуктів термообробки шихти СЗН не залежить від типу атома РЗЕ і складається із фази зі структурою кубічного перовскіту (кількісний вміст якої зростає із збільшенням температури термообробки) та непрореагованих Ln_2O_3 та SrO . Співставлення наперед заданого в шихті співвідношення Sr , Ln і Sc з якісним і кількісним складом первинних кристалічних продуктів термообробки дає підстави для висновку, що склад перовскітної фази відповідає загальній формулі $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-8}$. Відсутність на дифрактограмах цієї дефектної перовскітної фази надструктурних відбиттів свідчить про статистичний розподіл атомів Ln , Sr і вакансій у відповідних позиціях її кристалічної структури, а також вказує на відсутність впорядкування деформацій її кисневооктаедричного каркасу. Досить велика кількість дефектів по Шотткі викликає значну напруженість дефектної перовскітної структури фази складу $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-8}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$) і обумовлює її термічну нестійкість та, відповідно, високу реакційну здатність при $T > (1070\text{—}1170) \text{ K}$ (табл. 1, 2).

Утворення первинної фази не із ШПС, а зі структурою перовскіту при одержанні вже навіть найпростіших одношарових сполук SrLnScO_4 обумовлено, очевидно, труднощами безпосереднього формування при низьких температурах складної високоупорядкованої ШПС із систем СОГО та СЗН з початковим статистичним розподілом атомів металів.

Послідовність утворення одношарових SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$ [7], Nd, Eu) із шихти СЗН зі співвідношеннями $\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Sc} = 1:1:1$ має досить складний характер, при цьому характер фазових перетворень при підвищенні температури термообробки первинних кристалічних продуктів визначається типом атома РЗЕ і у випадку $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ відрізняється від такого при $\text{Ln} = \text{Eu}$. Так, термообробка первинних La - [7] та Nd -вмісних криста-

лічних продуктів приводить до впорядкування дефектів у структурі перовскітної фази $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-8}$ із розбивкою структури перовскіту на одношарові перовскітоподібні блоки, результатом чого є утворення фази $\text{SrLn}_{1-z}\text{ScO}_{4-1.5z}$ з одношаровою ШПС, яка містить незначне число вакансій (схема 1). Оціночне (за даними кількісного рентгенофазового аналізу) значення величини z у формулі цієї фази не перевищує 0.1. Відносно невелика кількість вакансій забезпечує досить широкий ($1170 \text{ K} < T < 1570 \text{ K}$) температурний інтервал існування одношарових $\text{SrLn}_{1-z}\text{ScO}_{4-1.5z}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Утворення бездефектних SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) відбувається в інтервалі температур $1470\text{—}1570 \text{ K}$ при твердофазній взаємодії $\text{SrLn}_{1-z}\text{ScO}_{4-1.5z}$ із слідовими кількостями непрореагованого Ln_2O_3 шляхом заповнення атомами РЗЕ та кисню відповідно катіонних та аніонних вакансій у дефектній одношаровій ШПС $\text{SrLn}_{1-z}\text{ScO}_{4-1.5z}$ (схема 1).

На відміну від La -, Nd -вмісних зразків, результатом термообробки первинних Eu -вмісних кристалічних продуктів при $1270 < T < 1370 \text{ K}$ є утворення фази не із ШПС, а фази зі структурою кубічного дефектного перовскіту (табл. 1). Однофазність зразків, вихідне співвідношення елементів та закономірності заповнення катіонних позицій у структурі ПС дають підстави для висновку про часткове входження атомів Європію у В-позицію структури ПС, в результаті чого склад цієї фази буде близький до формули $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$. Наявність аніонних дефектів обумовлює напруженість і термічну нестабільність дефектної перовскітної структури фази $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$. Внаслідок цього в інтервалі температур $1370 < T < 1470 \text{ K}$ відбувається впорядкування кисневих дефектів та атомів Європію із розбивкою тривимірної структури перовскіту $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$ на двовимірні одношарові перовскітоподібні блоки, які розділені один від одного міжблочними шарами з поліедрів $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{O}_9$. Результатом такої трансформації структури дефек-

тного перовскіту $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$ є утворення SrEuScO_4 із одношаровою ШПС.

Характер фазових перетворень первинних кристалічних продуктів при синтезі двошарових скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ також (як і у випадку одношарових SrLnScO_4) залежить від типу атома РЗЕ і для La-вмісних зразків [7] відрізняється від такого для Nd- та Eu-вмісних зразків.

Термообробка первинних La-вмісних кристалічних продуктів $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-8}$, La_2O_3 і SrO приводить спочатку до утворення еквімолярної суміші одношарового SrLaScO_4 і перовскіту LaScO_3 , а утворення двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ відбувається при $T > 1470$ К в результаті твердофазної взаємодії між SrLaScO_4 і LaScO_3 [7].

На відміну від La-вмісних зразків утворення двошарових $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) відбувається в результаті безпосередньої твердофазної взаємодії первинних кристалічних продуктів $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-8} + \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{SrO}$ без утворення проміжної одношарової сполуки SrLnScO_4 (табл. 2, схеми 3, 4). Ця взаємодія має ступінчатий характер: в першу чергу зв'язується SrO , а лише потім Ln_2O_3 . Слід відзначити набагато (на 300—400 К) меншу температуру початку утворення та значно ширший температурний інтервал між початком та завершенням утворення як $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($1070 < T < 1570$ К), так і $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($1170 < T < 1470$ К) (схеми 3, 4) у порівнянні з такими величинами для $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($1470 < T < 1570$ К) [7]. Причина цього полягає, очевидно, у різних способах формування двошарової ШПС цих скандатів.

Порівняльний аналіз наведених вище даних дозволив вирізнити наступні способи формування ШПС сполук $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$.

Одношарові SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Вхідження “надлишкових” оксидів SrO та Ln_2O_3 у структуру дефектного перовскіту шляхом їх твердофазної дифузійної взаємодії з $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-8}$, в результаті чого відбувається поділ тривимірної структури перовскіту на двовимірні блоки товщиною в один шар з'єднаних вершинами октаєдрів ScO_6 , між якими розташований міжблочний шар полієдрів $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9$.

Одношаровий SrEuScO_4 . Перебудова структури сформованого при низьких температурах однофазного дефектного перовскіту $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$ в одношарову ШПС шляхом упорядкування катіонів та кисневих дефектів.

Двошаровий $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. Формування на початковому етапі більш простої одношарової ШПС

SrLaScO_4 та наступне “дорощування” другого шару октаєдрів ScO_6 в одношаровій ШПС SrLaScO_4 перовскітом LaScO_3 з утворенням двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Двошарові $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$). Вхідження “надлишкового” оксиду Ln_2O_3 у структуру дефектного перовскіту шляхом його твердофазної дифузійної взаємодії з $(\text{Ln}_x\text{A}_y)\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3-8}$ із поділом тривимірної структури перовскіту на двовимірні блоки товщиною в два шари з'єднаних вершинами октаєдрів $\text{B}^{\text{III}}\text{O}_6$, між якими розташований міжблочний шар полієдрів LnO_9 .

Слід відзначити, що з наведених вище способів формування ШПС сполук $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ досі був відомий лише третій спосіб, за яким відбувається формування двошарової ШПС алюмінатів $\text{SrLn}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}—\text{Sm}$) та феритів $\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ [10, 11]. Решту способів формування ШПС сполук типу $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ встановлено вперше.

Зафіксована нами відмінність у механізмах синтезу La-, Nd-вмісних та Eu-вмісних одношарових скандатів SrLnScO_4 обумовлена, очевидно, поступовим зменшенням розмірів атомів у ряду РЗЕ. Відповідно, зменшення різниці у розмірах атомів РЗЕ та скандію (яке у випадку $\text{Ln} = \text{Eu}$ складає 22 %) створює можливість часткового входження атомів європію у кисневооктаєдричні позиції Sc-вмісного перовскіту з утворенням фази $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$.

Досить цікаві кореляції, які спостерігаються при співставленні особливостей будови сполук $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з механізмами їх формування, свідчать про вплив будови їх ШПС на механізм формування цих сполук. Зокрема, однією з основних причин відмінностей у механізмах формування двошарової ШПС сполук $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ може бути різний характер розподілу різнотипних катіонів Sr^{2+} та Ln^{3+} по двох можливих позиціях для катіонів типу А в двошаровій ШПС $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Так, спосіб розподілу катіонів Sr^{2+} та La^{3+} між внутрішньоблочними кубооктаєдрами AO_{12} та міжблочними поліедрами AO_9 у двошаровій ШПС скандату $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ є найбільш статистичним серед скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [8] і досить близький до повністю статистичного розподілу катіонів Sr^{2+} та La^{3+} у міжблочних поліедрах AO_9 одношарової ШПС SrLaScO_4 [5, 6]. Подібність способів розподілу катіонів Sr^{2+} та La^{3+} по А-позиціям ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і SrLaScO_4 не буде створювати утруднень утворенню двошарової ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із одношарової ШПС SrLaScO_4 за

таким рівнянням:



В той же час спосіб розподілу катіонів Sr^{2+} та Ln^{3+} між внутрішньоблочними кубооктаедрами AO_{12} та міжблочними поліедами AO_9 в ШПС решти двошарових скандатів (майже впорядкований для $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і повністю впорядкований для $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [8]) суттєво відрізняється від статистичного розподілу цих катіонів в одношаровій ШПС сполук SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La—Eu}$) [5, 6, 9]. Очевидно, необхідність суттєвого перерозподілу (впорядкування) катіонів Sr^{2+} та Ln^{3+} при утворенні двошарової ШПС скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$) із одношарової ШПС SrLnScO_4 перешкоджає реалізації такого шляху синтезу $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$) і є причиною відмінності механізму їх формування від механізму формування $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

ВИСНОВКИ. Таким чином, аналіз одержаних у цій роботі та раніше відомих даних вперше дозволив визначити основні типи фазових перетворень при синтезі одно- і двошарових скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ із систем суміснозакристалізованих нітратів. Встановлено, що характер фазових перетворень вихідної шихти СЗН (утворення, твердофазна взаємодія або структурна перебудова проміжних кристалічних продуктів) при синтезі скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ визначається їх складом та особливостями будови (спосіб розподілу катіонів Sr^{2+} та Ln^{3+} , товщина перовскітоподібних блоків) їх ШПС.

РЕЗЮМЕ. Определены особенности многостадийных механизмов образования слоистых скандатов SrLnScO_4 и $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$) из систем совместнoзакристаллизованных нитратов, включающих стадии образования, твердофазного взаимодействия или структурной перестройки промежуточных кристаллических продуктов. Установлено, что последовательность фазо-

вых превращений при синтезе скандатов $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{La—Eu}$) определяется их составом и особенностями строения (способ распределения катионов Sr^{2+} и Ln^{3+} , толщина перовскитоподобных блоков) их структуры.

SUMMARY. The peculiarities of multi-stage mechanism formation of layered scandates SrLnScO_4 and $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$) from the systems of co-crystallized nitrates, including stages of formation, solid-phase interaction or structural reorganization of intermediate crystalline product, have been determined. It has been established, that sequences of phase transformations at synthesis of scandates $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{La—Eu}$) are determined by their composition and by the peculiarities of construction (a way of distribution of Sr^{2+} and Ln^{3+} cations, thickness of perovskite-like blocks) of their structures.

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -P. 1455—1471.
3. Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramic oxides. -New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998.
4. Kim I.-S., Nakamura T., Itoh M. // J. Ceram. Soc. Japan. International ed. -1993. -101, № 7. -P. 779—782.
5. Kim I.-S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. // Mater. Res. Bull. - 1992. -27, № 10. -P. 1193—1203.
6. Patel R., Simon C., Weller T. // J. Sol. St. Chem. -2007. -180, № 1. -P. 349—359.
7. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумак В.В. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 9. -С. 34—39.
8. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Доп. НАН України. -2009. -№ 3. -С. 155—161.
9. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2009. -№ 4. -С. 158—163.
10. Зверева И.А. Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.01. - Санкт-Петербург, 2005.
11. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. -2007. -77, № 6. -С. 887—889.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПЛІВОК СИСТЕМИ $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Показано можливість золь-гель синтезу плівок твердого розчину $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ з використанням нейоненої поверхнево-активної речовини та вивчено їх електрофізичні властивості. Встановлено, що одержані плівки характеризуються високими значеннями електрофізичних характеристик, зокрема величиною магніторезистивного ефекту $MR \geq 8\%$.

ВСТУП. Заміщені манганіти лантану $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} - \text{La, Nd, Pr}$; $\text{M} - \text{Ba, Sr, Ca}$) вже декілька десятиліть привертають увагу дослідників. Інтерес до цих матеріалів перш за все викликаний наявністю в них ефекту колосального магнітоопору [1–3]. Завдяки даному ефекту ці матеріали свого часу розглядалися як перспективні для розробки нового покоління магнітних сенсорів та пристроїв магнітного запису [4, 5]. В останні роки вони також знаходять широке застосування у медицині, при гіпертермії пухлин [6], в електроніці при створенні матеріалів з від'ємним показником заломлення [7, 8], сегнетомагнітних матеріалів [9, 10] та в інших галузях [11]. Ефект колосального магнітоопору в манганітах обумовлений існуванням в них просторово неоднорідного магнітного упорядкування, яке приводить до перколяційного переходу метал—напівпровідник, що підтверджується даними електричних та магнітних досліджень [12].

Електричні та магнітні властивості заміщених манганітів на основі $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} - \text{La, Nd, Pr}$; $\text{M} - \text{Ba, Sr, Ca}$) досить чутливі як до кількості та типу легуючого елементу, так і до особливостей технології їх приготування [13, 14]. Незважаючи на ряд недоліків (відносно висока температура синтезу, неможливість забезпечення хімічної однофазності на молекулярному рівні) метод твердофазних реакцій часто використовується при одержанні об'ємних зразків. Пояснюється це, зокрема, тим, що він дозволяє витримувати стехіометричне співвідношення компонентів у зразках. Також застосовують хімічний метод осадження з розчинів, перевагами якого є високий ступінь гомогенності матеріалів та можливість одержувати частки з розмірами зерен порядку десятків нанометрів. Значний інтерес викликає синтез манганітів лантану золь-гель методом [15]. Зумовлено це тим, що він дозволяє одержувати не тільки наночастки, але й плівки, а також забезпечує високий

ступінь гомогенності. При цьому процеси одержання зразків відбуваються при відносно низьких температурах.

Тому метою роботи було дослідження особливостей золь-гель методу синтезу плівок складу $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ та вивчення їх структурних і електрофізичних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Плівки одержували золь-гель методом з використанням колоїдних гелів. Для дотримання стехіометрії при синтезі плівок даних систем нами було запропоновано використовувати синтезовані нанорозмірні частки, які отримували за методикою, описаною в роботі [16]. Потім наночастки розчиняли при нагріванні в розбавленому 25 %-му розчині азотної кислоти з додаванням лимонної кислоти як комплексоутворювача. До розчину додавали 50 %-й надлишок лимонної кислоти та етиленгліколю в перерахунку на кількість молей розчиненої сполуки. Розчин витримували від 2 до 4 год при температурі 80 °С, охолоджували та додавали до нього поверхнево-активну речовину Triton X100 у кількості, необхідній для одержання 10 %-го розчину, та гомогенізували розчин впродовж 1 год.

Отриманий розчин наносили на підкладку за допомогою приладу Spin coater SCI-20 у декілька шарів, з проміжною сушкою кожного шару при 120 °С. Синтезовані плівки піддавали термообробці при різних температурах (200—1000 °С) на повітрі протягом 1 год.

Фазовий склад, параметри кристалічної ґратки й фактори переважної орієнтації зерен плівок та підкладок визначали методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-4 (CuK_α -випромінювання). Мікроструктуру поверхні плівок вивчали за допомогою електронного скануючого мікроскопу Superprobe 733 (JEOL, Японія). Електроопір плівок вимірювали чотиризондовим методом в інтервалі температур від –194 до 100 °С. Срібні

контакти наносили методом магнетронного напылення. Магнітоопір вимірювали в магнітних полях до 1200 кА/м та розраховували, використовуючи співвідношення $MR = (\rho_H - \rho_0)/\rho_H \cdot 100\%$, де ρ_0 — опір у нульовому магнітному полі, ρ_H — у магнітному полі напруженістю H .

Відомо, що поверхня підкладок ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), які застосовували для нанесення плівок, має гідрофобну природу, яка створюється під час обробки підкладок у кислотному розчині. Потрібно також зазначити, що, згідно з літературними даними, отримані полімерні гелі мають високу величину кута змочування, що приводить до збільшення поверхневого натягу розчинів [17] та згортання розчину гелю і, як наслідок, запобігає його рівномірному розподіленню. Для вирішення цих проблем було запропоновано використовувати поверхнево-активну речовину, яка, з одного боку, дозволить зменшити кут змочування розчинів і, відповідно, зменшити поверхневий натяг розчинів, а, з іншого боку, підвищить взаємодію розчину з підкладкою за рахунок гідрофобної взаємодії ПАР та підкладки. Крім того, використання ПАР дозволить зв'язати органічні молекули за рахунок асоціації [18].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Було встановлено, що під час одержання плівок відбувалось утворення полімерного комплексу, який взаємодіє з міцелярним розчином, та асоціації органічного субстрату з міцелями, що узгоджується з літературними даними [19].

Товщина плівок не пропорційно залежить від кількості шарів нанесеного гелю, що пов'язано зі швидкістю нанесення та в'язкістю гелю [20]. Тому нами були проведені додаткові дослідження, які показали, що ефективним є нанесення 3 шарів при швидкості 3600 об/хв. Як показали електронно-мікроскопічні дослідження, плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ були однорідними і мали товщину 250–500 нм, у залежності від кількості нанесених шарів (рис. 1).

Проведено рентгенівські дослідження плівок методом ковзаючого відбиття (без віднімання вкладу підкладки) при різних температурах термообробки (рис. 2). Встановлено, що кристалічна плівка починає утворюватись після термообробки вже при 600 °С, однак на рентгенограмі спостерігається велика кількість піків підкладки, що зникають при підвищенні температури термообробки. Цей факт можна пояснити слабкою кристалічністю плівок після термообробки при 600 °С, що приводить до більш глибокого проникнення рент-

генівських променів. Підвищення температури термообробки викликає кристалізацію плівки, про що може свідчити збільшення інтенсивності піків на рентгенограмі.

Детальний рентгеноструктурний аналіз дозволить розрахувати параметри елементарної комірки плівки. Було показано, що одержана плівка характеризується ромбодричною структурою та має часткову переважну просторову орієнтацію в напрямку [001], яка приводить до посилення рефлексів від кристалографічної площини (104) і близьких до неї.

У таблиці наведені кристалографічні параметри плівки, які були обчислені за методом Рітвельда. Складність розрахунку полягала у великій кількості інтенсивних піків підкладки на рентгенограмі, тому для одержання коректних даних одночасно проводили уточнення параметрів підклад-

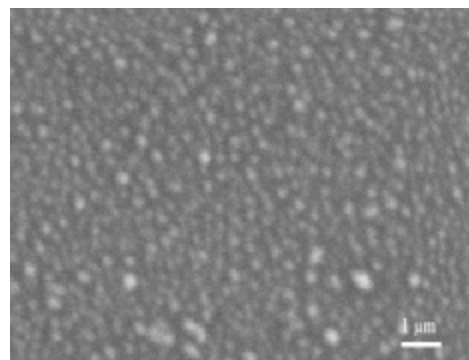


Рис. 1. Мікрофотографія поверхні плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на підкладці $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, отриманої золь-гель методом з використанням ПАР.

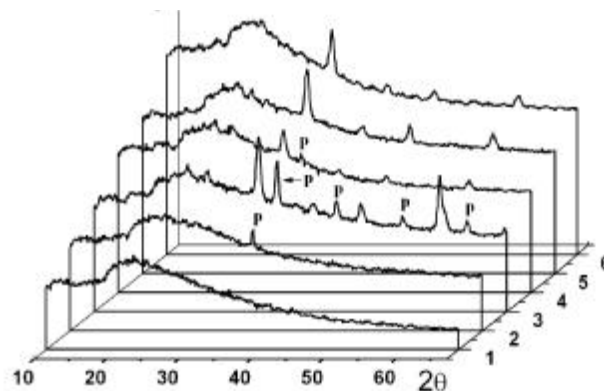


Рис. 2. Рентгенограми плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, одержаних золь-гель методом з використанням ПАР на підкладці $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при різних температурах термообробки: 1 — 200; 2 — 500; 3 — 600; 4 — 700; 5 — 900; 6 — 1100 °С; p — піки підкладки.

Параметри елементарної комірки* об'ємного зразка та плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесеної золь-гель методом

Склад	a	c	$V, \text{\AA}^3$	$G [h,k,l]$
	$\text{\AA}$			
Підкладка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.754(1)	12.982(1)	254.1 (1)	1.61 [001]
Об’ємний зразок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$	5.502(4)	13.349(6)	350.05(4)	0
Плівка $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$	5.523(1)	13.371(3)	353.26(1)	0.83 [001]

* $Z = 6$ (кількість формульних одиниць в елементарній комірниці), пр.гр. $R\bar{3}c$.

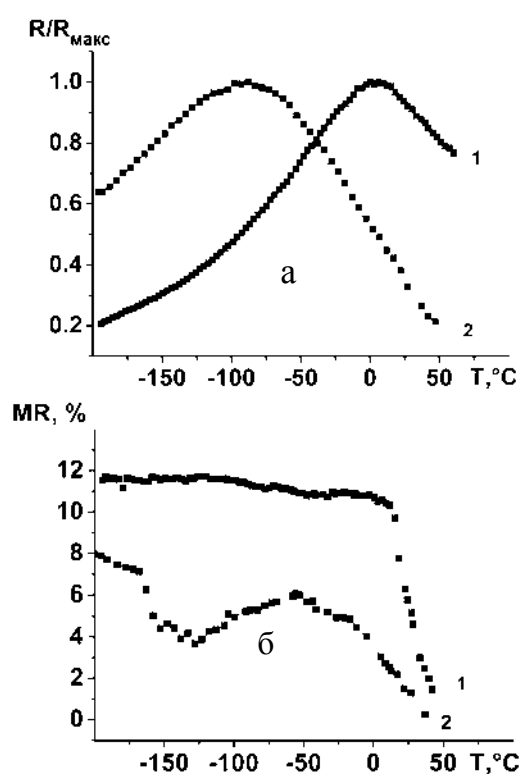


Рис. 3. Температурна залежність нормованого електричного опору ($R/R_{\text{макс}}$) (а), магнітоопору (MR) (б) об'ємного матеріалу (1) та плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесеної золь-гель методом на підкладку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2).

ки. Як видно з наведеної таблиці, кристалографічні параметри підкладки та її переважна простаорова орієнтація впливають на параметри плівки.

На рис. 3 показані температурні залежності питомого опору об'ємного зразка, одержаного з нанорозмірних часток та плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесеної на підкладку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ за допомогою золь-гель методу. Як видно, максимум залежності пито-

мого опору плівки від температури, який пояснюється наявністю фазового переходу з феромагнітного металічного в парамагнітний діелектричний стан, спостерігається при більш низьких температурах у порівнянні з об'ємним матеріалом. Даний ефект може бути зумовлений кількома факторами, зокрема, хімічним складом плівки та її структурними параметрами [21]. Як показали попередні

дослідження, отримана плівка є однофазною, а її хімічний склад близький до складу об'ємного керамічного зразка. В той же час, як видно з наведеної таблиці, кристалографічні параметри плівки є дещо відмінними від параметрів керамічного зразка та мають часткову переважну орієнтацію, що пов'язано з безпосереднім впливом кристалографічних параметрів підкладки під час кристалізації плівки. Крім того, на питомий опір плівок впливають форма часток, структурна та магнітна розупорядкованість [22].

Як показали результати електрофізичних досліджень плівки (рис. 3), залежність магнітоопору від температури подібна залежності, характерній для полікристалічних зразків з вираженою структурною розупорядкованістю, про що свідчить поява додаткового внеску в магніторезистивний ефект у низькотемпературній області.

ВИСНОВКИ. Таким чином, у роботі встановлено, що при золь-гель одержанні плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на підкладці з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не відбувається утворення рівномірних плівок. Показано, що це пов'язано з впливом гідрофобної природи підкладок та з величиною поверхневого натягу гелів, що вдалося змінити за рахунок додавання до них розчину поверхнево-активної речовини. Досліджено структурні та електрофізичні властивості плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, отриманої золь-гель методом з використанням поверхнево-активної речовини. Показано, що кристалографічні параметри та переважна орієнтація елементарної комірки підкладки впливають на властивості плівки. Одержані плівки мають високі значення електрофізичних характеристик, зокрема величину магніторезистивного ефекту $MR \geq 8 \%$.

РЕЗЮМЕ. Показана можливість золь-гель синтезу плінок твердого розчину $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ с при-

менением неионогенного поверхностно-активного вещества и изучены их электрофизические свойства. Показано, что полученные пленки характеризуются высокими значениями электрофизических характеристик, в частности величиной магнеторезистивного эффекта $MR \geq 8\%$.

SUMMARY. The possibility of sol-gel synthesis of films of $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ solid solutions using nonionic surfactant has been showed and their electrical properties. It has been shown that the films obtained are characterized by a high values of electrical characteristics, in particular the magnitude of the magnetoresistive effect was $MR \geq 8\%$.

1. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Y., Voronin V.I. // J. Solid State Chem. -1997. -**134**. -P. 38—44.
2. Kamata H., Yonemura Y., Mizusaki J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. -1995. -**56**. -P. 943—950.
3. Tokura Y., Urushibara A., Aarimoto Y. et al. // J. Phys. Chem. Soc. Jpn. -1994. -**63**, № 11. -P. 3931—3935.
4. Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. // Физика низких температур. -2000. -**26**, № 3. -С. 171—193.
5. Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. -1996. -**166**, № 8. -С. 833—858.
6. Masashige Shinkai Akira Ito // Adv. Biochem Engin/Biotechnol. -2004. -**91**. -P. 191—220.
7. Grigorenko A.N., Geim A.K., Gleeson H.F. et al. // Nature. -2005. -**438**. -P. 335
8. Khodzitsky M.K., Kalmykova T.V., Tarapov S.I. et al. // Appl. Phys. Lett. -2009. -**95**. -P. 082903.
9. Nan Ce-Wen, Bichurin M.I., Dong S. et al. // J. Appl. Phys. -2008. -**103**. -P. 031101—031136.

10. Солопан С.О., В'юнов О.І., Коваленко Л.Л., Білоус А.Г. // Укр. хим. журн. -2006. -**70**, № 1. -С. 28—31.
11. Ye J.W., Kim Y.B., Millis A.J. et al. // Phys. Rev. Lett. -1999. -**83**. -P. 3737—3740.
12. Губкин М.К., Перекалина Т.М. // Письма в ЖЭТФ. -1994. -**10**. -С. 727—730.
13. Haghiri-Gosnet A-M., Renard J-P. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2003. -**36**, № 8. -P. R127—R150.
14. Mitchell J.F., Argurion D.N., Potter C.D. et al. // Phys. Rev. B. -1996. -**54**, № 9. -P. 6172—6183.
15. Annika Pohl. PhD thes. ... cand. tech. sciences. -Uppsala, Sweden, 2004.
16. Солопан С.А., Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л. // Журн. неорг. химии. -2008. -**53**, № 2. -С. 197—203.
17. Brinker C.J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / Ed. C.J. Brinker, G.W. Scherer. -San Diego, California: Academ. Press, A Division of Harcourt Brace & Company, 1990.
18. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Под ред. К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. -М.: Бином, 2007.
19. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
20. Tharwat F. Tadros Applied Surfactants Principles and Applications. -New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
21. Chen Ch.-C., de Lozanne A. // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**, № 26. -P. 3950—3952.
22. Gross R., Alff L., Buchner B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. -2000. -**211**, № 1—3. -P. 150—159.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 04.12.2009

УДК 532.783 : 541.48

И.И. Токменко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{Zn,Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$

Методами дифференциального термического анализа и поляризационной микроскопии исследованы фазовые равновесия и определен концентрационно-температурный интервал существования жидких кристаллов и стекол, а также исследованы электронные спектры поглощения жидкокристаллических расплавов и стекол в бинарной системе $\text{Zn,Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$.

ВВЕДЕНИЕ. Алканоаты металлов являются представителями ионных металломезогенов, которые обладают ценными оптическими, нелинейно-оптическими и электрофизическими свойствами [1]. Анизотропные алканоатные стекла, пред-

ставляющие собой замороженную жидкокристаллическую фазу, имеют особый интерес для создания современных оптических материалов, сред для генерации/модулирования лазерного излучения и голографической записи информации [2].

© И.И. Токменко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук, 2010

Проблему создания низкоплавкой стеклующейся мезоморфной металл-алканоатной композиции можно решать, создавая многокомпонентные системы, а также синтезируя низкоплавкие стеклообразующие мезогенные алканоаты металлов. Известно, что среди алканоатов металлов наиболее низкими температурами плавления и способностью к переохлаждению и стеклованию обладают алканоаты некоторых двухвалентных металлов, таких как свинец, кадмий, а также переходных 3d-металлов [3, 4]. Исследования особенностей строения и свойств этих соединений в разных агрегатных средах (расплав, мезофаза, стекло) представляют несомненный интерес для развития наук о стеклах и жидких кристаллах, а также для материаловедения.

Ион Co^{2+} использовался ранее рядом авторов в качестве зонда-допанта для определения структуры солевых расплавов и/или стекол в таких системах, как бораты [5–7], карбоксилаты [8, 9, 13, 14], сульфаты [10], нитраты [8] и хлориды [11]. В этих работах по спектрам поглощения иона Co^{2+} были получены данные о координационном состоянии ионов кобальта в стеклах и расплавах с разными кислотно-основными свойствами. Было показано, что преобладание октаэдрической или тетраэдрической формы координации Co^{2+} зависит как от температуры, так и от природы лигандов в окружении ионов кобальта [5, 6]. Например, в кислой среде, такой как натрий-боратное стекло с низким содержанием ионов натрия, ионы Co^{2+} координированы октаэдрически и стекло окрашено в розовый цвет, а в стекле с высоким содержанием ионов натрия и выраженными основными свойствами ионы Co^{2+} координированы преимущественно тетраэдрически, что приводит к синей окраске стекла [7, 12].

Известны исследования оптических свойств в системе $\text{Li}_2\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})$ [15]. В жидкокристаллических расплавах этой системы ионы $\text{Co}(\text{II})$ существуют преимущественно в двух координационных формах — октаэдрической и тетраэдрической, причем добавление каприлата лития к каприлату кобальта приводит к увеличению степени ионности расплава и значительному росту количества “свободных” лигандов, что благоприятствует образованию в расплаве тетраэдрических комплексов ионов $\text{Co}(\text{II})$ и обеспечивает рост оптической плотности расплавов и стекол.

В настоящей работе изучены концентрационно-температурные интервалы существования жи-

дких кристаллов и стекол в бинарной системе каприлата кобальта с каприлатом цинка. Кроме того, исследованы электронные спектры поглощения катиона $\text{Co}(\text{II})$ в мезофазах и стеклах этой бинарной системы в зависимости от температуры и концентрации компонентов для получения информации о взаимном расположении ионов в каприлатных мезофазах и стеклах и о координации ионов $\text{Co}(\text{II})$ в поле каприлатных лигандов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Каприлаты металлов $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{M}$ получали метатезисом при добавлении насыщенных водных растворов нитрата двухвалентного металла к раствору каприлата калия в метаноле (Fluka, puriss grade). Полученный каприлат кобальта неоднократно промывали горячей водой. Каприлат цинка несколько раз перекристаллизовывали из горячего толуола. Соли сушили в вакуумном нагревательном шкафу при 50 °С в течение суток. Данные ИК-спектров синтезированных солей свидетельствовали об отсутствии в них воды, карбоновой кислоты и нитратных солей. Взвешенные в нужном мольном соотношении компоненты тщательно механически перемешивали и сплавляли в атмосфере аргона для предотвращения возможного разложения образцов. Все образцы плавятся при температурах ниже 140 °С. Хранение образцов проводили в атмосфере аргона, чтобы не произошло гидратации.

Температуры фазовых равновесий в бинарных системах изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА. Использовали дериватограф Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой, стандартное вещество Al_2O_3 . Скорость нагрева во всех экспериментах 2,5 град/мин.

Поляризационный микроскоп Ампливал с нагревательным столиком применяли для идентификации возможной мезофазы, а также для оценки температур фазовых равновесий кристалл—мезофаза ($T_{\text{пл}}$) и мезофаза—изотропная жидкость ($T_{\text{пр}}$).

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 в диапазоне 400–800 нм. Для исследований, которые проводились на стеклах, использовали кварцевые кюветы с толщиной 10 мкм. Для возможности изучения поведения образцов в разных агрегатных средах (расплав, мезофаза, стекло) в спектрофотометр была смонтирована печка с температурным диапазоном 70–180 °С.

Каприлат кобальта $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co}$ плавится

при 95 °С в мезофазу, представляющую собой двухлучепреломляющую жидкость с плохо выраженной микроскопической текстурой, видимо, из-за сильной тенденции к гомеотропной ориентации жидкокристаллических доменов, которая просветляется при 164 °С, что согласуется с литературными данными [16]. При охлаждении мезофаза стеклется. Изотропный расплав обнаруживает признаки разложения вблизи 200 °С. Каприлат цинка $(C_7H_{15}COO)_2Zn$ не образует жидкокристаллическую фазу. Он плавится при 140 °С с переходом в вязкую изотропную жидкость, что согласуется с литературными данными [17].

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма изученной бинарной системы $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co + (100-x)(C_7H_{15}COO)_2Zn\}$. Как видно, в системе образуется граничный жидкокристаллический раствор, идентифицированный как смектик А, по эвтектической реакции между каприлатом кобальта и каприлатом цинка, существующей в концентрационном диапазоне $50 < x \leq 100$ % мол. Эвтектическая точка наблюдается при 90 °С, $x=90$ % мол. Кривая температур просветления мезофазы пересекает кривую плавкости при 118 °С, $x=53$ % мол. В этой инвариантной точке (метатектической) твердая фаза сосуществует с двумя жидкими — изотропной и мезоморфной. При охлаждении в системе образуются изотропные стекла в

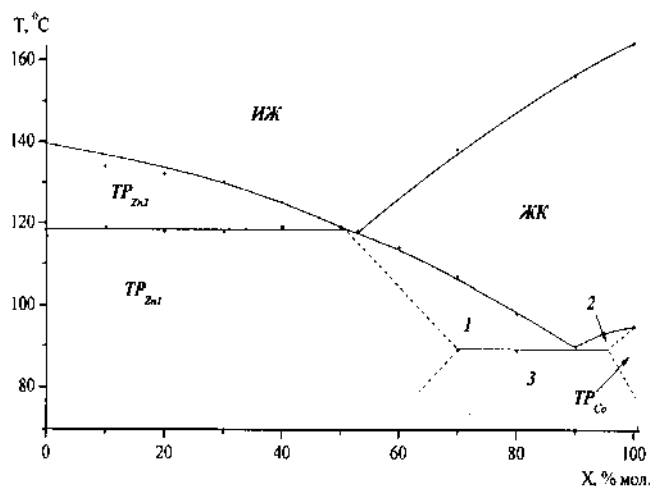


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co + (100-x)(C_7H_{15}COO)_2Zn\}$. ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора. 1 — ЖК+ TP_{Zn1} ; 2 — ЖК+ TP_{Co} ; 3 — $TP_{Zn1}+TP_{Co}$ — двухфазные области, где TP_{Zn} , TP_{Co} — твердая фаза каприлата цинка и кобальта соответственно.

диапазоне $20 < x \leq 100$.

Для установления координационного состояния ионов $Co(II)$, находящихся в окружении каприлатных лигандов в жидкокристаллических расплавах и стеклах бинарной системы каприлатов кобальта и цинка, изучены электронные спектры поглощения.

Для образцов бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом цинка $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co + (100-x)(C_7H_{15}COO)_2Zn\}$ наблюдается изменение окраски получаемых стекол от скорости охлаждения. Так, при быстром охлаждении расплава (≈ 20 °С/мин) получается стекло, окрашенное в розовый цвет, а при медленном охлаждении (≈ 2 °С/мин) образуются стекла фиолетового цвета. Причем в случае стекол с фиолетовой окраской с увеличением концентрации каприлата цинка и, соответственно, с уменьшением концентрации каприлата кобальта интенсивность цвета возрастает. В случае же стекол, полученных при быстром охлаждении, розовая окраска становится более интенсивной с увеличением содержания каприлата кобальта. Причем для стекол, окрашенных в розовый цвет, наблюдается изменение цвета со временем, через 4 сут они становятся фиолетовыми.

Для всех образцов наблюдалось изменение окраски образцов с изменением температуры. При температурах выше 120 °С цвет полученной мезофазы или изотропной жидкости (в зависимости от состава) всегда синий. Однако при охлаждении до комнатной температуры образцы обнаруживали систематическое изменение окраски (от синей к розовой или фиолетовой). Во всех случаях изменения цвета, вызванные содержанием Co^{2+} в матрицах, были обратимыми. Окраска изменяется как при нагревании (переходе из стеклообразного состояния в мезофазу или изотропную жидкость), так и при охлаждении (переходе из изотропной жидкости или мезофазы в стекло).

Спектр электронного поглощения ионов $Co(II)$ в каприлате кобальта представляет собой широкую полосу в области 480—630 нм с максимумом при 562.7 нм и характеризуется наличием выраженного плеча при 535.7 нм [15]. Изменение температуры практически не меняет форму и положение полосы поглощения. Как известно [18], в указанном диапазоне длин волн находится полоса поглощения с мультиплетной структурой, соответствующая переходу ${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$ в октаэдрическом или псевдооктаэдрическом комплексе $Co(II)$, а также наблюдаются полосы для $d-d$ -переходов и

в тетраэдрически, и в додекаэдрически координированном ионе Co(II) . В жидкокристаллическом расплаве или стекле с высокой концентрацией ионов кобальта можно предположить сосуществование нескольких координационных форм ионов Co(II) , что и приводит к широкой полосе поглощения с неразрешенной структурой. Однако, поскольку расплав каприлата кобальта характеризуется невысокой степенью ионности и, соответственно, низкой активностью алканоатных лигандов, то преобладающей формой координации ионов Co(II) должна быть октаэдрическая [19], хотя присутствие других координационных форм не исключено [15].

В присутствии в каприлатной системе катионов цинка электронный спектр поглощения ионов Co(II) обнаруживает заметную зависимость от температуры в отличие от данных, полученных для индивидуального каприлата кобальта. Для бинарной системы (при медленном охлаждении) положения максимумов поглощения при повышении температуры (от 70 до 170 °C) слабо сдвигаются в длинноволновую область ($\approx 2\text{--}3\text{ нм}$). В образцах бинарной системы при быстром охлаждении вообще не наблюдается сдвига максимума поглощения при изменении температуры.

На рис. 2 приведены электронные спектры поглощения ионов Co(II) для образцов системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}\}$ эквимольного состава, снятые в режиме охлаждения жидкокристаллического или изотропного расплавов, которые переохлаждаются с образованием устойчивых изотропных стекол. Для образцов бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом цинка при медленном охлаждении образцов ($\approx 2\text{ }^\circ\text{C/мин}$) (рис. 2, а) с ростом температуры происходит снижение интенсивности поглощения. Уменьшение интенсивностей полос поглощения с увеличением температуры ($\Delta D/\Delta T < 0$) может быть вызвано следующими причинами: существование в расплаве координационных частиц переходных металлов нецентросимметричного строения, термическое разбавление расплава (понижение плотности расплава и, как следствие, уменьшение концентрации хромофора), термическое и окислительно-восстановительное изменение концентрации хромофора [18]. В нашем случае наблюдаемый характер зависимости ($\Delta D/\Delta T < 0$) является в основном следствием нецентросимметричности окружения кобальта и свидетельствует о том, что в каприлатных расплавах данных образцов преобладают тетраэдрические комплексы ионов

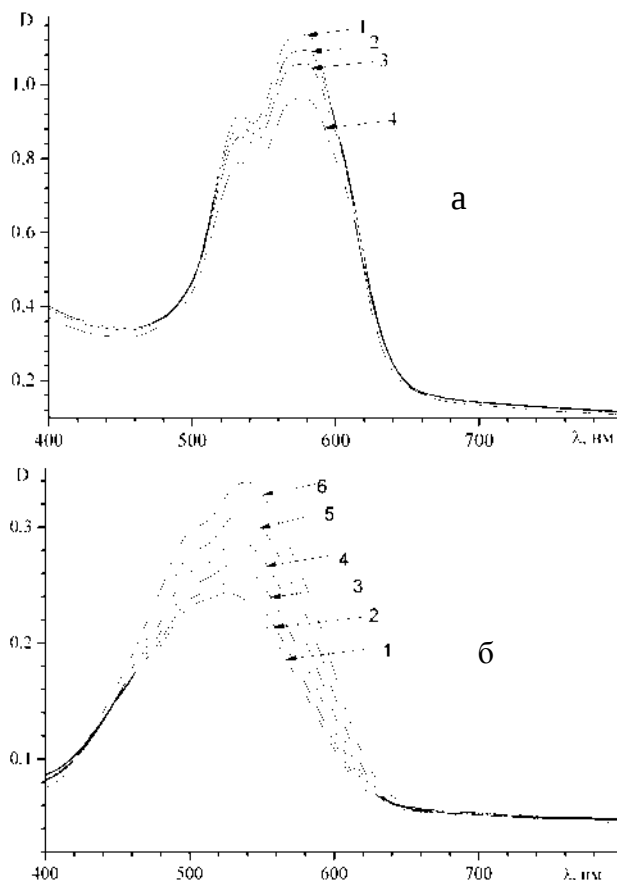


Рис. 2. Электронные спектры поглощения ионов Co(II) в расплавах системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}\}$ эквимольных составов при разных температурах и скоростях охлаждения: а — при медленном охлаждении: 1 – 70, 2 – 110, 3 – 150, 4 – 170 °C; б — при быстром охлаждении: 1 – 70, 2 – 90, 3 – 110, 4 – 130, 5 – 150, 6 – 170 °C.

Co(II) . Для образцов, полученных при быстром охлаждении ($20\text{ }^\circ\text{C/мин}$) (рис. 2, б), при повышении температуры наблюдается рост интенсивности поглощения ($\Delta D/\Delta T > 0$), что присуще центросимметричным октаэдрическим комплексам и свидетельствует о том, что в этом концентрационном интервале преобладают октаэдрические комплексы.

Частоты максимумов полос поглощения спектров смесей каприлата кобальта с каприлатом цинка приведены в таблице. Можно заметить, что при увеличении концентрации каприлата цинка для образцов, полученных медленным охлаждением, сначала наблюдается сдвиг очень широкого пика в более коротковолновую область, а при концентрации каприлата цинка 40 % мол. и боль-

Максимумы поглощения иона Co(II) в мезоморфных стеклах бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}\}$

$(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co}$, % мол.	Максимумы поглощения, нм	
	Быстрое охлаждение	Медленное охлаждение
100	562.7; 535.7	562.7; 535.7
90	557.3; 534.4	556.5
80	540.9; 494.2	550.7
70	532.9; 494.5	548.3
60	531.5; 494.2	572.2; 533.2
50	538.9	572.7; 532.6
40	539.2	573.8; 532.2
30	540.3	574.3; 531.6

ше происходит выделение коротковолнового плеча на основной полосе поглощения при 550—565 нм в отдельную полосу с максимумом поглощения при 530—535 нм за счет сдвига первой в более длинноволновую область, а второй — в коротковолновую область. Во всех остальных образцах при уменьшении концентрации каприлата кобальта происходит сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область (приблизительно на 25—30 нм).

На рис. 3 приведены концентрационные за-

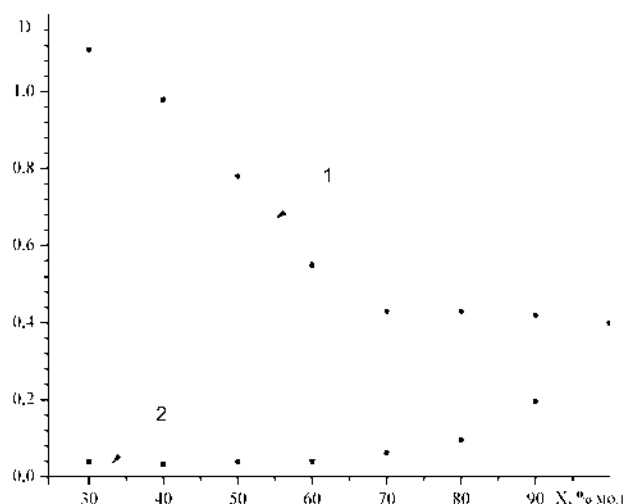


Рис. 3. Концентрационные зависимости оптических плотностей стекол, полученных переохлаждением расплавов в системе $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}\}$: 1 — медленное, 2 — быстрое охлаждение.

висимости оптических плотностей стекол, полученных переохлаждением расплавов в системе $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}\}$ при комнатной температуре с толщиной стекла 10 мкм, с использованием разных скоростей охлаждения. Как видно из рисунка (кривая 1), в стеклах, полученных при медленном охлаждении, несмотря на уменьшение концентрации хромофора (ионов Co(II)), наблюдается рост оптической плотности, что свидетельствует об увеличении концентрации тетраэдрически координированных ионов Co(II) с ростом концентрации каприлата цинка, поскольку тетраэдрические комплексы Co(II) характеризуются существенно более высокими значениями коэффициента экстинкции, чем октаэдрические. Причем значительное увеличение оптической плотности наблюдается при концентрации каприлата цинка в системе выше 30 % мол. В стеклах, полученных при быстром охлаждении, наблюдается уменьшение оптической плотности при снижении концентрации хромофора, что свидетельствует о том, что в данных образцах ионы кобальта находятся преимущественно в октаэдрическом окружении.

Следовательно, в бинарной системе каприлата кобальта с каприлатом цинка $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}\}$ в зависимости от скорости охлаждения создается и октаэдрическое, и тетраэдрическое окружение вокруг ионов Co(II), но, поскольку октаэдрическое состояние ионов кобальта в стеклах на основе каприлата цинка стабильно только на протяжении 4 сут, а потом оно переходит в тетраэдрическое, можно сделать вывод, что для этой системы более термодинамически устойчивым координационным состоянием ионов Co(II) является тетраэдрическое.

РЕЗЮМЕ. Методами диференційного термічного аналізу і поляризаційної мікроскопії досліджено фазові рівноваги і визначено концентраційно-температурний інтервал існування рідких кристалів і стекол, а також вивчено електронні спектри поглинання рідкокристалічних розплавів і стекол у бінарній системі $\text{Zn,Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$.

SUMMARY. Phase equilibria in the binary system of $\text{Zn,Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ have been investigated by differential thermal analysis and polythermal polarization microscopy. The temperature and concentration ranges of ionic crystal and glass formation in binary system have been established. Absorption spectra of Co(II) ions are investigated in the liquid crystalline melts and glasses in this binary system.

1. *Mirnyaya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science Series II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Ed. R.D. Rogers et al. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 439.
2. *Klimusheva G.V., Bugaychuk S.A., Garbovskiy Yu.A. et al.* // Optics Lett. -2006. -**31**. -P. 235.
3. *Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I., Cheda J.A.R.* // Liquid Crystals. -1995. -**18**. - P. 431.
4. *Мирная Т.А., Судацова Л.С., Яремчук Г.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 9. -С. 1557.
5. *Duffy J.A., Ingram M.D.* // Phys. Chem. Glasses. -1975. -**16**. -P. 119.
6. *Ancora B., Magini M., Sedda A.F.* // J. Chem. Phys. -1988. -**88**. -P. 2015.
7. *Paul A., Douglas R.W.* // Phys. Chem. Glasses. -1968. -**9**. -P. 21.
8. *Duffy J.A., Glasser F.P., Ingram M.D.* // J. Chem. Soc. A. -1968. -P. 551.
9. *Ingram M.D., Lewis G.G., Duffy J.A.* // J. Phys. Chem. -1972. -**76**. -P. 1035.
10. *Duffy J.A., Ingram M.D.* // J. Chem. Soc. A. -1969. -P. 2398.
11. *Wong J., Angell C.A.* // Glass: Structure by Spectroscopy. -New York: Marcel Dekker, 1976. -P. 281.
12. *Schreiber H.D., Medlin M.W.* // Ceram. Trans. -1995. -**61**. -P. 151.
13. *Wilk N.R., Schreiber H.D.* // J. Non-Cryst. Sol. -1997. -**217**. -P. 189.
14. *Wilk N.R., Schreiber H.D.* // Ibid. -1998. -**239**. -P. 192.
15. *Мирная Т.А., Токменко И.И., Яремчук Г.Г., Пономаренко А.А.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 40.
16. *Corkey R.W.* PhD Thesis. -Australian National University, 1998.
17. *Richard A. Taylor, Henry A. Ellis* // Spectrochim. Acta A. -2007. -**68**. -P. 99.
18. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
19. *Maroni V.A., Maciejewski M.L.* // Proc. of the Forth Int. Simp. on Molten Salts. -US: Electrochem. Soc. -1983. -**84/2**. -P. 359.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 01.12.2009

УДК 544.723.54:544.6

Л.А. Белякова, Ю.С. Дзязько

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Представлены результаты исследования методом импедансной спектроскопии электропроводящих свойств систем, включающих нанопористые кремнеземы со средним диаметром пор 37—40 нм и раствор 1,1-зарядного электролита (соляную кислоту). Установлена зависимость электропроводности функциональных кремнеземных материалов от химического состава и структуры их поверхностного слоя. Увеличение электропроводности аминопропилкремнеземов с ростом поверхностной концентрации аминопропильных групп, а также резкое ее уменьшение после химической иммобилизации β -циклодекстрина является доказательством того, что электропроводящие свойства кремнеземной матрицы обусловлены присутствием аминопропильных групп в поверхностном слое и их доступностью для ионов раствора.

ВВЕДЕНИЕ. На основе циклодекстринов (ЦД) могут быть созданы наноразмерные системы разного уровня иерархии — от простых комплексов типа хозяин—гость до нанотрубок, представляющих собой связанные между собой десятки молекул циклолигосахаридов [1—5]. Системы, содержащие ЦД, могут быть использованы при создании сорбентов, катализаторов, люминесцентных и фосфоресцентных материалов, чувствительных элементов сенсоров, а также для капсулирования биологически активных и лекарственных соеди-

нений [3—7]. Одним из перспективных методов получения циклодекстринсодержащих материалов является химическая иммобилизация циклолигосахаридов и их функциональных производных на поверхности неорганических носителей, например кремнеземных [8—10]. Химическое закрепление незамещенных ЦД на поверхности функциональных кремнеземов представляет интерес как с точки зрения расширения синтетических возможностей получения гидролитически устойчивых материалов, так и в плане удобства ра-

© Л.А. Белякова, Ю.С. Дзязько, 2010

боты с ЦД в гетерогенизированном состоянии. Известно, что природа и концентрация функциональных групп поверхности адсорбентов определяют их электропроводность [11]. Цель данной работы — исследование с помощью импедансной спектроскопии возможности диагностики поверхности высокодисперсного нанопористого кремнезема в процессе его химического модифицирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для исследования были синтезированы (на основе гидроксированного силохрома С-120, табл. 1, кремнезем 1) химически модифицированные кремнеземы с изменяющейся от 30 до 100 % степенью замещения силанольных групп аминопропильными (кремнеземы 2–4) взаимодействием вакуумированного силохрома с 3-аминопропилтриэтоксисиланом [12]. Полученные аминопропилкремнеземы использовали для синтеза β -циклодекстринсодержащих адсорбентов с помощью химической реакции между аминопропильными группами (АПГ) поверхности функциональных силохромов и моно-толуолсульфонил- β -циклодекстрином [10]. Было установлено, что количество привитых к поверхности силохрома АПГ не влияет на содержание химически закрепленного β -ЦД и во всех случаях равно $0.035 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Поэтому нами был исследован только один из β -циклодекстринсодержащих кремнеземов, полученный взаимодействием аминопропилсилохрома с полным замещением силанольных групп АПГ (табл. 1, кремнезем 4) и моно-толуолсульфонил- β -циклодекстрина (табл. 1, кремнезем 5).

Перед импедансными измерениями навески кремнеземов выдерживали 24 ч в растворах, содержащих $0.1\text{—}1.1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ HCl}$ при соотношении твердая фаза (г) : раствор (см^3) 1:500 (большие количества растворов брали для минимизации изменения их концентрации в результате контакта с кремнеземами). Выбор раствора был обусловлен тем, что в кислой среде величины электропроводности модифицированного и немодифицированного кремнеземов существенно различаются [13]. В наибольшей степени эти различия проявляются в слабokonцентрированных кислых растворах [14].

pH равновесных растворов измеряли на pH-метре ЭВ-40. Концентрацию равновесных растворов соляной кислоты определяли методом потенциометрического титрования.

Для измерения проводимости кремнеземов применяли призматическую ячейку с электродами, изготовленными из платинированного титана. Площадь электродов составляла 2 см^2 , расстояние между ними 1 см. Межелектродное пространство заполняли кремнеземом. В качестве жидкой фазы использовали равновесный раствор, термостатированный при 298 К. Соотношение объемов кремнезема и раствора в ячейке составляло 3:2. Электропроводность измеряли в диапазоне частот $10^{-2}\text{—}10^6 \text{ Гц}$ с помощью импедансной системы Autolab. Постоянная ячейки, с учетом геометрического фактора твердой фазы, составляла $57.0 \pm 0.7 \text{ м}^{-1}$. Данную ячейку использовали также и для измерения электропроводности растворов, при этом постоянную ячейки рассчитывали только с учетом геометрических параметров последней.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические параметры исследованных функциональных кремнеземов

№	Кремнезем	Функция, рК	Функциональные группы и их содержание, $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Средний диаметр пор, нм
1	Силохром С-120	Катионообменная, 6.9	—ОН, 0.40	118	1.18	40.0
2	Частично аминированный силохром	Катионообменная, 6.9 Анионообменная, 3.8	—ОН, 0.25 —NH ₂ , 0.15	116	1.18	40.0
3	Частично аминированный силохром	Катионообменная, 7.0 Анионообменная, 4.0	—ОН, 0.05 —NH ₂ , 0.35	112	1.05	38.5
4	Аминопропил-силохром	Анионообменная, 4.1	—NH ₂ , 0.40	108	1.01	37.6
5	β -ЦД-содержащий силохром	Комплексообразующая	β -CD, 0.035; —NH ₂ , 0.36; —NH, 0.035	98	0.90	36.8

На рис. 1 в логарифмических координатах приведена частотная зависимость действительной (Y') и мнимой (Y'') составляющих адмиттанса для кремнезема 1 в $1 \cdot 10^{-4}$ М растворе HCl. Зависимости для других концентраций HCl, а также для кремнезёмов 2–5 аналогичны и поэтому не приводятся. На кривой $Y'—f$ видны два участка: область возрастания Y' с частотой, соответствующей поляризации границы электрод—электролит, и широкое плато, отвечающее так называемой “геометрической” проводимости, или проводимости на постоянном токе. Область межзеренных границ на спектрах действительной составляющей адмиттанса не идентифицируется, тем не менее минимум на зависимости $Y''—f$ и перегиб на кривой $Y'—f$ свидетельствуют о том, что частотный диапазон, где проявляется влияние межзеренных границ, соответствует $1—10^3$ Гц.

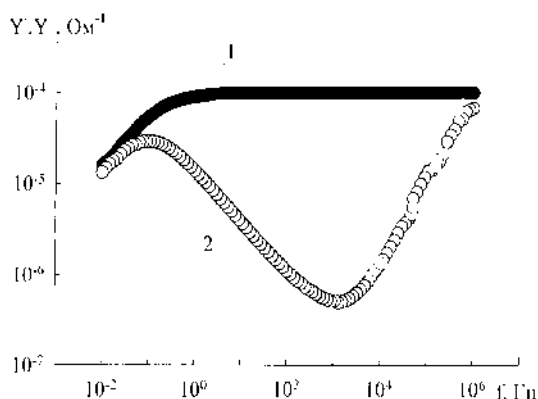


Рис. 1. Типичные спектры действительной (1) и мнимой (2) составляющих адмиттанса для системы гидроксилированный силохром—раствор.

Электропроводность твердой фазы $\bar{\kappa}$ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) рассчитывали по уравнению Бруггермана для двухфазной системы [11]:

$$\frac{\kappa_c / \kappa - 1}{\kappa_c / \kappa + 2} = 0.6 \cdot \frac{\bar{\kappa} / \kappa - 1}{\bar{\kappa} / \kappa + 2}, \quad (1)$$

где κ — электропроводность раствора; κ_c — электропроводность системы адсорбент—раствор, а коэффициент 0.6 отражает объемную долю твердой фазы в системе.

Зависимость логарифма электропроводности твердой фазы от логарифма электропроводности раствора для изученных кремнезёмов имеет линейный характер (рис. 2) и может быть выражена

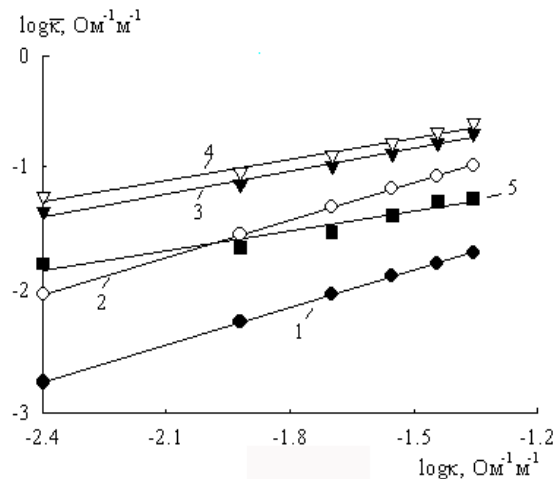


Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности функциональных кремнезёмов от логарифма электропроводности равновесного раствора (нумерация соответствует табл. 1).

следующим эмпирическим уравнением:

$$\bar{\kappa} = \kappa^b / \kappa_M^{1/a}, \quad (2)$$

где κ_M — электропроводность матрицы (исходный гидроксилированный силохром) при $\kappa = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (постоянная величина для каждой матрицы), a и b — безразмерные эмпирические коэффициенты. Коэффициент a отражает влияние АПГ (фактически противоионов Cl^-) на электропроводность кремнезёмов, а параметр b — влияние внутрипорового раствора, концентрация которого равна концентрации внешнего раствора. Величина $\kappa_M^{1/a}$ характеризует экранирующий эффект кремнезёмной матрицы.

Как видно из табл. 2, для кремнезема 2 с содержанием АПГ $0.15 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ параметр b не изменяется по сравнению с исходным кремнезёмом 1, а экранирующий эффект матрицы становится значительно менее выраженным из-за протонирования АПГ в кислой среде; при этом возрастает коэффициент a , а следовательно, и электропроводность. Увеличение количества привитых АПГ приводит к еще большему усилению их влияния на электропроводность (кремнезёмы 3 и 4), что вызвано ростом концентрации противоионов в твердой фазе. Некоторое усиление экранирующего эффекта матрицы связано, вероятно, с уменьшением размера пор гидроксилированного кремнезема (табл. 1) в результате химического модифицирования его поверхности, а также взаимным влиянием бли-

Т а б л и ц а 2

Эмпирические коэффициенты уравнения Бруггермана для исследованных функциональных кремнезёмов

Кремнезём*	<i>a</i>	<i>b</i>	$K_M^{1/a}$ **
1	-1.00	1.00	2.17
2	0.86	1.00	0.29
3	2.71	0.64	0.75
4	3.02	0.59	0.77
5	-0.40	0.55	6.96

* Нумерация кремнезёмов соответствует табл. 1; ** размерность величины определяется коэффициентами *a* и *b*.

зко расположенных АПГ. Параметр *b* для кремнезёмов 3–5 имеет меньшую, чем для адсорбентов 1 и 2, но практически одинаковую величину, что свидетельствует об отсутствии влияния состава внутрипорового раствора на электропроводность нанопористых кремнезёмов.

Химическое модифицирование аминопропилкремнезёма 4 моно-толуолсульфонил-β-циклодекстрином приводит к существенному уменьшению его электропроводности. Кроме того, эффект экранирования матрицы резко возрастает и превышает в 3 раза его величину для исходного гидроксильного кремнезёма (табл. 2, кремнезём 1). Это может свидетельствовать о существенном уменьшении доступности непрореагировавших АПГ поверхности кремнезёмной матрицы после химической иммобилизации объёмных молекул β-CD.

Можно с уверенностью говорить о том, что химическая иммобилизация β-ЦД для всех синтезированных аминопропилкремнезёмов приводит

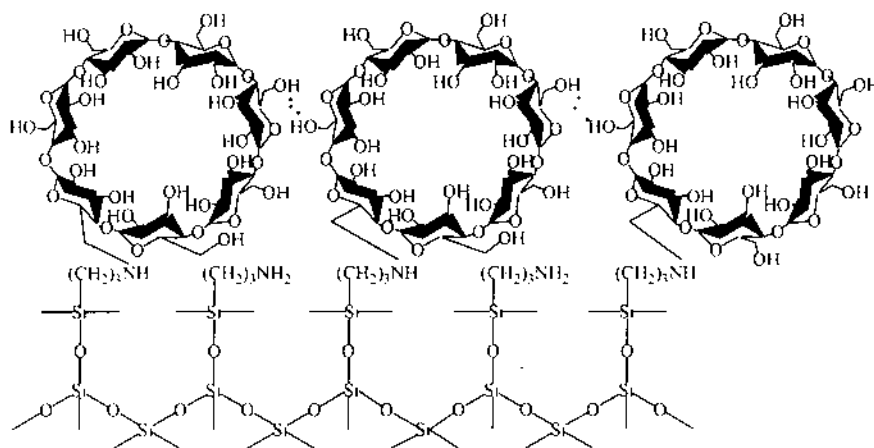
к образованию на их поверхности монослоя из водородно-связанных между собой молекул циклолигосахарида (см. схему).

Доказательством этому служат данные химического анализа β-циклодекстринодержущих кремнезёмов (концентрация привитого β-ЦД во всех случаях одинакова и равна 0.035 моль·кг⁻¹). Эти результаты согласуются с рассчитанной ёмкостью монослоя β-ЦД для кремнезёмных матриц и данными ИК-спектроскопии о наличии водородных связей между спиртовыми группами соседних молекул β-ЦД, привитого к поверхности аминопропилкремнезёмов [15]. Кроме того, непрореагировавшие АПГ β-циклодекстринодержущих кремнезёмов утрачивают способность к комплексообразованию с ионами Cu(II). Следовательно, монослой привитых к поверхности аминопропилкремнезёмов молекул β-ЦД тормозит проникновение раствора соляной кислоты к непрореагировавшим АПГ, резко повышая тем самым эффект экранирования кремнезёмной матрицы и существенно снижая электропроводность β-циклодекстринодержущих адсорбентов.

ВЫВОДЫ. Таким образом, с применением импедансной спектроскопии исследована зависимость электропроводности систем, включающих нанопористые кремнезёмы и 1,1-зарядный электролит (соляная кислота), от химического состава и строения модифицирующего слоя. Показано, что замена силанольных групп на АПГ, а также увеличение поверхностной концентрации последних приводит к возрастанию электропроводности нанопористого кремнезёма. Установлено, что химическое модифицирование аминопропилкремнезёмов β-циклодекстрином в 3 раза увеличивает экранирующий эффект кремнезёмной нанопористой матрицы, что связано с блокированием непрореагировавших АПГ химически иммобилизованным β-ЦД, молекулы которого образуют на поверхности монослой.

трицы, что связано с блокированием непрореагировавших АПГ химически иммобилизованным β-ЦД, молекулы которого образуют на поверхности монослой.

РЕЗЮМЕ. Наведено результати дослідження методом імпедансної спектроскопії електропровідних властивостей систем, які включають нанопористі кремнезёми із середнім діаметром пор 37–40 нм і розчин 1,1-зарядного електроліту (хлороводнева кисло-



та). Встановлено залежність електропровідності функціональних кремнеземних матеріалів від хімічного складу і структури їх поверхневого шару. Збільшення електропровідності амінопропілкремнеземів зі зростанням поверхневої концентрації амінопропільних груп, а також різке її зменшення після хімічної іммобілізації β -циклодекстрину є доказом того, що електропровідні властивості кремнеземної матриці обумовлені присутністю амінопропільних груп у поверхневому шарі та їх доступністю для йонів розчину.

SUMMARY. In the present work the conductivity—concentration relationship of systems, which involve nanoporous silicas with average pore diameter of 37–40 nm and 1,1-electrolyte solution (hydrochloric acid), was studied using impedance spectroscopy. Dependence of the electric conductivity of functional silica materials from chemical composition and structure of its surface layer was demonstrated. Increase in electric conductivity for aminopropylsilicas with increasing surface concentration of aminopropyl groups and its drastic decrease as a result of chemical immobilization of β -cyclodextrin are due to presence of aminopropyl groups in a surface layer and their availability for ions of a solution.

1. Szejtli J. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1743—1753.
2. Hedges A.R. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.

3. Panda S.K., Schrader W., Andersson J.T. // J. Chromatogr. -2006. -**A1122**. -P. 88—98.
4. Stancanelli R., Mazzaglia A., Tommasini S. et al. // J. Pharm. Biomed. Anal. -2007. -**44**. -P. 980—987.
5. Лившиц В.А., Максимова О.В., Рудяк В.Ю. и др. // Российские нанотехнологии. -2007. -С. 29—39.
6. Abe I., Fukuhara T., Kawasaki N. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2000. -**229**. -P. 615—621.
7. Prousoontorn M.H., Pantatan S. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. -2007. -**57**. -P. 39—46.
8. Akiyama T., Hishiya T., Asanuma H. et al. // Molecular Recognit. -2001. -**41**. -P. 149—155.
9. Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M. // Reactive and Functional Polymers. -2002. -**52**. -P. 117—123.
10. Belyakova L.A., Kazdoba K.A., Belyakov V.N. et al. // J. Colloid. Interface Sci. -2005. -**283**, № 1–2. -P. 488—494.
11. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. -Новосибирск: Наука, 1972.
12. Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -**294**, № 1. -P. 11—20.
13. Дзязько Ю.С., Беякова Л.А. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 10. -С. 77—83.
14. Дзязько Ю.С., Беякова Л.А. // Химия, физика и технология поверхности. -2008. -№ 14. -С. 230—237.
15. Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**285**, № 1. -P. 18—26.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев

Поступила 10.12.2009

УДК 544.47:544.344

Н.В. Лемеш, Э.А. Лысенков, Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, В.А. Хаврусь, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак

СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ЭТИЛЕНА НА НАНОЧАСТИЦАХ НИКЕЛЯ

Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследована структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных термическим разложением этилена на наночастицах никеля при атмосферном давлении с использованием различных катализаторов. Показано, что путем изменения состава катализатора можно варьировать как диаметр нанотрубок, так и их распределение по размерам.

ВВЕДЕНИЕ. Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют значительный интерес для многих технологий [1]. Их способность проявлять металлическую и полупроводниковую проводимость в зависимости от угла сворачивания (хиральности) позволяет применять их в качестве эмиссионных дисплеев и других электронных устройств. Кроме

того, УНТ имеют значительную эластичность, твердость и упругость, что позволяет использовать их в составе различных нанокомпозитов, в том числе и полимерных. Углеродные нанотрубки, покрытые частицами металлов, применяют в качестве носителей катализаторов.

Уникальные свойства УНТ зависят от их струк-

© Н.В. Лемеш, Э.А. Лысенков, Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, В.А. Хаврусь, А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак, 2010

туры. Различают одностенные и многостенные нанотрубки, причем число слоев теоретически не ограничено, но обычно составляет несколько десятков. Расстояние между двумя соседними слоями близко к межслоевому расстоянию в графите (0.34 нм), поэтому наименьший диаметр УНТ составляет приблизительно 0.7 нм. Диаметр второго и последующих концентрических атомных слоев задается диаметром первого внутреннего слоя [2]. Идеальная одностенная нанотрубка является собой графитовую плоскость, свернутую в трубку, многостенная нанотрубка состоит из многих одностенных трубок, вставленных одна в другую. Многостенные и одностенные УНТ, образующиеся в процессе синтеза, часто содержат в своей структуре дефекты.

УНТ получают лазерным испарением смеси графита с металлами, в дуговом разряде, электрохимически, пиролизически и т.п. Наиболее перспективным методом синтеза УНТ является каталитическое разложение углеводородсодержащих соединений, в том числе из этилена на наночастицах металлов. Варьируя условия данного синтеза, такие, как температура, давление, время, состав реакционной смеси, скорость потока, метод приготовления катализатора, можно влиять на структуру УНТ.

Одним из основных методов диагностики нанотрубок (определения их типа — однослойные, многослойные), особенностей их морфологии и агрегации является электронная микроскопия. Существенным недостатком, присущим этому методу исследований, можно считать ограниченность исследуемого объема материала и связанные с этим затруднения в получении корректных данных об усредненных параметрах его структуры.

Для получения истинной картины структуры УНТ приходится использовать комбинацию микроскопических методов с другими методами исследования. В этом плане выгодно отличаются методы, изучающие рассеивание рентгеновских лучей, нейтронов и света. Они дают усредненную по объему, на несколько порядков величины превышающему размеры основных структурных элементов, информацию о характере упорядоченности в широком диапазоне пространственных масштабов от атом-атомных расстояний до сотен и тысяч нанометров [3]. В частности, методика широкоугольной рентгенографии позволяет дифференцировать однослойные и многослойные нанотрубки и установить наличие или отсутствие загряз-

няющих примесей [4], малоугловая рентгенография, наряду с малоугловым рассеиванием нейтронов, дает информацию о характере агрегации фрагментов отдельных нанотрубок или состоящих из них пучков [4—6].

Цель данной работы — установление влияния метода приготовления катализатора на структурные характеристики углеродных нанотрубок в процессе термического разложения этилена на наночастицах никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. УНТ синтезировали путем термического разложения этилена на наночастицах никеля при атмосферном давлении на четырех катализаторах.

Катализатор 1 готовили следующим образом. Порошки нитрата никеля, нитрата магния и лимонной кислоты смешивали в соотношении 1:2:2 и растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор выпаривали и высушивали при 120 °С. Образовавшуюся в результате массу прокаливали при 700 °С в течение 5 ч.

Катализатор 2 получали таким же образом, как и 1, однако вместо нитрата магния использовали нитрат кальция.

Для получения катализатора 3 0.2 М водный раствор нитрата никеля, кобальта или железа смешивали с 20 %-й водной суспензией оксида кальция. Полученную смесь высушивали и растирали до однородной массы.

Катализатор 4 готовили, добавляя 0.94 М водных растворов нитратов никеля, кобальта или железа к порошку CaCO_3 . Полученную массу высушивали и прокаливали при 400 °С в течение 10 ч.

Синтез УНТ осуществляли в трубчатом кварцевом реакторе, куда помещали кварцевую лодочку с катализатором. Реактор нагревали до необходимой температуры (700 °С) в потоке водорода (99.99 % чистоты) и аргона (99.99 %) в соотношении $\text{H}_2 : \text{Ar} = 1:2$ со скоростью 5 °С/мин. При достижении заданной температуры аргон и водород меняли на рабочую смесь, которая состояла из этилена, H_2 и Ar . Объемное соотношение этих компонентов составляло 1:3:6, скорость газового потока — 700 мл/мин. Синтез проводили в течение 30 мин, после чего реактор охлаждали до комнатной температуры в потоке водорода.

Образцы полученных в процессе синтеза нанотрубок очищали от катализатора и носителя кипячением в концентрированной азотной кислоте [7].

Очищенные УНТ анализировали с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ)

на электронном микроскопе ПЭМ-125К. Для каждого образца снимали 10 микрофотографий и по ним рассчитывали распределение УНТ по внешним и внутренним диаметрам, значения средних диаметров $\langle d \rangle$ и среднеквадратических отклонений σ .

Широкоугольные дифрактограммы были получены на дифрактометре ДРОН-2.0, в излучении медного анода с никелевым фильтром в первичном пучке. Исследуемые мелкодисперсные порошки помещали в кюветы толщиной 0.5 мм с окошками из лавсана толщиной 17 мкм. Оптическая схема дифрактометра была модифицирована для проведения съемки “на просвет”. Детали проведения эксперимента и параметры рентгенооптической схемы приведены в работе [3]. Такая рентгенооптическая схема очень удобна для проведения необходимых нормировочных процедур, таких как нормировка рассеивания на одинаковый рассеивающий объем образца и на поглощение рентгеновских лучей в образце. Перечисленные поправки дифракционных данных, а также их приведение к одинаковой интенсивности первичного пучка были произведены с использованием расчетных процедур, описанных в [3]. Регистрацию рассеянной интенсивности осуществляли в режиме шагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеивания от 2 до 40°.

Кривые малоуглового рассеивания рентгеновских лучей получали в вакуумной камере типа Кратки, в излучении медного анода, монохроматизированного полным внутренним отражением и никелевым фильтром [3]. Съемку проводили в режиме многократного шагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеивания от 0.03 до 4.0°, что соответствует величинам волнового вектора q от 0.022 до 2.86 нм⁻¹ ($q = 4\sin\theta/\lambda$, θ — половина угла рассеивания, λ — длина волны рентгеновского излучения). При этом обеспечивается возможность изучения микроструктурных образований (участков с большей или меньшей, чем у матрицы, плотностью или микропустот) с характеристическими размерами (определяемыми как $2\pi/\theta$) от 2 до 280 нм. Предварительную обработку кривых МУР проводили с использованием программы FFSAXS [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. На рис. 1 приведены ТЕМ-микрофотографии очищенных образцов, полученных на катализаторах 1—4. Во всех образцах присутствуют многостенные УНТ изогнутой формы, различного диаметра и морфоло-

гии. На гистограммах показаны распределения внешних (светлые колонки) и внутренних (темные колонки) диаметров нанотрубок. Из распределений следует, что средние значения внутренних диаметров УНТ примерно в 2—3 раза меньше, чем внешних.

Нанотрубкам, синтезированным на катализаторе 1 (рис. 1, а), свойственно узкое распределение внешних и внутренних диаметров. В образце не было обнаружено примесей аморфного углерода и наночастиц металла на концах УНТ. Средние значения внешних и внутренних диаметров равняются 14 и 6 нм соответственно. Среднеквадратические отклонения (σ) внутренних и внешних диаметров равны 3 и 1.5 нм. УНТ, полученные на этом катализаторе, имеют большое количество дефектов в своей структуре и тонкие стенки.

Из рис. 1, б видно, что УНТ, синтезированные на катализаторе 2, являются менее однородными по своей морфологии. На концах и внутри некоторых из них капсулированы наночастицы никеля (темные пятна, указанные стрелками). Это свидетельствует о том, что обработка азотной кислотой не приводит к растворению наночастиц никеля, заключенных в концентрические углеродные слои нанотрубки. На катализаторе 2 образуются УНТ с широким распределением внешних диаметров ($\sigma = 13$ нм). Распределение внутренних диаметров УНТ в этом образце шире, чем у полученных на катализаторе 1: $\langle d \rangle = 10$ нм, $\sigma = 3$ нм.

На катализаторе 3 (рис. 1, в), образуются 2 типа УНТ, отличающихся по диаметру и толщине стенок. 1 тип — это УНТ с диаметрами ~15—20 нм. Нанотрубки такого вида имеют тонкие стенки и большое количество изгибов, а, соответственно, и дефектов в своей структуре. 2 тип — это УНТ с толстыми стенками, не имеющие резких перегибов. Значения их диаметров находятся в диапазоне ~50—80 нм. Поскольку среднее значение внешних диаметров всех УНТ в образце равняется 24 нм, мы полагаем, что количество нанотрубок со значениями диаметров 50—80 нм в образце незначительно. Однако присутствие их в образце приводит к значительному уширению распределения по диаметрам ($\sigma = 15$ нм). Распределение УНТ по внутренним диаметрам в этом образце узкое ($\langle d \rangle \pm \sigma = 10 \pm 4$ нм).

УНТ, синтезированные на катализаторе 4 (рис. 1, г), наиболее неоднородны по морфологии и имеют в своей структуре большое количество дефектов. В образце присутствуют нанотрубки с широ-

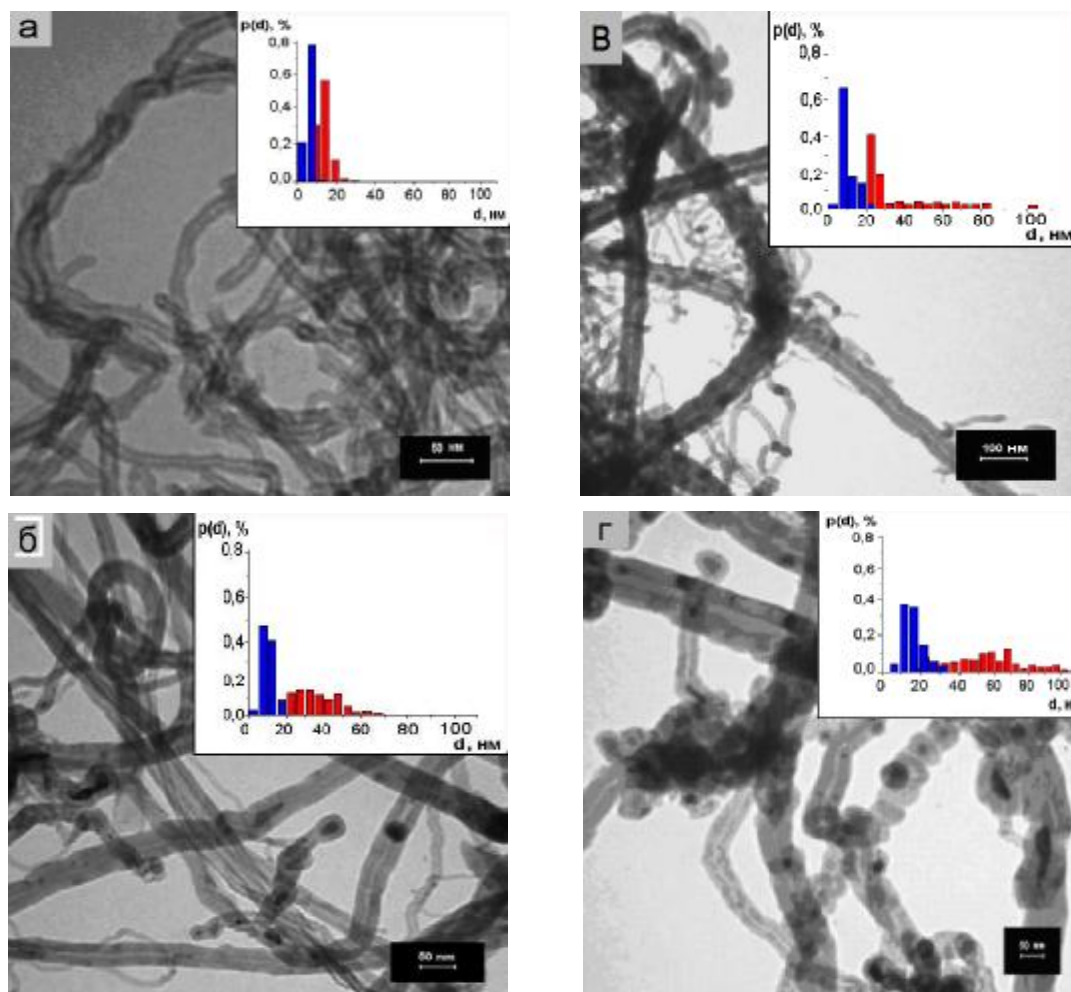


Рис. 1. ТЕМ-изображения УНТ, полученных на катализаторах 1—4 (а–г соответственно). На вставке: а — $\langle d \rangle_{\text{внеш}} = 14 \pm 3$ нм, $\langle d \rangle_{\text{внут}} = 6 \pm 1.5$ нм, $N=255$; б — $\langle d \rangle_{\text{внеш}} = 35 \pm 13$ нм, $\langle d \rangle_{\text{внут}} = 10 \pm 3$ нм, $N=250$; в — $\langle d \rangle_{\text{внеш}} = 27 \pm 18$ нм, $\langle d \rangle_{\text{внут}} = 10 \pm 4$ нм, $N=164$; г — $\langle d \rangle_{\text{внеш}} = 56 \pm 23$ нм, $\langle d \rangle_{\text{внут}} = 16 \pm 5$ нм, $N=189$.

кими стенками и внутренним каналом, а также УНТ бамбукоподобной структуры (они указаны стрелками на рисунке). На концах некоторых из них находится углеродный колпак, в котором расположена наночастица металла. В отличие от остальных этот образец содержит примеси аморфного углерода. Средние внешний и внутренний диаметры нанотрубок, полученных на этом катализаторе, равняются 56 и 16 нм соответственно. Распределение УНТ по диаметрам в этом образце наиболее широкое (σ внешних и внутренних диаметров равняется 23 и 5 нм соответственно).

На рис. 2 представлены кривые широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей исследуемых материалов. Из рисунка видно, что все кри-

стые характеризуются интенсивным малоугловым “взлетом” интенсивности, который простирается во всем исследуемом диапазоне углов рассеивания. На его фоне проявляется максимум при угле рассеивания 26° , соответствующий периодичности 0.34 нм. Этот максимум является характерным для кристаллической решетки графита и отображает среднюю межслоевую периодичность такого материала [9].

Источником диффузного, спадающего от нулевого к максимально регистрируемым углам компонента рассеивания, является, скорее всего, наличие значительной доли разупорядоченного углеродного материала, в котором расстояния между смежными графитоподобными слоями варьирую-

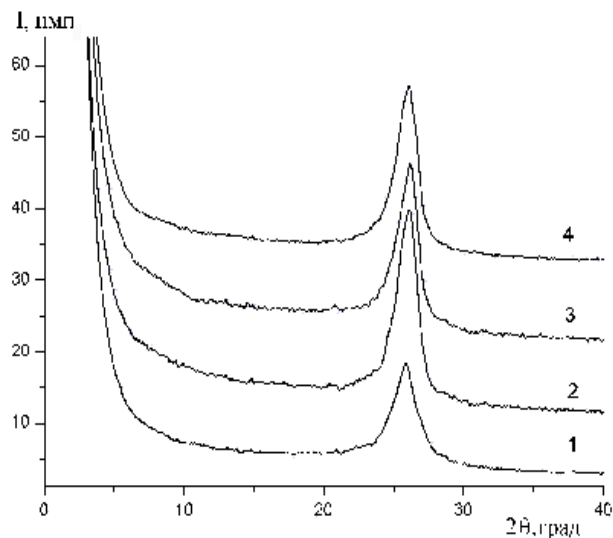


Рис. 2. Кривые широкоугольного рассеивания рентгеновских лучей исследуемыми УНТ. Здесь и на рис. 3, 4 номера кривых соответствуют нумерации образцов.

тятся от единиц до десятков и сотен нанометров. Следует отметить, что наличие максимума рассеивания от графитоподобной структуры является несомненным свидетельством в пользу многослойности исследуемых нанотрубок [4], поскольку в случае однослойных нанотрубок расстояние между графитоподобными слоями существенно возрастает и вклад в кривые широкоугольного рассеивания вносит в основном периодичность пространственного распределения в поперечном направлении в пределах пучков однослойных нанотрубок.

Толщину стенок нанотрубок рассчитывали, используя кривые широкоугольного рентгеновского рассеивания и уравнение Шеррера [10]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_m},$$

где β — угловое расширение дифракционного максимума (в радианах), которое обычно определяется как ширина максимума на половине его высоты (“полуширина” максимума) после предварительного вычета фонового рассеивания; k — коэффициент, зависящий от формы зоны корреляции (если форма не известна, то $k=0.9$) [10]. Параметры уравнения Шеррера приведены в табл. 1. Для расчета количества стенок в УНТ расстояние между слоями принимали равным 0.34 нм.

В табл. 1 приведены значения соотношения интегральной интенсивности под наблюдаемыми кристаллическими пиками ко всей интенсивнос-

ти рассеивания в исследуемом диапазоне углов. Такое соотношение может служить в качестве приближенной оценки доли более упорядоченного материала в исследуемых нанотрубках. Из табл. 1 видно, что нанотрубки, приготовленные на катализаторе 1, характеризуются минимальным количеством такого упорядоченного материала.

Т а б л и ц а 1

Параметры уравнения Шеррера и значения интегральной интенсивности максимумов ($I_{\max}$) графитоподобных структур при $2\theta = 26^\circ$, $d=0.34$ нм

Катализатор	β , °	β , рад	L , нм	n	$I_{\max}$, пр. ед.
1	1.73	0.030	4.76	14	38.1
2	1.47	0.026	5.56	16	62.2
3	1.63	0.028	5.01	15	56.5
4	1.62	0.028	5.04	15	55.2

На рис. 3 представлены кривые малоугольного рассеивания рентгеновских лучей исследуемых УНТ в двойных логарифмических координатах. Общей особенностью этих кривых является то, что значение наклона участков с максимальным значением волнового вектора рассеивания (q) равно -4 . Волновой вектор рассеивания простирается до значений q около $6 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$, что соответствует размерам в прямом пространстве около 10 нм. Затем, при дальнейшем уменьшении значения q , мы наблюдаем практически плавное изменение режима рассеивания, которое в области минимальных значений q вновь выходит на близкий к линейному режим с наклонами от 1.6 до 2.6. Области линейного хода рассеивания и точки смены режимов рассеивания указаны на соответствующих кривых.

Согласно имеющимся представлениям о характере пространственной упорядоченности нанотрубок [4–6], результаты изучения рассеивания электромагнитного излучения такими объектами, в силу их большой протяженности по сравнению с диаметром, отображают характер исключительно поперечной упорядоченности элементов их структуры (начиная от графитоподобных слоев, до индивидуальных нанотрубок, их агрегатов первого структурного уровня “жгутов” и заканчивая более слабо упакованными жгутоподобными агрегатами второго структурного уровня).

Наличие двух линейных режимов рассеива-

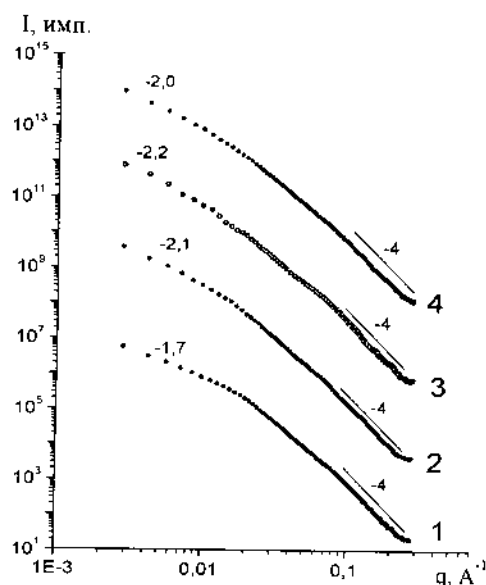


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеивания рентгеновских лучей исследуемыми УНТ, представленные в двойном логарифмическом масштабе. Отмечены участки линейного хода интенсивности и указаны значения их наклона. Стрелками обозначены границы линейных участков. Цифрами над стрелками указаны положения точек изменения режима рассеивания в прямом пространстве.

ния на кривых, представленных на рис. 2, свидетельствует о двухуровневом характере агрегации исследуемых нанотрубок. Первый уровень соответствует пространственным масштабам около 10 нм и отображает размеры индивидуальных нанотрубок. Второй, оцененный с точки, соответствующей началу второго линейного режима рассеивания, отвечает поперечным размерам агрегатов (жгутов), состоящих из слабо упакованных индивидуальных нанотрубок.

Такой вид профилей малоуглового рассеивания аналогичен наблюдаемому для данных по малоугловому рассеиванию нейтронов [6], где показано хорошее соответствие экспериментальных кривых с модельными, рассчитанными с использованием двух наборов значений радиусов поперечного сечения гибких полидисперсных цилиндров — 14–16 и 125–130 нм соответственно.

Из полученных нами электронно-микроскопических снимков видно наличие отдельных волокон с диаметром 10–5 и 40–60 нм, а также рыхлых жгутов таких волокон с размерами поперечного сечения порядка нескольких десятков нанометров. В таком случае однотипность хода нача-

льных участков кривых рассеивания с наклоном –4, наблюдаемая на рис. 2 для всех исследуемых образцов, может отображать факт наличия во всех образцах волокон с диаметром порядка 10–15 нм. Наблюдаемые же на снимках (рис. 1) волокна большего диаметра (40–60 нм) могут быть в действительности плотными жгутами, состоящими из таких исходных волокон. Второй же размерный уровень, соответствующий началу второго линейного участка на кривых рис. 3 (область малых значений q), отвечает средним сечениям относительно рыхлых жгутов, состоящих как из исходных волокон, так и из их плотных агрегатов.

Для более точного определения структурных параметров кривые малоуглового рассеивания (рис. 3) получали при помощи модели гибких стержней, которая является модифицированной моделью жестких стержней.

Математическая форма упрощенной модели жестких стержней представляет собой двухуровневую унифицированную функцию рассеивания [11, 12]:

$$I(q, R, L) = I_1(q, R, L) + I_2(q, R, L). \quad (1)$$

Первый уровень $I_1(q)$ — это рассеивание от структур малого размера, зависящее преимущественно от радиуса стержня R . Второй уровень $I_2(q)$ — рассеивание от линейных структур большого размера, зависит от радиуса и длины стержня (R, L). Интенсивность I_X уровня X определяется по формуле:

$$I_X(q, R, L) = G_X \exp\left(\frac{-(qR_{gX})^2}{3}\right) + \left(\frac{B_X}{q^{P_X}}\right) \left[\left[\operatorname{erf}\left(\frac{qR_{gX}}{\sqrt{6}}\right) \right]^{3P_X} \exp\left(\frac{(qR_{COX})^2}{3}\right) \right]. \quad (2)$$

Модель гибких стержней основывается на фрактальной упорядоченности малых стержнеобразных сегментов с персистентной длиной L_p . В этой модели короткий стержень длиной $L=L_p$ и радиусом R является основным “мономером” или гибким сегментом. Эти стержнеобразные сегменты образуют крупноразмерные структуры и их фрактальность хорошо коррелирует с массовым фракталом размерностью D . Уравнения (1) и (2) в модели жестких стержней используются для введения фактора стержнеобразных сегментов из $L=L_p$.

Фрактальную корреляцию жестких сегментов можно представить, используя структурный фактор $S(q)$, который был предложен в работе [13]:

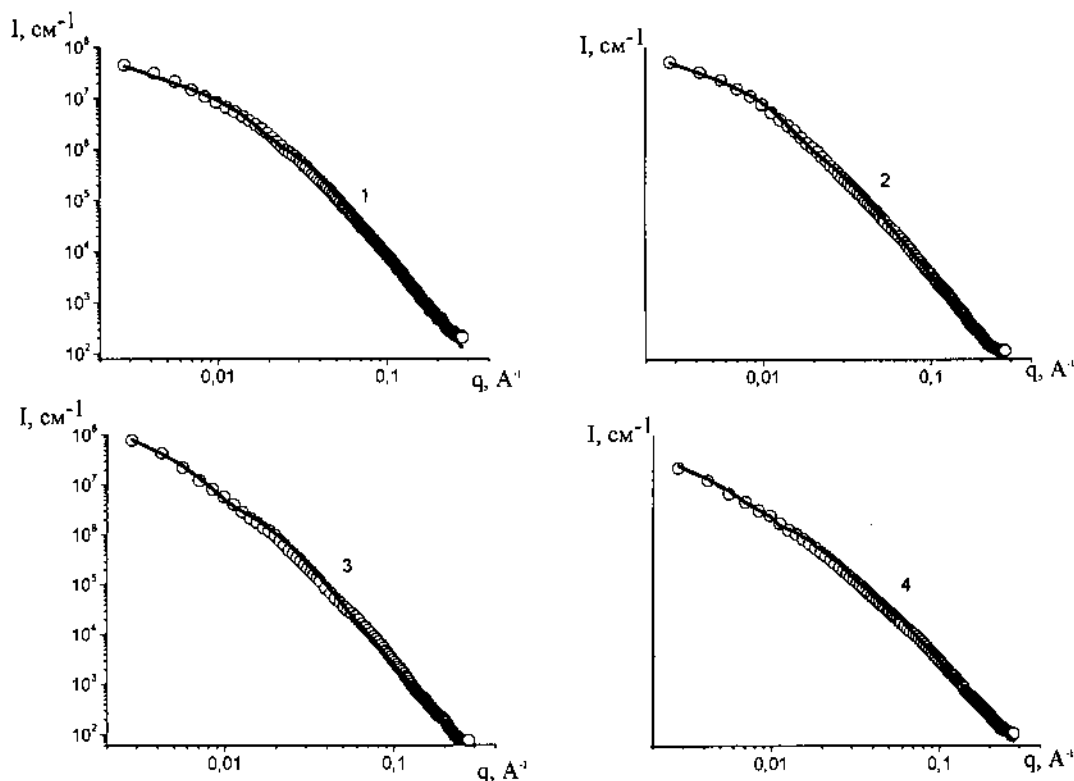


Рис. 4. Кривые малоуглового рассеивания рентгеновских лучей исследуемыми УНТ, представленные в двойном логарифмическом масштабе и описанные при помощи модели гибких стержней. Пустыми окружностями обозначены экспериментальные данные, сплошной линией — модель.

$$S(q, D, \xi, L_p) = 1 + \frac{D \exp(\Gamma(D-1)) \sin(D-1) \tan^{-1}(q\xi)}{(qL_p)^D [1 + (q\xi)^{-2}]^{(D-1)/2}}, \quad (3)$$

где ξ — корреляционный параметр (в данном случае зависит от разрешающей способности прибора). Общую функцию рассеивания гибких стержней I_{FR} устанавливали по следующей формуле:

$$I_{FR} = S(q, D, \xi, L_p) [I_1(q, R, L_p) + I_2(q, R, L_p)], \quad (4)$$

где I_1 и I_2 определяются из модели жестких стержней.

При помощи данной модели были построены кривые малоуглового рассеивания УНТ (рис. 4). В табл. 2 приведены значения радиусов (R), персистентной длины трубок (L) и массового фрактала (D), полученные в результате моделирования в рамках экспериментальных погрешностей. Из табл. 2 видно, что значения радиусов коррелируют с результатами, полученными по данным микроскопических исследований. Параметр гибкости нанотрубок (персистентная длина) изменяется

Т а б л и ц а 2

Параметры структуры УНТ, полученные согласно модели гибких стержней

Катализатор	R , нм	L , нм	D
1	4.5	60	1.45
2	6.8	80	1.45
3	10	100	2.2
4	12	110	2.5

в пределах от 60 до 110 нм. Наибольшее значение L (110 нм) установлено для УНТ, полученных на катализаторе 4, которые имеют наибольший средний диаметр. В зависимости от типа катализатора фрактальная размерность (массовый фрактал) варьируется в пределах от $D=1.45$ для УНТ с узким распределением по диаметрам до $D=2.5$ для УНТ с широким распределением по диаметрам.

ВЫВОДЫ. В результате проведенных исследований показано, что вне зависимости от типа

катализатора все полученные нанотрубки являются многостенными, в то же время тип катализатора определяет плотность их упаковки и количество слоев. Установлено, что изменение условий синтеза и состава катализатора дает возможность варьировать как диаметр УНТ, так и их распределение по размерам. Показано, что иерархическая структура синтезированных УНТ может быть промоделирована в рамках фрактального подхода с использованием модели гибких стержней. Установлено, что массовый фрактал варьируется в пределах $D=1.45-2.5$, при этом параметр гибкости нанотрубок (персистентная длина) является наибольшим (110 нм) для УНТ с наибольшим значением среднего диаметра.

РЕЗЮМЕ. Методами електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу досліджено структуру багатостієних вуглецевих нанотрубок, отриманих шляхом термічного розкладу етилену на наночастинках нікелю при атмосферному тиску з використанням різних каталізаторів. Показано, що шляхом змінювання складу каталізатора можна варіювати як діаметр нанотрубок, так і їх розподіл за розмірами.

SUMMARY. The structure of multi-walled carbon nanotubes, obtained by thermal ethylene decomposition under air pressure by using different nickel-supported catalysts has been investigated by transmission electron microscopy

and X-ray diffraction analysis. It was shown that by the changing of the catalyst composition it is possible to change diameter and diameter distribution of carbon nanotubes.

1. *Baughman R.H., Zakhidov A.A., Heer W.A.* // Science. -2002. -**297**. -P. 787—792.
2. *Раков Э.Г.* // Успехи химии. -2000. -**69**, № 1. -С. 41—49.
3. *Лунатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. -Киев: Наук. думка, 1982.
4. *Garcia-Gutierrez M.C., Nogales A., Hernandez J.J. et al.* // Opt. Pura Apl. -2007. -**40**, № 2. -P. 195—200.
5. *Schaefer D.W., Zhao J., Brown J.M. et al.* // Chem. Phys. Lett. -2003. -**375**. -P. 369—375.
6. *Sen D., Dasgupta K., Bahadur J. et al.* // Pramana – J. Phys. -2008. -**71**, №. 5. -P. 971—977.
7. *Lefebvre J., Antonov R., Johnson A.* // Appl. Phys. A. -1998. -**67**, № 1. -P. 71—74.
8. *Vonk C.G.* FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. -Geleen, DSM, 1974.
9. *Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И.* // Физика тв. тела. -1999. -**41**, № 4. -С. 740—748.
10. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика. -М.: Физматгиз, 1961.
11. *Beaucage G., Schaefer D.W.* // J. Non-Cryst. Solids. -1994. -**172**. -P. 797—805.
12. *Beaucage G.* // J. Appl. Cryst. -1995. -**28**, № 6. -P. 717—728.
13. *Teixeira J.* // Ibid. -1988. -**21**, № 6. -P. 781—785.

Институт физической химии им. Писаржевского НАН Украины, Киев
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступила 02.11.2009

УДК 546.47: 661.847

В.Ф. Козин, Н.И. Буряк

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ
И ОДНОВАЛЕНТНОГО ЦИНКА В СИСТЕМЕ Zn—ZnCl_2**

Методом спектроскопии электронного поглощения установлено, что при контакте цинка с расплавленным хлоридом цинка в смеси $\text{NaCl—NH}_4\text{Cl}$ образуются соединения низших степеней окисления Zn_2Cl_2 (ионы Zn_2^{2+}) и ZnCl (ионы Zn^+). Образование интермедиатов — ионов Zn_2^{2+} и Zn^+ — характеризуется появлением полос на спектрах электронного поглощения Zn_2^{2+} в области 263, Zn^+ — 310 нм. Изучена кинетика образования димоноклоридов Zn_2Cl_2 и моноклоридов ZnCl , а также зависимость анодных и катодных выходов цинка по току от плотности тока. Предложен механизм анодного растворения цинка в хлоридных расплавах с образованием моно- и димоноклоридов и катодного выделения цинка в зависимости от плотности тока и температуры.

ВВЕДЕНИЕ. Цинк и его соединения высокой чистоты широко используются при синтезе интерметаллических полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, $\text{ZnS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$, ZnCdTe) [1]. Практическое применение цинка обусловлено уникальными физико-химическими свойствами, которые зависят от степени его чистоты [2]. С помощью высокочистого цинка в электронной и радиоэлектронной промышленности получают высококачественные нанокристаллы $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ [3], инфракрасные антиотражающие пленки ZnSe [4], новые материалы оптоэлектроники для инфракрасного диапазона [5], жидкокристаллические оптические пленки $\text{ZnS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ [6], композитные солнечные элементы ZnSe/GaAs/Ge [7], выращивают нанотрубки, монокристаллы и нанопроволоки [8]. Широкое применение получили светодиоды на основе ZnCdTe/ZnTe с p - n -переходами, желто-зеленые светодиоды и лазерные диоды со сверхрешетками MgZnCdSe/BeZnTe [9], зеленые и синие светодиоды на основе активированного слоя ZnS/SeTe [10]. Физико-химические свойства цинка наряду с кадмием привлекают исследователей при разработке технологий по извлечению и очистке ядерного топлива в расплавленных солевых системах с жидким металлическим цинком в качестве катода [11].

Устойчивый рост потребления цинка и применение его в высокотехнологических процессах требуют повышения его чистоты и увеличения его производства. Для получения цинка высокой чистоты существуют различные методы, учитывающие физико-химические свойства цинка: электролиз с жидкими амальгамами [12] и твердыми цинковы-

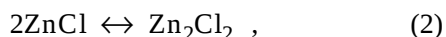
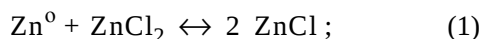
ми анодами в водных электролитах различного состава, вакуумная дистилляция [13], ректификация [14], зонная очистка [15].

Анализ известных методов очистки цинка показал, что они требуют сложного технологического оборудования, высоких удельных энергозатрат, расходов дефицитных реагентов и дорогостоящих термостойких материалов для изготовления ректификационных колонн [16]. В большинстве случаев известные технические решения по получению чистых металлов не удовлетворяют требованиям полупроводниковой промышленности. Только комплексное использование нескольких способов рафинирования позволяет получать цинк высокой чистоты. В последнее время исследователями ведутся поиски новых методов рафинирования, которые позволили бы повысить эффективность очистки основного металла от металлов-примесей, исключить многостадийность операций на этапе доведения металла до высокой чистоты, увеличить число удаляемых элементов в одном технологическом процессе. Одним из таких методов является рафинирование металлов в расплавленных солевых электролитах, содержащих их соединения низших степеней окисления. Электродные процессы в таких электролитах протекают с участием соединений цинка низших степеней окисления, которые обладают высокой разделительной способностью по отношению к сопутствующим примесям, значительной электропроводностью и низким давлением пара. Особенности строения и транспортные свойства соединений цинка низших степеней окисления в расплавленном состоянии обу-

словливают их преимущества в качестве электро-моторного компонента электролита по сравнению с устойчивыми соединениями цинка высшей степени окисления. Поскольку перенос тока в расплавленных солевых композициях осуществляется ионами цинка со степенью окисления (1+), то при пропускании 1 А·ч электричества на катоде должно выделиться цинка в 2 раза больше, чем в расплавах, содержащих соединения цинка, например, ZnCl_2 в системе $\text{Zn}^0\text{—ZnCl}_2$ со степенью окисления (2+).

При изучении равновесия в расплавах системы $\text{Zn}^0\text{—ZnX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) было доказано, что растворение металлов в собственных солевых расплавах зависит от аниона соли и температуры [17]. Так, для системы $\text{Zn}^0\text{—ZnCl}_2$ при температуре 500 °С концентрация ионов Zn^+ в солевой фазе составляет 0.18 % мол., при 700 °С – 1.64, в системе $\text{Zn}^0\text{—ZnBr}_2$ при 500 °С – 1.64, для системы $\text{Zn}^0\text{—ZnI}_2$ при 500 °С – 0.28, а при 700 °С – 1.65 % мол. [18].

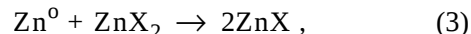
Исследование кинетики и механизма образования низших степеней окисления ионов Zn^+ в системе $\text{Zn}^0\text{—ZnX}_2$, в которых протекают реакции:



представляет не только научный, но и практический интерес. Получение стабильных соединений цинка низших степеней окисления — это возможность создания новых высокопроизводительных технологических процессов его рафинирования. Поэтому необходимо исследовать закономерности образования частиц низших степеней окисления на межфазных границах. Использование процесса рафинирования металлов в электролитах, содержащих соединения низших степеней окисления, позволит снизить стоимость металла, улучшить качество очистки по сравнению с применяемым в настоящее время водным электролизом [19]. В водных растворах хлорид цинка склонен к образованию комплексных солей $\text{Me}[\text{ZnCl}_3]$, $\text{Me}_4[\text{ZnCl}_6]$, в зависимости от его концентрации могут существовать $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ZnCl^+ адс., $[\text{ZnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ [20]. В расплавах хлорид цинка существует преимущественно в виде полимерных ассоциатов $(\text{ZnCl}_2)_n$ построенных тетраэдрами $[\text{ZnCl}_4]$, связанными мостиковыми связями Zn—Cl [21].

В расплавленном состоянии металлический цинк также взаимодействует с бромидами и иоди-

дами цинка (II), образуя соединения цинка низших степеней окисления по реакции [22]:



где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$.

В настоящем сообщении представлено исследование взаимодействия металлического цинка с расплавом, содержащим хлорид-ионы Zn^{2+} , методом электронной спектроскопии. Приведены данные по электрохимическому рафинированию цинка и предложен механизм образования ионов Zn^+ по реакции репропорционирования (РПП).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Образование соединений цинка низших степеней окисления на границе раздела $\text{Zn}^0\text{—Zn}^{2+}$ в хлоридных электролитах исследовали с помощью электронной спектроскопии, которая позволяет по изменению интенсивности поглощения света непосредственно в реакционной среде регистрировать изменение ее состава без отбора проб из объема расплава. Метод дает возможность идентифицировать продукты реакции, которые нельзя выделить из реакционной среды в силу их высокой реакционной способности и сдвиге равновесия в сторону исходных компонентов при снижении температуры. Эксперименты выполняли на приборе Specord UV-VIS в герметичной кварцевой кювете с плоскопараллельными окнами и длиной оптического пути 1 см. Кинетику образования ионов Zn^+ изучали по поглощению света расплавом заданного состава при погружении в него цинковой пластинки площадью 2 см². Луч света пропускали по поверхности пластины. Собственное оптическое поглощение расплава компенсировали расплавом того же состава в кювете сравнения. Кинетику образования низших степеней окисления цинка проводили в системе состава: ZnCl_2 — 46, NaCl — 20, NH_4Cl — 34 % мол. при 200 °С.

В работе применяли реактивы квалификации ос.ч., которые подвергали дополнительной перекристаллизации и очистке, тщательно обезвоживали. Общую концентрацию ионов Zn^+ определяли с помощью перманганометрии по методике, приведенной в работе [23].

Равновесие реакции (1) зависит от температуры, количественного и качественного состава реакционной среды. Атом цинка в основном состоянии имеет внешнюю электронную конфигурацию $3d^{10}4s^2$ и, следовательно, может образовывать соединения в двух степенях окисления. В водных растворах образование ионов Zn^+ обнаружено при

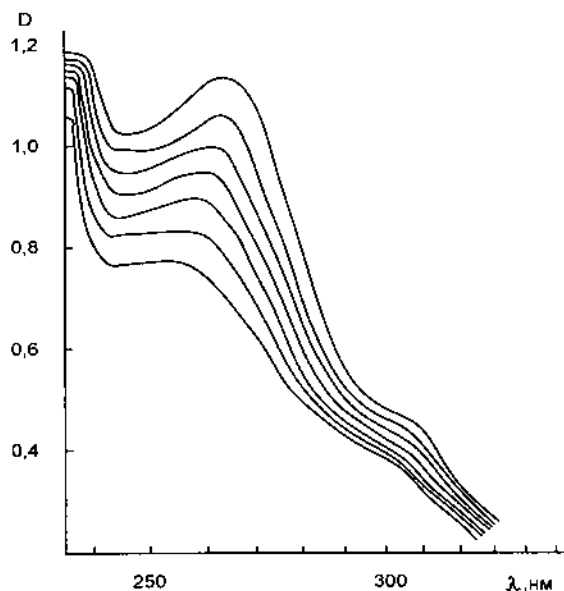
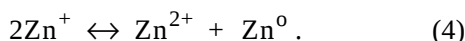


Рис. 1. Изменение интенсивности полос поглощения электронных спектров расплавов системы $Zn^0 + ZnCl_2 - NaCl - NH_4Cl$ во времени.

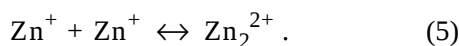
радиолизе водных растворов, содержащих ионы Zn^{2+} [24], причем образующиеся при радиолизе ионы Zn^+ переходят в устойчивое валентное состояние Zn^{2+} по реакции диспропорционирования:



Ионы Zn^+ неустойчивы и подвергаются реакции диспропорционирования с высокой скоростью, константа скорости по данным работы [25] равна $1.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

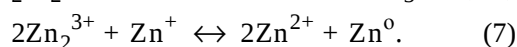
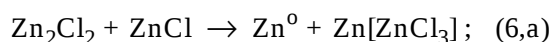
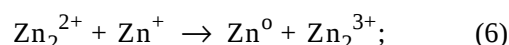
На рис. 1 показано изменение интенсивности полос электронных спектров поглощения расплавов системы $Zn^0 - ZnCl_2 - NaCl - NH_4Cl$ во времени. Первый спектр записывали через 1 мин после контакта металлической цинковой пластины с расплавом, каждый последующий — с интервалом 2 мин. Из полученных результатов видно, что при контакте цинковой пластины с расплавом регистрируется интенсивная полоса поглощения с максимумом в области 263 нм. Благодаря высокой скорости протекания реакции (3) и сдвигу равновесия вправо, концентрация Zn^{2+} в исследуемых расплавах составляла $3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/см³.

Методом импульсного радиолиза [26] показано, что интермедиат Zn^+ — высокоактивная частица и проявляет склонность к димеризации:



Образование димерных частиц Zn_2^{2+} обуславливает появление на спектрах полос поглощения в области 263 нм (рис. 1). Сдвиг равновесия реакции (3) вправо увеличивает время жизни иона Zn^{2+} , что согласуется с результатами работы [25].

Из приведенных на рис. 1 данных следует, что в области оптического поглощения 310 нм наблюдается плечо, которое может быть связано с протеканием следующих реакций:



Следует отметить, что зависимость оптической плотности реакционной смеси в области образования субионов Zn_2^{2+} и Zn^+ от содержания $Zn[ZnCl_2]$, $Zn[ZnCl_3]$ в реакционной смеси подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера (рис. 2).

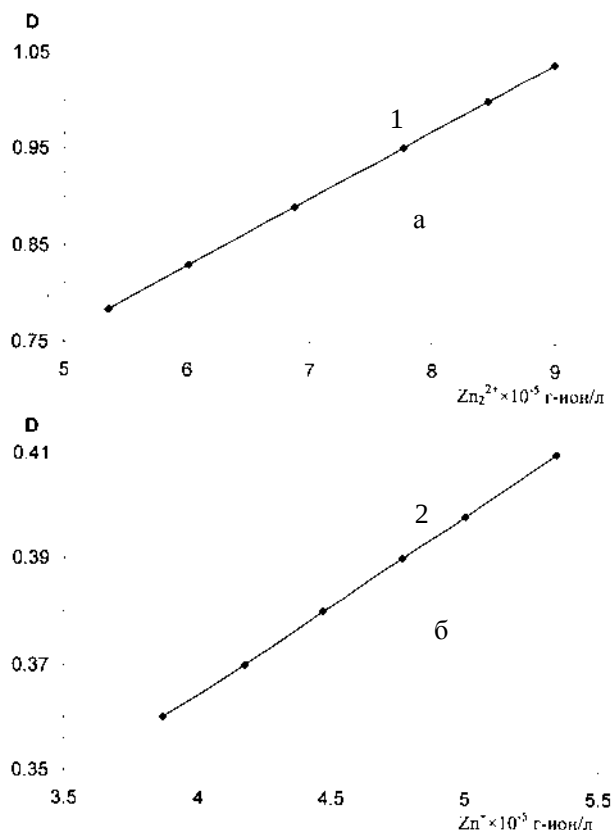
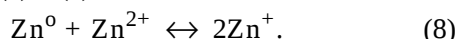


Рис. 2. Зависимость оптической плотности расплавов системы $Zn^0 + ZnCl_2 - NaCl - NH_4Cl$ от концентрации интермедиатов Zn_2^{2+} (а) и Zn^+ (б) от времени контакта при образовании дихлоридов (Zn_2Cl_2) (1) и монохлоридов ($ZnCl$) (2).

Это дает основание полагать, что, наблюдая за изменением оптической плотности во времени, спектроскопическим методом можно изучать кинетику образования катионов Zn_2^{2+} и Zn^+ согласно уравнениям (5) и (8):



Если считать, что D_0 — оптическая плотность реакционной смеси в начале равновесия (5), D_τ — в момент времени τ , а D_∞ — за бесконечно большое время, достаточное для полного превращения ионов цинка одной степени окисления в другую, то разность $D_\tau - D_\infty$ будет пропорциональна концентрации ионов Zn^+ в момент времени τ , а $D_0 - D_\infty$ — в начале регистрации спектров. Приняв, что равновесие (8) описывает кинетическое уравнение первого порядка, зависимость образования равновесных концентраций интермедиатов одновалентного цинка в реакционной смеси от времени можно представить уравнениями:

$$(D_\tau - D_\infty) = (D_0 - D_\infty) \cdot \exp(-k\tau) \quad (9)$$

или

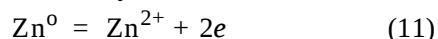
$$\lg(D_\tau - D_\infty) = \lg(D_0 - D_\infty) - k\tau/2.303, \quad (10)$$

где k и τ — константа и время образования соответствующих соединений. В координатах $\lg(D_\tau - D_\infty)$ — τ эта зависимость имеет вид прямой с угловым коэффициентом, равным $k/2.303$.

Анализ полученных данных показал, что изменение оптической плотности реакционной смеси в случае образования Zn_2^{2+} и Zn^+ удовлетворительно описывается уравнением (10) (рис. 3).

Константы скорости образования комплексных катионов Zn_2^{2+} (Zn_2Cl_2) и Zn^+ ($ZnCl$), вычисленные по углу наклона линейных зависимостей 1 и 2 (рис. 3), составляют $1.99 \cdot 10^{-3}$ и $1.39 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, экспериментально показано, что при контакте цинка с расплавом $ZnCl_2$ образуются комплексные соединения цинка низших степеней окисления (Zn_2Cl_2).

При исследовании электрохимического поведения субионов цинка (I) установлено, что анодный выход по току цинка всегда больше катодного. Превышение теоретических значений выходов по току на аноде обусловлено тем, что наряду с обычной реакцией окисления цинка с получением наиболее устойчивых двухвалентных ионов:



протекают реакции образования его соединений низших степеней окисления:

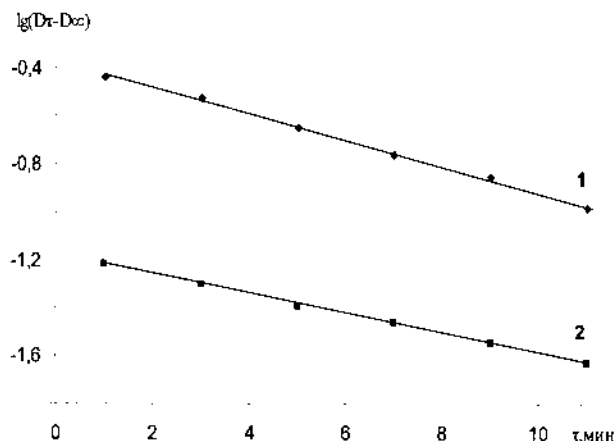
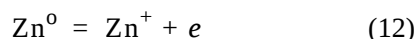
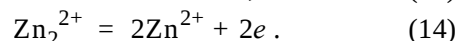
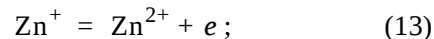


Рис. 3. Зависимость оптической плотности расплавов системы $Zn^0 + ZnCl_2 - NaCl - NH_4Cl$ от времени при образовании дихлоридов (Zn_2Cl_2) (1) и монохлоридов ($ZnCl$) (2) интермедиатов.

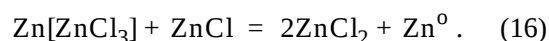
и по уравнению (8) — реакция репропорционирования, существование которой подтверждено нами и авторами работы [27] спектрофотометрическим методом. Стабилизации интермедиатов цинка способствует присутствие в исследуемой системе металлического цинка.

Для систем расплавленный металл—расплавленный галогенид характерно формирование субионов и свободных электронов [18]. Повышению устойчивости низших степеней окисления цинка способствует их склонность к димеризации по уравнениям (5) и (6).

Образование димеризованных ионов Zn_2^{2+} в системе $Zn^0 - ZnCl_2$ доказано методами ИК-, КР-спектроскопии и рентгеновским анализом [28]. При плотности тока выше 310 мА/м^2 наблюдается понижение анодного выхода по току, что следует отнести за счет окисления образовавшихся субионов:

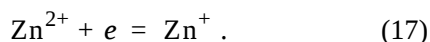


При этом соответственно уменьшается доля тока, расходуемого на растворение металлического цинка. Приближению выходов цинка по току к теоретическому значению (100 %) в известной мере способствует диспропорционирование ионов цинка низших степеней окисления:



Катодный выход по току в интервале плот-

ностей тока $(1-3) \cdot 10^3 \text{ А/м}^2$ составляет 97—99 %. При более высоких плотностях тока отмечено снижение выхода по току на катоде. Вблизи межфазной границы $\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$ существуют субионы Zn^+ и Zn_2^{2+} [27, 28]. Повышению их концентрации в прикатодной области должно способствовать протекание электрохимической реакции:



Поскольку при электролизе электроды находятся в непосредственной близости друг от друга, существующие в прикатодной области интермедиаты Zn^+ и Zn_2^{2+} могут диффундировать к аноду и окисляться на нем до двухвалентных ионов по реакциям (13) и (14). Окислительно-анодные реакции (13), (14) и катодная реакция (17) обуславливают увеличение анодного и снижение катодного выхода цинка по току. Рост температуры также способствует увеличению выхода по току цинка на аноде и уменьшению его на катоде. Повышение температуры способствует смещению равновесия (8) вправо и протеканию побочных $\text{Ox} - \text{Red}(\text{Zn}^+ + \text{Ox} = \text{Zn}^{2+} + \text{Red})$ реакций [22]. Данный процесс при высоких температурах, очевидно, и вызывает потери интермедиатов на электродах, а, следовательно, и возрастающее различие наблюдаемых значений выходов по току на электродах.

ВЫВОДЫ. Таким образом, полученные результаты показали, что при контакте металлического цинка с ионами Zn^{2+} в расплаве образуются интермедиаты — ионы одновалентного цинка Zn_2^{2+} и Zn^+ , что характеризуется появлением на спектрах электронного поглощения полос в области 263 и 310 нм соответственно.

Зависимость интенсивности полос поглощения от времени контакта ионов Zn^{2+} с металлическим цинком использована для оценки кинетических параметров образования Zn_2^{2+} и Zn^+ . Константы скорости образования интермедиатов Zn_2^{2+} и Zn^+ , вычисленные по углу наклона линейной зависимости $\lg(D_\tau - D_\infty)$ от τ , составляет $1.99 \cdot 10^{-3}$ и $1.39 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Формирование соединений низших степеней окисления цинка происходит при контактном взаимодействии цинка с ионами Zn^{2+} , что подтверждено данными электрохимических исследований.

Определено влияние условий электролиза на массообмен ионов цинка (II) с металлическим цинком электродов. Установлено, что с увеличением плотности тока и температуры выход цинка по току на аноде возрастает. Показано, что наб-

людаемая зависимость обусловлена образованием соединений цинка в низших степенях окисления. Полученные результаты могут быть использованы для оценки параметров электрохимического рафинирования цинка в солевых расплавах.

РЕЗЮМЕ. Методами електронної спектроскопії поглинання встановлено, що при контактуванні цинку з розтопом хлориду цинку в суміші $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}$ утворюються сполуки з низькими ступенями окиснення Zn_2Cl_2 (йони Zn_2^{2+}) та ZnCl (йони Zn^+). Утворення інтермедіатів — йонів Zn_2^{2+} та Zn^+ — характеризується появою смуг в електронних спектрах поглинання для Zn_2^{2+} в області 263, а для Zn^+ — 310 нм. Вивчено кінетику утворення димонохлоридів Zn_2Cl_2 та монохлоридів ZnCl , а також залежність анодних і катодних виходів цинку в хлоридних розтопах з утворенням моно- та димонохлоридів і катодного виділення цинку в залежності від густини струму і температури.

SUMMARY. It has been found by electron absorption spectroscopy that when zinc is in contact with molten zinc chloride, compounds in lower oxidation states: Zn_2Cl_2 (Zn_2^{2+} ions) and ZnCl (Zn^+ ions) are formed in the $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}$ mixture. The formation of intermediates (Zn_2^{2+} and Zn^+ ions) is characterized by the appearance of bands in electron absorption spectra of Zn_2^{2+} (at 263 nm) and Zn^+ (at 310 nm). The kinetics of formation of dizinc dichlorides Zn_2Cl_2 and zinc monochlorides ZnCl and the dependence of anodic and cathodic current yields of zinc on current density have been studied. A mechanism of the anodic dissolution of zinc in chloride melts with the formation of zinc monochlorides and dizinc dichlorides and cathodic deposition of zinc as a function of current density and temperature is proposed.

1. Breidenbach H. // Galvanotechnik. -1999. -**90**, № 12. -Р. 3385.
2. Девятых Г.Г., Яньков С.В. Высокочистые вещества. -1993. -№ 1. -С. 19.
3. Zhong Xinhua, Zhang Zhihua, Liu Shuhua // J. Phys. Chem. B. -2004. -**108**, № 40. -Р. 15552.
4. Lee Sung Hyun, Gupta Akhlesh, Wang Shanli // Sol. Energy Mater. and Sol.Cells. -2005. -**86**, № 4. -Р. 551.
5. Горбатюк И. Н., Остапов С.Э., Дремлюженко С.Г. // Физ. и техн. полупроводников. -2005. -**39**, № 9. -Р. 1053.
6. Shen Da-ke, Han Gaorong, Du Pi-yi // J. Zhejiang Univ. Sci. -2004. -**5**, № 2. -Р. 212.
7. Wang Aikun, Li Guochang, Zhou // J. Mater. Sci. and Technol. -2004. -**20**, № 5. -Р. 631.
8. Colli A., Hofmann S., Ferrari A.C. // Nanotechnology. -2005. -**16**, № 5. -Р. 139.
9. Белогорохов А.И., Белов А.Г., Денисов И.А. // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. -2001. -№ 4. -С. 62.
10. Hatanoka Y., Nizaula M., Nakamura A. // Appl. Surface Sci. -2001. -**175-176**. -Р. 462.

11. Wigeland R., Li S.X., Sofu T., Johnson A. // J. New. Mater. Electrochem. Syst. -2000. -3, № 3. -Р. 259.
12. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высококачественных металлов и металлоидов. Т. 1. Химические и электрохимические методы глубокой очистки. -Киев: Наук. думка, 2002.
13. Заявка №164046, Япония, МКИ С 22В 19/32. -Опубл. 20.12.80.
14. Заявка №1371739 ЕПВ МПК7 С22 В 9/02. -Опубл. 17.12.2003.
15. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высококачественных металлов и металлоидов. Т. 2. Физико-химические и кристаллизационные методы глубокой очистки. -Киев: Наук. думка, 2003.
16. Еришов Б.Г. // Успехи химии -1981. -50, № 12. -С. 2138.
17. Укше Е.А., Букур Н.Г. // Там же. -1961. -30, № 2. -С. 243.
18. Heyman E., Martin R. J., Mulcahy M.F. // J. Phys. Chem. -1943. -47, № 1. -Р. 473.
19. Fray D.I. // Metals and Mater. Soc. -2001. -53, № 10. -Р. 26.
20. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 2.
21. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. -Киев: Наук. думка, 1977.
22. Александров Б.Н., Удовиков В.И., Зименко Т.А. // Получение и исследование свойств чистых металлов. -Харьков: Изд-во Харьк. физ.-тех. ин-та, 1970. -С.10.
23. Козин В.Ф., Омельчук А.А. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -2006. -№ 2. -С. 392.
24. Emons H.H. // Chem. Zvesti. -1974. -28, № 4. -Р. 433.
25. Еришов Б.Г. // Изв. АН. Сер. Хим. -1996. -№ 1. -С. 10.
26. Еришов Б.Г. // Успехи химии -1997. -66, № 2. -С. 103.
27. Gregorczyk Z. // Roczn. Chem. -1970. -44, № 5. -Р. 989.
28. Cutforth B.D., Gillespie R.J., Ummat P.K. // Rev. Chim. Miner. -1976. -13, № 1. -Р. 119.

Институт общей и неорганической химии
им.В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 30.12.2009

УДК 541.13: 621.357

М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, Е.В. Богоявленская

ПРИНЦИПЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ: РЕЖИМЫ ОКСИДИРОВАНИЯ

Предложена динамическая модель процесса гомогенизации поверхностного слоя сплавов алюминия за счет растворения упрочняющих фаз интерметаллидов в парциальных анодных реакциях и установлены значения параметров аппроксимации. Показано, что уровень коррозионной стойкости сплавов может быть существенно повышен при микродуговом оксидировании в растворах, содержащих соединения кобальта и марганца, в присутствии которых происходит формирование покрытий сложными оксидами. Химическое сопротивление таких оксидов существенно выше вследствие более значительной толщины, меньшей пористости, повышенной стойкости в щелочных средах и более высокого удельного электрического сопротивления.

Для получения покрытий значительной толщины с развитой поверхностью на сплавах алюминия и обеспечения адгезионного взаимодействия с подложкой нашли применение высокоэнергетические режимы анодирования [1]. Обработка в режиме микродугового оксидирования (МДО) позволяет формировать многофункциональные покрытия с широким комплексом свойств — механически прочные и износостойкие, электроизоляционные, термо- и коррозионностойкие, каталитически активные. Применение предложенных нами дифосфатов щелочных металлов в качестве лигандов электролитов для МДО либо основного

их компонента [2] может позволить не только наносить оксидные покрытия на сплавы алюминия различного состава, но и существенно повысить уровень их функциональных свойств. Проверка указанного предположения и составила предмет исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследования проводили на алюминии и промышленных медьсодержащих сплавах алюминия (СА): АМц, Д16 и АА 2024. Образцы толщиной 2.0 мм оксидировали в кислых (H_2SO_4) и щелочных (KOH) электролитах [3] как в классическом варианте доискрового анодирования, так и в микродуговом режиме [4]

© М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, Е.В. Богоявленская, 2010

при гальваностатической поляризации плотностью тока 500—2000 А/м² до конечного напряжения 120—240 В. Оксидировали в условиях принудительного охлаждения для поддержания температуры кислых электролитов 273—278 К, щелочных – 298—303 К. Коррозионную стойкость металлоксидных систем (МОС) определяли по результатам анализа спектров электродного импеданса (СЭИ) при потенциале свободной коррозии. Измерения проводили с использованием частотного анализатора FRA-2 в интервале частот 10⁻²—10⁵ Гц, амплитуда сигнала 10 мВ. Рабочим электродом служили образцы исследуемых СА с оксидными покрытиями, вспомогательным — платиновая сетка. Тестовые коррозионные испытания проводили в 0.1 М водном растворе Na₂SO₄ и 0.01 М NaOH. СЭИ анализировали, используя программу ZView (Scribner Associates). Поверхность образцов исследовали сканирующим электронным микроскопом ZEISS EVO 40-XVP. Изображение поверхности получали с помощью регистрации вторичных электронов сканированием электронного пучка по поверхности, что позволяло с высокой разрешающей способностью и хорошей контрастностью исследовать топографию поверхности. Фотографии поверхности получали при увеличениях 100, 500, 1000 и 2000. Для обработки изображений использовали программную среду SmartSEM. Химический состав поверхности определяли из анализа характеристического рентгеновского спектра, который регистрировали с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350. Возбуждение рентгеновского излучения осуществляли облучением образцов пучком электронов с энергией 15 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Сопоставительный анализ полученных зависимостей (рис. 1) свидетельствует, что формирование барьерного слоя прежде всего происходит на чистом алюминии, тогда как выход на режим микродугового оксидирования сплавов АМц и Д16 происходит в течение более продолжительного времени. Это вполне логично и обусловлено наличием в поверхностном слое обрабатываемых сплавов интерметаллических соединений (ИМС) различной природы.

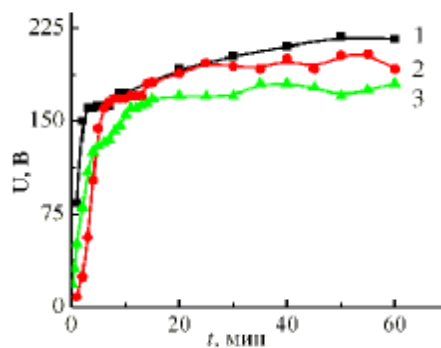


Рис. 1. Формовочные зависимости МОС алюминия и его сплавов при плотности тока 500 А/м² в 1 М К₄Р₂О₇: 1 — Al; 2 — АМц; 3 — Д16.

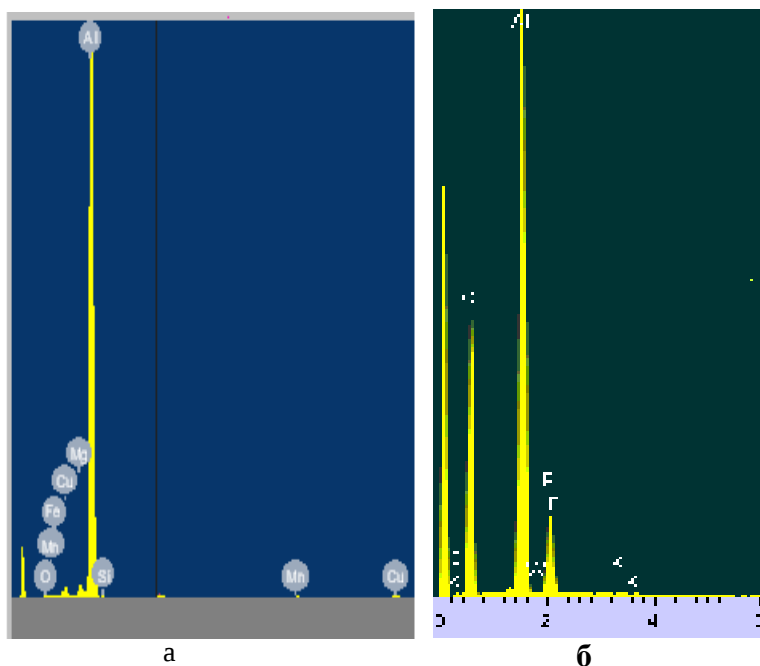


Рис. 2. Рентгеновские спектры поверхностных слоев сплава Д16: а — в исходном состоянии; б — после МДО в растворе дифосфатов.

В присутствии ИМС часть анодного тока расходуется на парциальные реакции окисления отдельных компонентов интерметаллидов, в результате чего происходит гомогенизация поверхности, а часть тока расходуется на формирование оксидов основной матрицы алюминия. Отражением этого служит и изменение химического состава поверхности, как следует из анализа характеристических рентгеновских спектров (рис. 2). Анализ топографии поверхности образцов (рис. 3) отражает динамику перехода от почти ювенильной по-

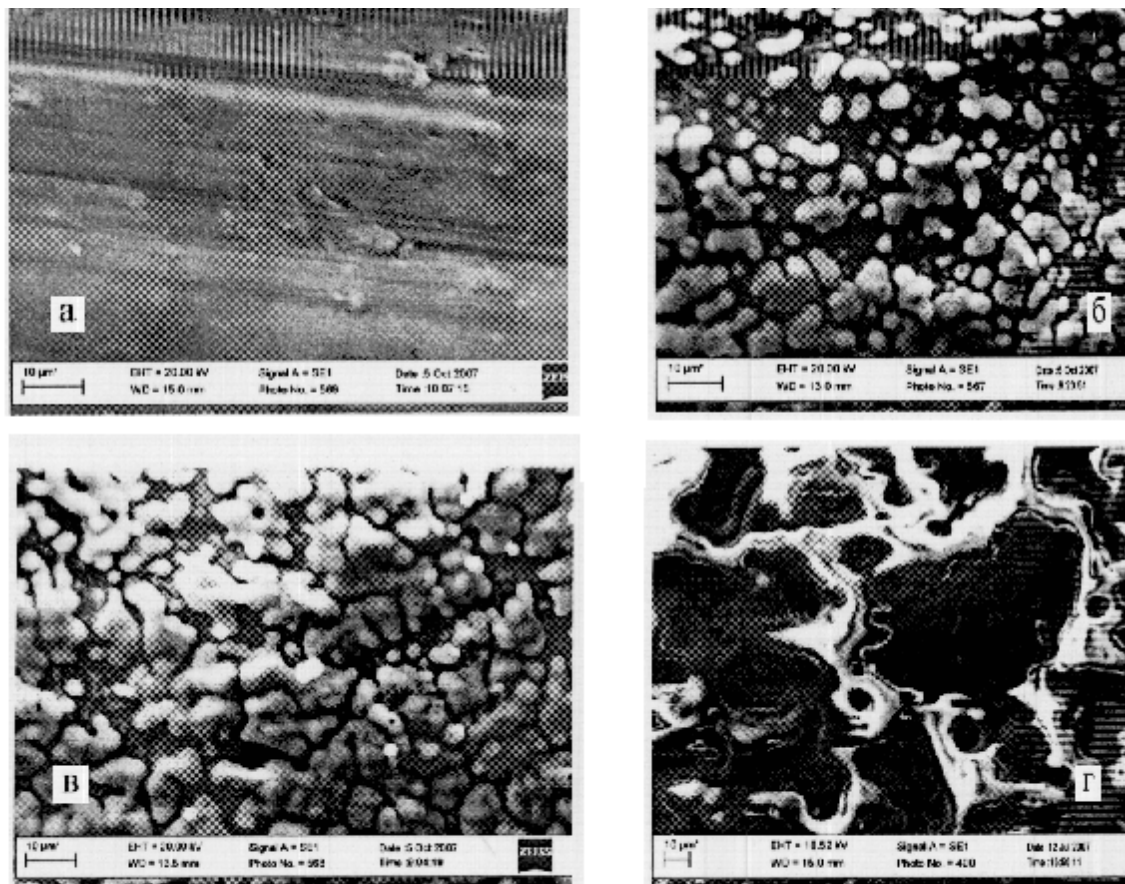


Рис. 3. Изменение топографии поверхности сплава Д16 при МДО в растворе дифосфата в течение 5 (а), 7 (б), 10 (в) и 30 (г) мин. Увеличение в 1000 раз.

поверхности (а) к локальному анодному растворению легирующих элементов и оксидированию матрицы сплава (б, в) с формированием барьерной оксидной пленки и образованием толстослойного покрытия в режиме МДО (г). В последнем случае в покрытиях присутствует микропористая глобулярная структура, микропоры часто соединены между собой. Можно утверждать, что на поверхности конверсионного слоя присутствует трехмерная пористая структура-сетка, которая в глубине слоя становится менее выраженной. Несмотря на это, по оценке авторов работы [5] общая пористость такого конверсионного слоя невелика (около 5 %) и может возникать вследствие выделения кислорода во время процесса МДО. Высокие температура и давление обуславливают наличие высоких концентраций растворенного кислорода в переплавленных оксидах и в закрытых порах. С другой стороны, пористость способствует формированию конверсионного покрытия большей толщины всле-

дствие облегчения электрического разряда между электролитом и субстратом.

Особый интерес представляет анализ изменения состава поверхности СА в течение промежутков времени, соответствующих именно начальным участкам формовочных зависимостей. Динамику снижения содержания легирующих компонентов $\omega(t)$ в поверхностном слое сплава Д16 в процессе МДО можно описать с использованием хронограмм безразмерной величины $\chi(t) = \omega(t)/\omega_s$, то есть отношением текущего значения содержания компонента сплава к начальному (максимальному) значению. Экспериментально полученные зависимости распределения легирующих компонентов от времени электролиза (рис. 4, а) имеют идентичную форму, адекватно отражая изменение состава поверхности, а некоторое статистическое рассеивание, например, для марганца (рис. 4, б), обусловлено использованием результатов измерения $\omega(t)$ на локальных, отличающихся состоянием и химиче-

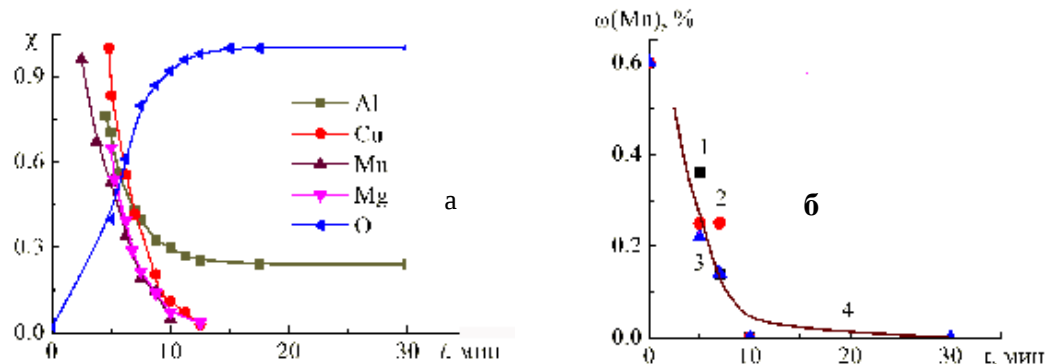


Рис. 4. Экспериментальная (а) и формализованная (б) хронограммы содержания легирующих компонентов в поверхностном слое сплава Д16 при МДО в растворах дифосфатов. Цифры соответствуют результатам измерения на выступах (1), впадинах (2) и средним значениям (3). Сплошная линия (4) — расчет по уравнению (2).

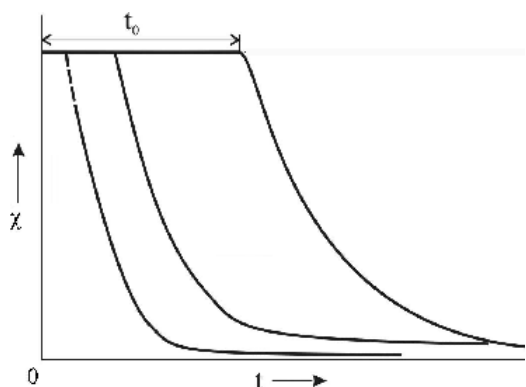


Рис. 5. Формализованные хронограммы содержания легирующих компонентов в поверхностном слое сплава Д16 при МДО в растворах дифосфатов.

ским составом, участках (см. рис. 2).

На хронограммах $\chi(t)$ можно выделить три независимых участка: линейный — в начале экспозиции, последующий спад (по форме близкий к экспоненциальному) и линейный участок при значительной продолжительности электролиза. Такую геометрию хронограмм элементного состава поверхности по отдельным компонентам $\omega(t)$ можно представить формализованной асимптотикой (рис. 5):

$$\chi(t) = \begin{cases} 1, & 0 \leq t \leq t_0 \\ \lambda(t), & t_0 \leq t < \infty \end{cases} \quad (1)$$

где $\lambda(t)$ — функция, характеризующая снижение содержания легирующих компонентов в поверхностном слое сплава при окислении; t_0 — параметр локализации, то есть продолжительность иммунного состояния электрода до начала изменения состава поверхностного слоя при МДО.

Естественно, что параметры $\lambda(t)$ и t_0 зависят

от значительного числа факторов и должны быть определены заранее. Формализованное описание состояния поверхности (1) отражает тот факт, что время завершения МДО совпадает с практически полным растворением легирующих компонентов из поверхностного слоя сплава, то есть предельный уровень этих величин при $t \rightarrow \infty$ составляет $\omega(t) = 0$. В то же время известно, что при окислении сплава Д16 в электролитах, отличных по составу от дифосфатных, даже в режиме МДО содержание легирующих элементов в поверхностном слое покрытия уменьшается незначительно, (см., например, [6]), содержание Mn снижается до 0.25 %, Fe — до 0.2 %, а Cu — лишь до 3.0 % мас.

Описание динамического участка хронограмм $\chi(t)$ сводится к установлению аналитического вида функции $\lambda(t)$. Такую задачу решим в предположении, что в простейшем случае зависимость $\lambda(t)$ может быть описана уравнением, близким по форме к функции риска распределения Вейбулла, применение которого к описанию физико-химических процессов хорошо известно:

$$\lambda(t) = a \cdot t^b, \quad (2)$$

где a — параметр масштаба; b — параметр формы.

После логарифмирования уравнение (2) linearизуется в координатах

$$Y = A + b X \quad (3)$$

с учетом замены $Y = \ln \lambda(t)$, $A = \ln a$, $X = \ln t$.

Экспериментальные данные (рис. 6) linearизуются зависимостями $\omega(t)$, значения параметров которых приведены в табл. 1. Рассчитанные по уравнению (2) хронограммы $\omega(t)$ адекватны экспериментальным (рис. 4, б, кривая 4). Следует отметить, что существует зависимость параметров фор-

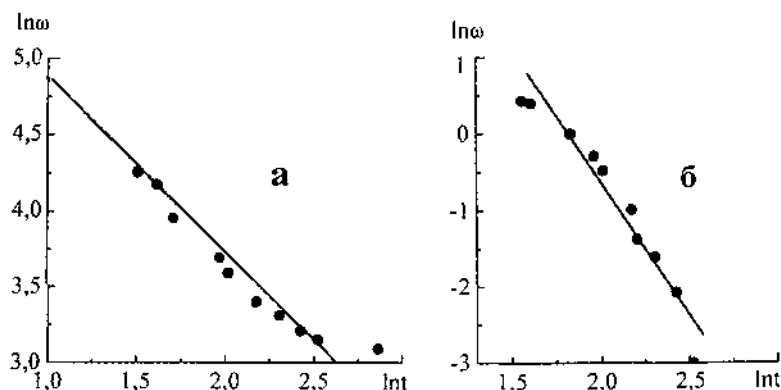


Рис. 6. Определение параметров функции $\omega(t)$ при МДО сплава Д16 в растворах дифосфатов по отдельным компонентам: Al (а) и Cu (б).

Т а б л и ц а 1

Параметры функции $\lambda(t)$ при МДО сплава Д16 в растворах дифосфатов

Элемент в поверхностном слое	a	b	t_0 , мин
Al	400	-1.15	5–10
Cu	400	-3.3	3–5
Mg	121	-3.0	3–5
Mn	5.0	-2.0	≤ 5
O	25.8	0.36	≤ 5

мы и масштаба от природы легирующих компонентов ИМС (табл. 1), а также технологических параметров электролиза и состава электролита, что создает предпосылки для их оптимизации. Так, из анализа рис. 4 следует, что параметру локализации t_0 можно поставить в соответствие длительность кинетического участка формовочных зависимостей $U(t)$ — время выхода на уровень напряжения, соответствующего зажиганию микродуговых разрядов. Действительно, эта характеристика преимущественно обусловлена технологическими параметрами электролиза и составом компонентов электролита оксидирования. Определить t_0 можно из хронограмм $\omega(t)$, причем t_0 уменьшается с ростом плотности тока гальваностатического оксидирования, но поскольку результаты характеризуются значительным рассеиванием, в качестве оценки нами выбран линейный участок $\omega(t) = \omega_s$ при $0 \leq t \leq t_0$.

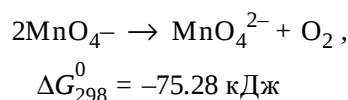
Достаточно интересными оказались результаты анализа других параметров функции $\lambda(t)$. Так,

значения параметра масштаба для отдельных элементов ИМС образуют несколько групп: $4 \cdot 10^2$ для алюминия и меди, $1.2 \cdot 10^2$ — для магния и 5.0 — для марганца. Учитывая физический смысл параметра a , можно утверждать, что скорость реакций с участием первых двух сплавобразующих элементов существенно выше, чем остальных, что находится в полном соответствии с результатами кинетических исследований. Однако к наиболее интересным выводам приводит анализ параметра формы b , который, на наш взгляд, отражает особенности механизма реакций. Действительно,

близкие значения параметра b для меди и магния характеризуют их ионизацию до двувалентных катионов M^{2+} с последующим образованием анионных комплексов, тогда как иное значение b для марганца служит свидетельством образования оксоанионов состава MnO_4^- либо MnO_4^{2-} . Более глубокое окисление марганца, вероятно, и обуславливает низкую скорость процесса, то есть величину a . Алюминий же окисляется с формированием оксидной пленки — отражением этого служит значительно более низкое значение параметра b , а иммобилизацию кислорода в состав пленки — его положительное дробное значение. Установленные закономерности создают предпосылки для непрерывного мониторинга процесса оксидирования и разработки на их основе инструментальных способов управления свойствами покрытий.

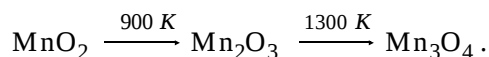
Еще один способ повышения КС и других функциональных свойств сплавов алюминия базируется на выявленной нами возможности осаждения в режиме МДО многокомпонентных МОС [7] как следствие электрохимических и термохимических превращений. В состав таких прочно адгезированных МОС могут быть инкорпорированы оксиды элементов, входивших в состав оксоанионов и катионов. В частности, в работе [8] представлена обобщенная схема процессов, протекающих в щелочном растворе перманганата калия, базирующаяся на результатах термодинамического анализа возможных высокотемпературных реакций в разрядном канале, прилегающем слое электролита и на границе оксид / электролит. Так, электрохимическое окисление алюминия и кислорода сопровождается термолизом воды в высокотемпературной зоне с образованием радикалов $OH^\bullet$ и

молекул O_2 . Последние, с учетом возможности резонансного захвата электрона [9], диссоциируют на частицы O и O^- , диффундирующие в фазовом оксиде и окисляющие металл. Одновременно протекают реакции термического внутримолекулярного окисления–восстановления перманганат-ионов:



и диспропорционирования неустойчивых анионов MnO_4^{2-} .

Образующийся в обоих случаях диоксид марганца может включаться в решетку Al_2O_3 , учитывая близость ионных радиусов Al^{+3} (0.0535 нм) и Mn^{+4} (0.053 нм), либо подвергаться, согласно [10], дальнейшим высокотемпературным превращениям:



Таким образом, в низкотемпературной зоне и на границе оксид / электролит, по нашему мнению, образуется преимущественно диоксид марганца, а в высокотемпературной зоне разрядного канала возможно формирование двойного оксида марганца смешанной валентности, кристаллизующегося в решетке шпинели. При этом удельные электрические проводимости MnO_2 и Mn_3O_4 на несколько порядков превышают проводимость Al_2O_3 , поэтому напряжение искрения и формовки оказывается ниже в сравнении со щелочным электролитом, в котором формируется оксид алюминия. За счет кристаллизации обоих оксидов одновременно с оксидом алюминия, претерпевающим высокотемпературные фазовые превращения, обеспечивается их прочное сцепление с подложкой и равномерное распределение по поверхности. Приведенный анализ процессов МДО для СА позволяет сформулировать предпосылки управления составом и морфологией МОС путем выбора компонентов электролита и варьирования режимов синтеза.

При диагностике коррозионно-электрохимического поведения МОС по результатам анализа динамики годографов СЭИ в зависимости от продолжительности экспозиции и состава агрессивных сред был установлен тренд отклика. Временной доминантой отклика МОС становится

Т а б л и ц а 2

Токовый j_k и глубинный k_h показатели коррозии МОС

Коррозионная среда	Система	$j_k \cdot 10^6$, А/см ²		$k_h \cdot 10^3$, мм/год	
		1 сут	30 сут	1 сут	30 сут
0.1 моль/л Na_2SO_4	$Al Al_2O_3^*$	3.40	0.39	37.03	4.25
	$Al Al_2O_3, Mn_xO_y$	0.03	0.02	0.32	0.22
	$Al Al_2O_3, Co_xO_y$	0.04	0.004	0.44	0.04
0.01 моль/л $NaOH$	$Al Al_2O_3^*$	3.54	10.36	38.55	112.80
	$Al Al_2O_3, Mn_xO_y$	2.12	0.52	23.09	5.66
	$Al Al_2O_3, Co_xO_y$	1.93	0.70	21.02	7.62
	$Al Al_2O_3$	0.11	0.043	1.19	0.47

* Оксидное покрытие, полученное при традиционном оксидировании из сернокислого электролита.

трансформация эквивалентной схемы замещения Эршлера–Рэндлса в схему Войта, вполне укладывающаяся в рамки предположений о деградации МОС под влиянием коррозионных процессов. Значения токового j_k и глубинного k_h показателей скорости коррозии (табл. 2), рассчитанных по результатам импедансных измерений, свидетельствуют о существенном повышении коррозионной стойкости систем МДО в сравнении с традиционными оксидными.

Сопоставительный анализ элементного состава поверхности оксидированных образцов сплава Д16 свидетельствует о существенном различии результатов, полученных при МДО в стандартном сернокислотном электролите и электролите на основе дифосфата калия. Так, в первом случае отмечено снижение содержания меди и магния, а также отсутствие марганца, но в незначительном количестве присутствует сера (очевидно, в виде сульфат-ионов). В то же время в составе оксидной пленки на сплаве Д16, полученной микродуговым оксидированием в растворе дифосфата, указанные легирующие элементы отсутствуют полностью. Вполне логичным выглядит наличие в составе покрытия таких элементов, как калий и фосфор, по-видимому, в виде плава дифосфата калия.

ВЫВОДЫ. Таким образом, гомогенизация поверхности сплавов алюминия за счет МДО в растворах дифосфатов либо иных им подобных, удовлетворяющих сформулированным в работе требованиям, позволяет существенно повысить их

КС в условиях эксплуатации. Дальнейшее повышение уровня коррозионной стойкости сплавов может быть обеспечено созданием конверсионных бесхроматных покрытий либо покрытий сложными оксидами. Для усиления защиты возможно нанесение пигментированных органических покрытий, что, учитывая морфологию поверхности после МДО, позволяет ожидать высокий уровень адгезионного взаимодействия.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано динамічну модель процесу гомогенізації поверхневого шару сплавів алюмінію за рахунок розчинення зміцнюючих фаз інтерметалідів у парціальних анодних реакціях і встановлено значення параметрів апроксимації. Доведено, що рівень корозійної стійкості сплавів може бути суттєво підвищений при мікродуговому оксидуванні в розчинах, які містять сполуки кобальту та мангану, в присутності яких відбувається формування покриттів складними оксидами. Хімічний опір таких оксидів суттєво зростає внаслідок більш значної товщини, меншої поруватості, підвищеної тривкості у лужних середовищах і вищого питомого електричного опору.

SUMMARY. The dynamic model of aluminum alloys surface lays' homogenization using intermetallic phase's dissolution in partial anodic reactions is proposed and approximating parameters are found. The alloys' corrosion resistance level rises due to the complex oxides formation du-

ring micro arc oxidizing in cobalt and manganese containing electrolytes. Chemical resistance of such oxides increases sufficiently because of their lower thickness, less porosity, higher specific electric resistance and chemical immunity for alkaline media.

1. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К.И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. -Киев: Наук. думка, 1995.
2. Пат. 9332, Украина, МКИ С 25 D 11/02, 11/06. -Опубл. 15.09.05; Бюл. № 9.
3. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. -М.: Машиностроение, 1988.
4. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Крит Б.Л. и др. Микродуговое оксидирование (Теория, технология, оборудование). -М.: ЭКОМЕТ, 2005.
5. Curran J.A., Clyne T.W. // Acta Materialia. -2006. -54. -Р. 1985—1993.
6. Долговесова И.П., Баковец В.В., Никифорова Г.Л. и др. // Защита металлов. -1987. -23, № 7. -С. 699—702.
7. Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Коррозия: материалы, защита. -2007. -№ 10. -С. 36—40.
8. Ведь М.В. // Вопросы химии и хим.технологии. -2005. -№ 6. -С. 153—156.
9. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. -Новосибирск: Наука, 1991.
10. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. -М.: Химия, 2000.

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

Поступила 24.11.2009

УДК 541.135

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов

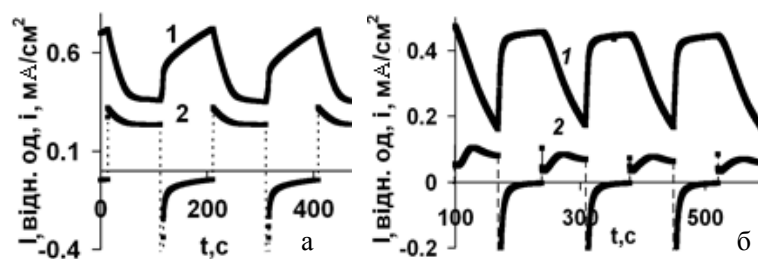
КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОХРОМІЗМУ В КАТОДНО ОСАДЖЕНИХ ПЛІВКАХ ГІДРООКСИДУ НІКЕЛЮ ТА ОКСИДУ НІОБІЮ

Методом катодного осадження отримані плівки гідрооксиду нікелю та оксиду ніобію. Встановлено, що електрохромні характеристики плівок добре відтворюються. Контраст забарвлення таких плівок є високим і знаходиться на рівні з іншими широко застосовуваними електрохромними матеріалами. Дослідження кінетики процесів забарвлення-знебарвлення виявило сповільненість дифузії протонів чи йонів літію в об'єм плівок. З результатів експерименту встановлена спільність механізму процесів забарвлення-знебарвлення плівок двох оксидів.

ВСТУП. Електрохромні оксиди NiO, Nb₂O₅ та оксиди деяких інших перехідних металів знаходять застосування в електрохромних дисплеях, оптичних модуляторах, вікнах з регульованим світ-

лопропусканням, дзеркалах заднього огляду в автомобілях [1]. Електрохромні плівки оксидів нікелю та ніобію значно поступаються в швидкості забарвлення-знебарвлення іншим електрохро-

© С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, 2010



Кінетика забарвлення–знебарвлення катодно осаджених плівок гідроксиду нікелю (а) та оксиду ніобію (б). а — $\lambda = 600$ нм, $E = 0.75$ — -0.75 В, відносно Ag/AgCl у 0.1 н. КОН; б — $\lambda = 500$ нм, $E = -2.5$ — 1.5 В, відносно графітового протиелектрода в пропіленкарбонаті з 1 М LiBF₄. 1 — графік світлопропускання, 2 — густини струму.

руху носіїв заряду у плівці з боку границі розділу Ni(OH)₂/електроліт. З нахилу прямої лінії, що проведена по експериментальним точкам на рисунку, а, для випадку обезбарвлення плівки при $E = 0.5$ В одержали $D_{\text{ef}} = \sim 3 \cdot 10^{-13}$ см²/с.

Знебарвлення плівки гідроксиду нікелю при значенні потенціалу $E = 0$ В протікає швидше, ніж при $E = 0.5$ В, тому що на її поверхні вже не може встановитися рівноважна для даного потенціалу концентрація протонів. Навіть повне зникнення забарвлення у поверхні електрохромної плівки не може компенсувати різниці потенціалів, прикладеної до границі розподілу плівка/електроліт. Нескомпенсована частина цієї різниці потенціалів створює електричне поле, що проникає в об'єм напівпровідникової плівки Ni(OH)₂ і прискорює входження протонів у плівку.

На рисунку, б показано результат вимірювання величини струму і світлопропускання катодно осадженої плівки Nb₂O₅ у циклах забарвлення і знебарвлення шляхом зміни її потенціалу.

Незважаючи на різні електрохімічні реакції, що протікають у циклах забарвлення і знебарвлення на електродах з плівками оксидів Ni і Nb, їх механізм має багато спільного. З наведених вище графіків кінетики електрохромного процесу видно, що реакції, пов'язані із знебарвленням, мають швидку стадію за рахунок прискорення йонів H⁺ або Li⁺ електричним полем, що виникає в об'ємі плівки. Напруженість цього поля пропорційна швидкості процесу знебарвлення таких плівок і

зростає в міру зміщення їх потенціалу відносно стаціонарного потенціалу цих електродів.

Таким чином, плівки NiO і Nb₂O₅, одержані методом катодного осадження, мають подібний електрохромний механізм знебарвлення, що проходить за рахунок прискорення йонів H⁺ або Li⁺ електричним полем, в об'ємі оксиду. При дослідженні кінетики їх зворотного забарвлення виявилось, що лімітуючою стадією електрохромних процесів на даних оксидах є дифузія йонів H⁺ або Li⁺ в об'єм плівок.

РЕЗЮМЕ. Методом катодного осадження отримані плівки гідроксиду нікелю і оксиду ніобію. Установлено, що електрохромні характеристики плінок хорошою воспроизводятся. Контраст окраски таких плінок високий і знаходиться на рівні з іншими широко використовуваними електрохромними матеріалами. Исследование кинетики процессов окрашивания–обесцвечивания показало замедленность диффузии протонов или ионов лития в объем пленок. Рассмотрение результатов экспериментов установило обобщенность механизма процессов окрашивания–обесцвечивания пленок двух оксидов.

SUMMARY. The method of cathodic deposition obtained film hydroxide nickel and oxide niobium. Electrochromic properties of films are well reproduced. Contrast coloring such films as the other widely used electrochromic materials. Study the kinetics of coloration-bleaching processes showed slowness of diffusion a protons or lithium ions in the volume of films. Consideration of the results of experiments established common mechanism coloration-bleaching process of the two oxide films.

1. Granqvist C.G. // Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. -Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. Podolske K., Newman J. // J. Electrochem. Soc. -1998. -145, № 11. -P. 3860—3874.
3. Kamada K., Mukai M., Matsumoto Y. // Electrochim. Acta. -2004. -49. -P. 321—327.
4. Noh W., Shin Y., Kim J. et al. // Solid State Ionics. -2002. -152–153. -P. 827—832.
5. Mothupally S., Jain M., Srinivasan V., Weidner J.W. // J. Electrochem. Soc. -1998. -145, № 1. -P. 34—39.

Н.В. Чоренька

**ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)
ИЗ КИСЛОГО И НЕЙТРАЛЬНОГО ГЛИЦИНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

Изучено катодное восстановление на вращающемся дисковом микроэлектроде глицинатных комплексов палладия (II) в кислом и нейтральном электролите. Показано присутствие двух электрохимически активных комплексов палладия (II) — $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и $[\text{PdGly}_2]^0$ — в кислом глицинатном электролите и одного $[\text{PdGly}_2]^0$ — в нейтральном. Установлено, что состав ионных форм палладия (II) в глицинатном электролите не отличается от комплексов, участвующих в электродной реакции. Рассчитаны кинетические параметры катодного процесса и сделан вывод о его механизме.

ВВЕДЕНИЕ. Электролиты, в которых потенциалопределяющий металл находится в виде комплексного соединения, широко используются и являются перспективными благодаря легкости контроля и корректировки состава электролита с помощью реакций комплексообразования, а также экологической безопасности, простоте утилизации, относительной дешевизне и др. Интерес к палладию и его комплексам определяется их уникальными свойствами, актуальными в различных областях науки, техники и медицины, но не до конца изученными. Получение, например, качественных функциональных, защитных, декоративных гальванических покрытий невозможно без представления четкого механизма катодного процесса, реакций в объеме электролита и внутри диффузионного слоя.

Исследованию кинетики и механизма электровосстановления палладия (II) из глицинатного электролита посвящен ряд работ [1–4], в которых варьировался состав электролита, pH и температурный режим. Так, в работе [4] приведены результаты теоретического расчета концентрационных изменений в объеме раствора и приэлектродном слое при восстановлении палладия (II) из глицинатного электролита в стационарных условиях. Предполагая присутствие двух электрохимически активных частиц (ЭАЧ) палладия (II) в приэлектродном слое в кислом глицинатном электролите, мы рассчитали их распределение в объеме электролита [5].

Цель данной работы заключалась в экспериментальном установлении электрохимически активных частиц при электровосстановлении палладия (II) из кислого и нейтрального глицинатного электролита на вращающемся дисковом электроде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных веществ использовали дихлорид палладия (PdCl_2) и α -аминоуксусную кислоту (глицин, HGly) марки ч.д.а. Глицинатные комплексы палладия (II) синтезировали по методике, описанной в работе [6], структура полученных кристаллов была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА), выполненным на дифрактометре Bruker Smart Apex II.

Все растворы готовили на бидистиллированной воде, в качестве фонового электролита использовали 1 М NaClO_4 , необходимый pH электролита задавали добавлением растворов NaOH или HClO_4 . Кислотность растворов измеряли с помощью pH-метра CyberScan 510 pH/ION. Электронные спектры поглощения (ЭСП) записаны на спектрофотометре Specord-40 M.

Электрохимические исследования проводили на вращающемся дисковом электроде, в качестве которого использовали запрессованный в тефлон стержень из платины диаметром 1 мм. Катодные вольт-амперные зависимости снимали в электролитах при скорости подачи потенциала $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ и вращении диска от 600 до $2100 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, контролируемых датчиком Модуль ЕМ-4, соединенным с потенциостатом IPC-рго. Ячейку продували аргоном высокой чистоты в течение часа до эксперимента. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, а хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения, относительно которого приведены все значения потенциалов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтезированные диглицинатные комплексы палладия (II) имели *цис*-изомерную форму (рис. 1). Рентгеноструктурный анализ (РСА) использовали как метод,

подтверждающий структуру полученных нами кристаллов. Данные РСА *цис*-изомеров глицинатных комплексов палладия (II) есть в литературе [7] и совпадают с нашими, поэтому подробные измерения и расчеты не приведены в данной работе.

Известно [8], что плоско-квадратным комплексам палладия (II) свойственна *цис*- и *транс*-изомерия. Ранее [9] было установлено, что *транс*-PdGly₂ менее устойчив в водных растворах, поэтому в данной работе исследования проводили, исходя из *цис*-формы.

Как видно из рис. 1, лиганд координирован к атому палладия (II) бидентатно, атомами азота и кислорода, образуя хелатный комплекс именно *цис*-конформации. Поскольку все электрохимические исследования проводили в водных растворах, изучен ионный состав 0.005 М раствора *цис*-PdGly₂, приготовленного в 1 М NaClO₄, в зависимости от pH. Для этого были записаны электронные спектры поглощения исследуемых растворов в интервале pH 2.0—8.7.

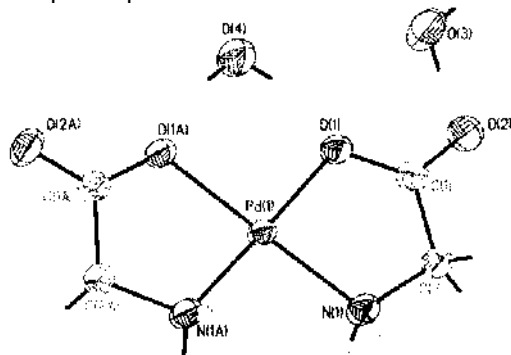


Рис. 1. Общий вид молекулы *цис*-диглицинатного комплекса палладия (II) (молекулы сольватированной воды не показаны).

Максимумы полос поглощения (рис. 2) составили, см⁻¹: 25920, 26320, 30560, 30640 и 30800 соответственно для pH 2.0, 2.4, 3.4, 7.4 и 8.7. Для определения состава хромофора комплекса сравнивали экспериментальные и расчетные данные положения максимума полос поглощения электронных спектров. В случае диглицинатного комплекса палладия (II) в хромофоре присутствуют донорные атомы 2N_{амин} и 2O_{карбокс} (рис. 1). Хромофор моноглицинатного комплекса палладия (II) включает N_{амин}, O_{карбокс} и две молекулы воды. С учетом величин инкрементов (ν , см⁻¹: 8460, 6770 и 6580 [10] для N_{амин}, O_{карбокс} и O_{H₂O} соответственно) рассчитаны положения максимумов полос поглощения по следующему уравнению:

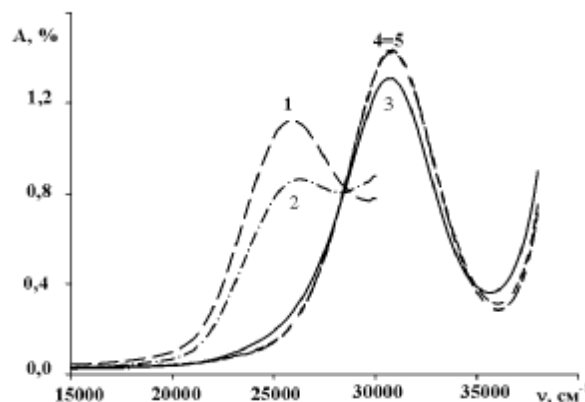


Рис. 2. Электронные спектры поглощения глицинатного электролита при различных pH: 2.0 (1); 2.4 (2); 3.4 (3); 7.4 (4); 8.7 (5).

$$\nu_{\max} = n_1 \cdot \nu(\text{O}_{\text{карбокс}}) + n_2 \cdot \nu(\text{N}_{\text{амин}}) + n_3 \cdot \nu(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}),$$

где n — количество; ν — величина инкрементов для донорных атомов каждого типа.

Расчетное значение максимума полосы поглощения для диглицинатного комплекса палладия (II), в котором два лиганда координированы атомами азота и кислорода, составляет 30460 см⁻¹, что удовлетворительно совпадает с экспериментальным значением при pH 3.4, 7.4 и 8.7. Для pH 2.4 и 2.0 экспериментальное значение величин максимума поглощения намного меньше, что может свидетельствовать об изменении состава комплекса. Так, например, происходит смещение равновесия $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \leftrightarrow [\text{PdGly}_2]^0$ влево, в сторону понижения числа координируемых молекул глицина. Следовательно, можно предполагать, что в растворе существуют два глицинатных комплекса, соотношением между которыми определяется величинами их констант устойчивости ($K_1 = 9.12$, $K_{1,2} = 8.43$ [11]).

Электрохимические исследования проводили при комнатной температуре в электролите состава, моль·л⁻¹: *цис*-Pd(Gly)₂ — 5·10⁻³, NaClO₄ — 1.0 при pH 2.4, 3.4 и 7.4. На рис. 3 приведены типичные катодные вольт-амперные кривые восстановления палладия (II) из исследуемого электролита. Видно, что в зависимости от pH раствора на вольт-амперной кривой наблюдается либо одна, либо две площадки предельного катодного тока, причем высота первого плато значительно увеличивается при уменьшении pH электролита.

Это может быть объяснено упомянутым выше предположением, что при переходе от нейтра-

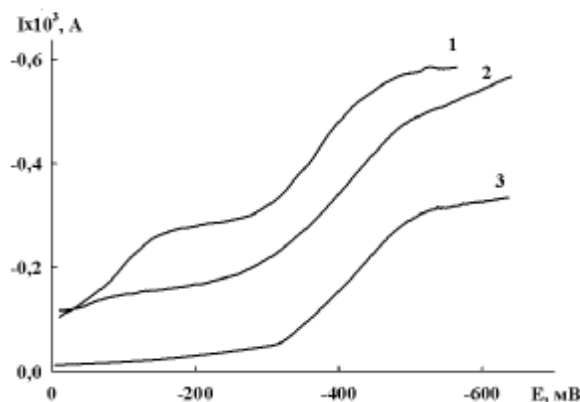


Рис. 3. Катодные вольт-амперные кривые, снятые в глицинатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: PdGly₂ — 5·10⁻³; NaClO₄ — 1.0 при pH 2.4 (1), 3.4 (2) и 7.4 (3).

льного pH электролита к кислому хелатный диглицинатный комплекс палладия (II) (рис. 1) превращается в комплекс палладия (II) [PdGly(H₂O)₂]⁺, что совпадает с данными электронных спектров поглощения. Таким образом, при pH 2.4 и 3.4 в объеме электролита и на поверхности электрода могут существовать комплексные ионы [PdGly(H₂O)₂]⁺ и [PdGly₂]⁰, которые участвуют в переносе тока через границу раздела фаз [4]. Интересным фактом является то, что на вольт-амперной кривой при pH 3.4 также наблюдается первый предельный ток, отнесенный нами к процессу электровосстановления комплекса [PdGly(H₂O)₂]⁺, присутствие которого в объеме электролита незначительно по сравнению с [PdGly₂]⁰, на что указывает максимум поглощения в электронном спектре при этом же значении pH. Метод вращающегося дискового электрода оказывается намного чувствительнее к определению частиц, находящихся в объеме электролита и являющихся электрохимически активными.

Зависимости предельного катодного тока от скорости вращения электрода приведены на рис. 4. Видно, что два значения предельных токов (при pH 2.4 и 3.4) или один (при pH 7.4) ложатся на прямые и экстраполируются в начало координат, что позволяет использовать в дальнейших расчетах уравнение Левича [12] для диффузионного предельного тока:

$$j_d = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}, \quad (1)$$

где j_d — плотность предельного тока, А·см⁻²; D — коэффициент диффузии, см²·с⁻¹; $\nu^{-1/6}$ — кинематическая вязкость, 1·10⁻² см²·с⁻¹; c — концентрация ионов палладия (II), 5·10⁻³ моль·см⁻³; ω —

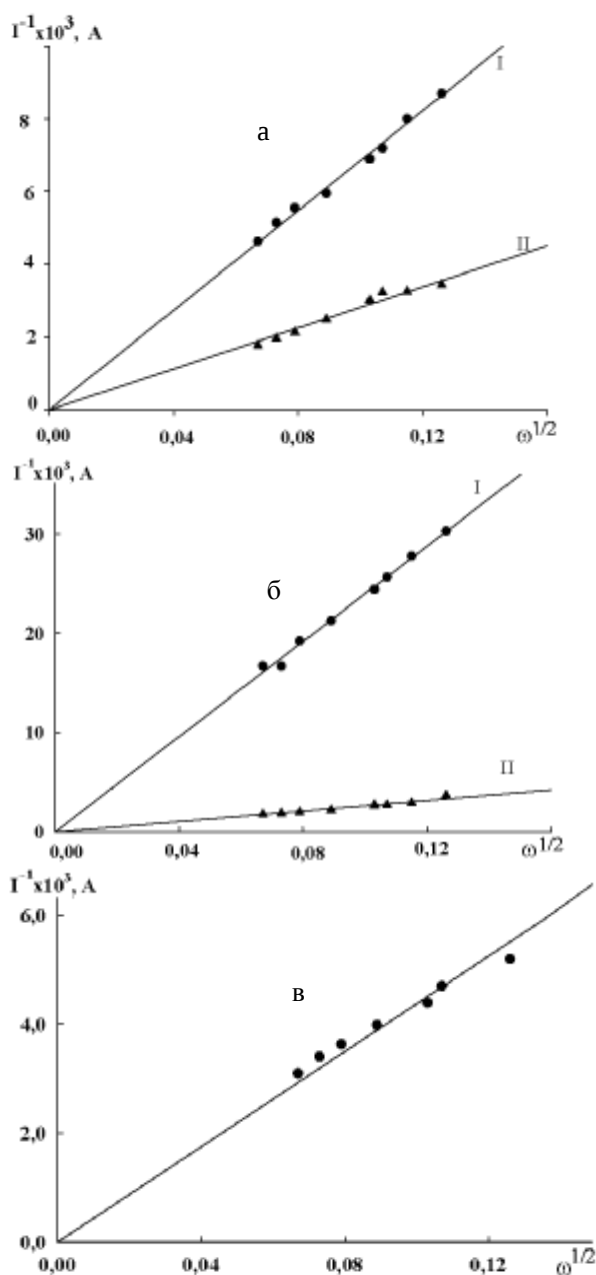


Рис. 4. Зависимость предельных катодных токов от скорости вращения диска в глицинатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: PdGly₂ — 5·10⁻³; NaClO₄ — 1.0 при pH 2.4 (а), 3.4 (б) и 7.4 (в).

частота вращения электрода, рад·с⁻¹; $n=2$; остальные обозначения общепринятые.

Исходя из уравнения (1), можно рассчитать толщину диффузионного слоя δ , см:

$$\delta = 1.61\omega^{-1/2}\nu^{1/6}D^{1/3} \quad (2)$$

и константу скорости диффузии частиц; m , см·с⁻¹:

$$m = D/\delta. \quad (3)$$

Уравнение (2) показывает, что скорость вращения электрода является параметром, позволяющим экспериментально изменять толщину диффузионного слоя, и, следовательно, скорость переноса вещества.

Токи обмена находили из начальных прямолинейных участков вольт-амперной кривой в полупологарифмических координатах по уравнению Тафеля [13]: $E = a + b \lg j_0$, где a и b — общеизвестные коэффициенты уравнения Тафеля; j_0 — плотность тока обмена, определяемая из величины отрезка, отсекаемого прямыми на оси абсцисс, равного $(2.3RT/cnF) \lg j_0$. Кажущиеся коэффициенты переноса α' восстановления палладия (II) из глицинатного комплекса определяли из величин тангенсов углов наклона соответствующих прямых.

Основные кинетические параметры восстановления палладия (II) из глицинатного электролита в зависимости от pH приведены в табл. 1—3. Величина плотности предельного катодного тока второй ступени по сравнению с первой больше прак-

тически в 3 раза при pH 2.4, а при pH 3.4 — в 8 раз, причем видно, что значение предельного катодного тока для второй ступени в среднем одинаково. Следовательно, при увеличении pH на единицу резко уменьшается количество заряженных частиц $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, равновесие $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \leftrightarrow [\text{PdGly}_2]^0$ сдвигается в сторону образования не-

Т а б л и ц а 2

Кинетические характеристики катодного восстановления палладия (II) из глицинатного электролита при pH 3.4

n , об·мин ⁻¹	$I_d \cdot 10^3$, А	$j_d \cdot 10^3$, А·см ⁻²	$D \cdot 10^5$, см ² ·с ⁻¹	$\delta \cdot 10^3$, см	$m \cdot 10^2$, см·с ⁻¹	$j_0 \cdot 10^4$, А·см ⁻²	α'
I пик							
600	0.033	1.051	0.105	0.95	0.110	5.52	0.10
720	0.036	1.146	0.104	0.87	0.119	4.51	0.10
840	0.039	1.242	0.104	0.80	0.129	4.25	0.11
900	0.041	1.306	0.107	0.78	0.136	3.64	0.09
1200	0.047	1.496	0.106	0.68	0.156	2.95	0.10
1500	0.052	1.656	0.104	0.60	0.173	3.71	0.17
1800	0.060	1.910	0.112	0.56	0.200	3.65	0.17
2100	0.063	2.006	0.108	0.51	0.209	3.21	0.17
II пик							
600	0.271	8.630	2.47	2.73	0.90	8.46	0.11
720	0.341	10.860	3.03	2.67	1.14	6.93	0.11
840	0.367	11.688	3.02	2.47	1.22	6.95	0.11
900	0.370	11.783	2.90	2.35	1.23	6.89	0.11
1200	0.452	14.395	3.15	2.10	1.50	5.51	0.11
1500	0.499	15.892	3.09	1.86	1.66	6.05	0.12
1800	0.526	16.751	2.93	1.66	1.76	4.96	0.12
2100	0.559	17.800	2.85	1.53	1.86	5.01	0.12

Т а б л и ц а 1

Кинетические характеристики катодного восстановления палладия (II) из глицинатного электролита при pH 2.4

n , об·мин ⁻¹	$I_d \cdot 10^3$, А	$j_d \cdot 10^3$, А·см ⁻²	$D \cdot 10^5$, см ² ·с ⁻¹	$\delta \cdot 10^3$, см	$m \cdot 10^2$, см·с ⁻¹	$j_0 \cdot 10^4$, А·см ⁻²	α'
I пик							
600	0.115	3.662	0.682	1.78	0.383	4.45	0.22
720	0.125	3.980	0.673	1.62	0.416	3.09	0.17
840	0.139	4.427	0.703	1.52	0.462	3.11	0.14
900	0.145	4.618	0.712	1.47	0.482	2.95	0.15
1200	0.168	5.350	0.715	1.28	0.559	3.22	0.18
1500	0.180	5.732	0.671	1.12	0.598	2.38	0.16
1800	0.194	6.178	0.655	1.01	0.646	1.93	0.13
2100	0.216	6.879	0.686	0.95	0.719	2.25	0.15
II пик							
600	0.291	9.267	2.74	2.83	0.97	7.63	0.13
720	0.307	9.777	2.59	2.54	1.02	3.89	0.11
840	0.309	9.841	2.33	2.27	1.03	3.39	0.10
900	0.332	10.573	2.47	2.23	1.10	4.10	0.11
1200	0.402	12.802	2.23	1.87	1.19	3.59	0.11
1500	0.469	14.936	2.82	1.81	1.56	2.32	0.10
1800	0.510	16.242	2.79	1.64	1.69	1.74	0.08
2100	0.564	17.962	2.89	1.54	1.88	2.08	0.09

Т а б л и ц а 3

Кинетические характеристики катодного восстановления палладия (II) из глицинатного электролита при pH 7.4

n , об·мин ⁻¹	$I_d \cdot 10^3$, А	$j_d \cdot 10^3$, А·см ⁻²	$D \cdot 10^5$, см ² ·с ⁻¹	$\delta \cdot 10^3$, см	$m \cdot 10^2$, см·с ⁻¹	$j_0 \cdot 10^4$, А·см ⁻²	α'
600	0.192	6.115	1.47	2.30	0.639	0.457	0.30
720	0.194	6.194	1.31	2.02	0.647	0.151	0.33
840	0.212	6.767	1.33	1.88	0.707	0.262	0.35
900	0.230	7.325	1.42	1.86	0.763	0.176	0.38
1200	0.251	7.984	1.30	1.56	0.834	0.349	0.32
1500	0.275	8.756	1.27	1.38	0.916	0.644	0.28
1800	0.262	8.359	1.03	1.18	0.873	0.573	0.32
2100	0.322	10.254	1.25	1.16	1.077	0.740	0.34

заряженных хелатных диглицинатных комплексов палладия (II). Коэффициенты диффузии первой и второй предельных площадок отличаются на порядок, что также подтверждает различный состав электрохимически активных комплексов. Диглицинатный комплекс палладия (II) имеет большие размеры и нейтральный заряд, тогда как монолигандный комплекс $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ меньше размером и заряжен положительно. Это и объясняет большую лабильность комплекса $[\text{PdGly}_2]^0$ по отношению к $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и десятикратные различия в коэффициентах диффузии. Толщина диффузионного слоя определяется размерами микроэлектрода и в незначительной степени обратно пропорционально зависит от скорости его вращения (уравнение (2)), что и прослеживается в результатах, приведенных в табл. 1—3. Кажущиеся коэффициенты переноса электрона при кислых pH 2.4 и 3.4 практически одинаковы, следовательно, и рассчитанные токи обмена изменяются в пределах одного порядка. При переходе pH электролита к нейтральному значению кажущиеся коэффициенты переноса электрона увеличиваются в среднем в три раза, что обуславливает уменьшение тока обмена на порядок. Таким образом, меняется механизм электродного процесса при изменении pH от кислого к нейтральному, что совпадает с выводами, сделанными в работах [4, 14] и предложенным механизмом. Основными формами существования ионов палладия (II) в глицинатном электролите при $\text{pH} \leq 3.4$ являются комплексы $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и $[\text{PdGly}_2]^0$, а при нейтральных pH — $[\text{PdGly}_2]^0$. Следовательно, формы комплексных частиц палладия (II), преобладающие в объеме электролита, электрохимически активны и внутри диффузионного слоя, что определяет кинетику и механизм катодного восстановления палладия (II) из глицинатного электролита.

РЕЗЮМЕ. Вивчено катодне відновлення на обертовому дисковому мікроелектроді гліцинатних комплексів паладію (II) в кислому та нейтральному електроліті. Показано існування двох електрохімічно активних комплексів паладію (II) — $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ та $[\text{PdGly}_2]^0$

— у кислому гліцинатному електроліті та одного $[\text{PdGly}_2]^0$ — у нейтральному. Встановлено, що склад йонних форм паладію (II) в гліцинатному електроліті не відрізняється від комплексів, що беруть участь в електродній реакції. Розраховано кінетичні параметри катодного процесу та зроблено висновок про його механізм.

SUMMARY. The cathode reduction on a rotating disk microelectrode of the glycinate complexes of palladium (II) at acidic and neutral pH of the electrolyte has been studied. The presence of two electrochemically active complexes of palladium (II) $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ and $[\text{PdGly}_2]^0$ in the acidic electrolyte and one $[\text{PdGly}_2]^0$ in the neutral have been proved. The composition of ionic forms of palladium (II) in glycinate electrolyte is not different from the complexes involved in the electrode reaction. The kinetic parameters of the cathode reaction has been calculated and made concluded about its mechanism.

1. Кравцов В.И., Никитенко Т.Г. // Электрохимия. -1998. -**34**, № 3. -С. 313—322.
2. Кравцов В.И. // Там же. -2004. -**40**, № 12. -С. 1494—1502.
3. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 4. -С. 101—106.
4. Чоренька Н.В. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев, 2005.
5. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 7. -С. 55—58.
6. Coe J.S., Lyons J.R. // J. Chem. Soc. (A). -1971. -Р. 829—833.
7. Байдина И.А., Подберезская Н.В., Бакакин В.В. и др. // Журн. структур. химии. -1979. -**20**. -С. 544.
8. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. -М.; Л.: Химия, 1966.
9. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 7. -С. 141—147.
10. Яцимирский К.Б., Козачкова А.Н. // Докл. АН УССР. -1989. Сер.Б. -№ 11. -С. 57.
11. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. -London: Chem. Soc., 1964. -Р. 754.
12. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. -М.: Техносфера, 2008.
13. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, 2003.
14. Чоренька Н.В., Никитенко В.Н. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 1. -С. 48—52.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 23.11.2009

УДК 547.26

А.В. Аникеев, Т.М. Прокопьева, Т.М. Зубарева, А.Ф. Попов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИМЕРНЫХ ДЕТЕРГЕНТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНЫХ ДИАМИНОВ

Методом контактной низкочастотной кондуктометрии изучено агрегационное поведение димерных (Gemini) катионных детергентов, синтезированных на основе третичных диаминов, в водных растворах при 25 °С. Показано, что конформационные свойства головной группы этих молекул существенно влияют на их критические концентрации мицеллообразования, температуры Крафта и электрохимические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из наиболее привлекательных в настоящее время классов поверхностно-активных соединений, открывающих широкие возможности в дизайне организованных микрогетерогенных систем, являются димерные (Gemini) поверхностно-активные вещества (ПАВ). Известные как минимум с 70-х годов прошлого века [1], они получили широкое признание только двадцать лет спустя [2—4]. Молекула димерного ПАВ состоит из двух гидрофобных пространственно протяженных радикалов и двух полярных гидрофильных групп, соединенных между собой мостиковым звеном, так называемым спейсером. Представители этого класса ПАВ обладают рядом уникальных свойств, в том числе аномально низкой критической концентрацией мицеллообразования (на 1–2 порядка ниже, чем у “мономерных” ПАВ аналогичной структуры), и низкой температурой Крафта. Они также отличаются высокой поверхностной и межфазной активностью, солюбилизующей способностью и способностью к формированию сферических, цилиндрических мицелл и высокоэластичных гелей при крайне низких концентрациях [4].

Все это обуславливает широкие возможности практического применения и, следовательно, большую коммерческую привлекательность ПАВ Gemini. Отметим также, что в последние годы возрастает научный интерес к исследованию реакционной способности в водных микрогетерогенных системах, построенных на базе этих соединений, что нашло свое отражение в появлении ряда работ, посвященных изучению кинетики и механизма протекания реакций в таких системах [5, 6].

В силу своей димерной природы катионные ПАВ Gemini могут быть синтезированы с огром-

ным разнообразием структур, включающих варьирование как головной группы молекулы, так и ее гидрофобной части. При этом мостиковое звено молекулы может быть легко модифицировано фрагментами, сообщающими соединению гидрофильный или гидрофобный характер, конформационную подвижность или жесткость, ароматическую, гетероатомную природу и т.д. Основная же проблема заключается в том, что в настоящий момент для детергентов Gemini в мире еще не существует прогнозного механизма, действующего по схеме структура → свойство. Поэтому пока что нет иной возможности для поиска оптимальных структур, кроме синтеза новых соединений и последующего изучения их агрегационных и других физико-химических характеристик.

Цель настоящей работы — синтез и изучение физико-химических свойств димерных ПАВ (I–IV) с варьируемой природой головной группы, а именно исследование влияния конформационной подвижности и гидрофильности головной группы на некоторые агрегационные свойства этих соединений — критические концентрации мицеллообразования (ККМ), температуры Крафта, растворимости в воде и электрохимические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследования проводились в воде при 25 °С методом контактной низкочастотной кондуктометрии [7].

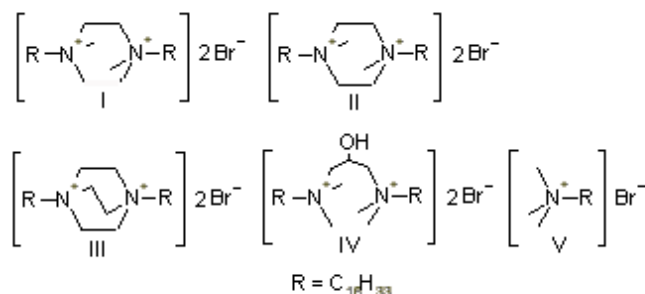
Физико-химические свойства димерного ПАВ (I) (см. схему) и его “мономерного” прототипа (V) детально были изучены ранее [8—10]. Кроме того, соединение IV также синтезировано и исследовано в виде дихлоридной соли [11]. Тем не менее данные, полученные различными авторами, зачас-

Т а б л и ц а 1

Температуры плавления ($T_{пл}$), температуры Крафта (T_k), растворимость (S), эквивалентные электропроводности молекулярных (λ_1) и мицеллярных (λ_2) форм детергентов I—V и их критические концентрации мицеллообразования (ККМ) в воде (25 °С)

Соединение	$T_{\text{пл}}$	T_k	$S \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹	λ_1	λ_2	λ_2/λ_1	ККМ·10 ⁵ , моль·л ⁻¹
	°C			Ом ⁻¹ ·см ² ·г·экв ⁻¹			
I	176–179	44.9 ± 0.1 ¹	2.6	86.7 ± 0.2	14.7 ± 0.2	0.170 ± 0.006	2.9 ± 0.1 ²
II	245–250 (разложение)	—	1.1	92.1 ± 0.4	21.5 ± 0.8	0.233 ± 0.009	2.4 ± 0.1
III	242–246 (разложение)	—	0.23	66.8 ± 0.7	—	—	—
IV	123–126	40.6 ± 0.1 ³	5.4	82.4 ± 0.7	35.3 ± 0.3	0.428 ± 0.007	2.0 ± 0.1 ⁴
V	236–241 (разложение)	24 ± 0.2 ⁵	320	102 ± 1.0	28.5 ± 0.4	0.278 ± 0.007 ⁶	94 ± 4 ⁷

¹ 45 °С по данным [9]; ² 3·10⁻⁶ [2] и 2.1·10⁻⁵ моль/л [8, 9]; ³ ниже 0 °С [11] для дихлоридного аналога; ⁴ 1.9·10⁻⁵ [11] моль/л для дихлоридного аналога; ⁵ 24 °С [9]; ⁶ 0.22 [10]; ⁷ 9.2·10⁻⁴ [10].



тую существенно отличаются. Например, для Gemini (I) сообщаются величины ККМ в воде, различающиеся примерно на порядок (2.1·10⁻⁵ [8] и 3·10⁻⁶ [2]). Проведение же анализа взаимосвязи структурных и физико-химических параметров требует корректного определения соответствующих характеристик в однотипных условиях. Именно по этой причине в наше рассмотрение включен приведенный выше ряд соединений.

Переход от структуры соединения I к II и далее к III сопровождается каждый раз потерей двух атомов водорода и образованием новой этиленовой связи между аммонийными центрами. Такое изменение состава и структуры головного звена ПАВ существенно повышает температуры плавления исследуемых соединений и понижает их растворимость (S) в воде в конечном итоге более чем на порядок (табл. 1). Это обусловлено, прежде всего, возрастанием конформационной “жесткости” головного звена исследуемых молекул. Если в структуре I между атомами азота имеются три вращательные степени свободы, то подвижность голов-

ного звена в молекуле II ограничивается лишь конформациями пиперазинового цикла. При формировании же диазабиклооктановой структуры III атомы азота оказываются в жестко зафиксированном состоянии. Поэтому конформационные возможности этого детергента ограничиваются только конформациями углеводородных радикалов R.

Изложенное находит подтверждение при рассмотрении концентрационных зависимостей удельной электропроводности (χ) водных растворов исследуемых детергентов (рис. 1). В случае соединений I, II, IV и V эти кривые при ККМ претерпевают излом. В каждом отдельном опыте величина ККМ вычислена из корреляционных параметров линейных участков концентрационной кривой (табл. 1). В случае же соединения III указанного излома не наблюдается, а при концентрации приблизительно 5.8·10⁻⁵ моль/л зависимость $\chi = f(c)$ претерпевает максимум, что, по-видимому, объясняется пресыщением раствора и высаждением из него твердой дисперсной фазы.

Известно [8], что степень электролитической диссоциации мицелл димерных ПАВ может быть оценена как отношение эквивалентных электропроводностей $\lambda = 0.5(d\chi/dc)$, определяемых из зависимости $\chi = f(c)$ выше (λ_2) и ниже (λ_1) ККМ. Определенные таким путем величины λ_2/λ_1 свидетельствуют (табл. 1), что максимальной степени диссоциации обладают мицеллы наиболее гидратируемой формы (IV). Данные табл. 1 показывают, что в ряду детергентов I, II, IV величины ККМ монотонно убывают и не находятся в функ-

циональной зависимости от их растворимости или температуры плавления. Из этих данных также следует, что молекулярная форма бициклической структуры III характеризуется наименьшей эквивалентной электропроводностью, оказавшейся на уровне эквивалентной электропроводности бромид-аниона $67.0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ [12]. Это объясняется исключительно малой электролитической подвижностью катионов соединения III, что, опять же, может быть отнесено за счет их конформационной “жесткости”.

Температурные зависимости удельной электропроводности водных гетерогенных образцов исследуемых веществ (рис. 2) получены в соответствии с методиками [9, 13] при концентрации детергентов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то есть намного больше измеренных величин ККМ. Как оказалось (табл. 1), высокоплавкие циклические формы II и III в исследованном интервале температуры не образуют разжиженных мицеллярных фаз, что выражается в отсутствии скачка электрической проводимости при возрастании температуры. Напротив, детергенты I и IV с конформационно лабильным головным ядром такие фазы, судя по форме полученных кривых, образуют, причем их температура Крафта понижается с уменьшением температуры плавления.

Прямой переход $I \rightarrow IV$ сопровождается существенным возрастанием растворимости, степени электролитической диссоциации мицелл и одновременным существенным понижением таких важных параметров ПАВ, как величины ККМ и температуры Крафта (табл. 1). Во всем этом усматривается перспективность использования структур типа IV при достижении эффективного мицеллярного катализа в реакциях органических субстратов, проводимых в водных средах.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что конформационные возможности головного катионного ядра димерных (Gemini) ПАВ существенно влияют на их агрегационное поведение и электрохимические характеристики в водных растворах.

В работе использован коммерческий (Sigma) цетилтриметиламмоний бромид и

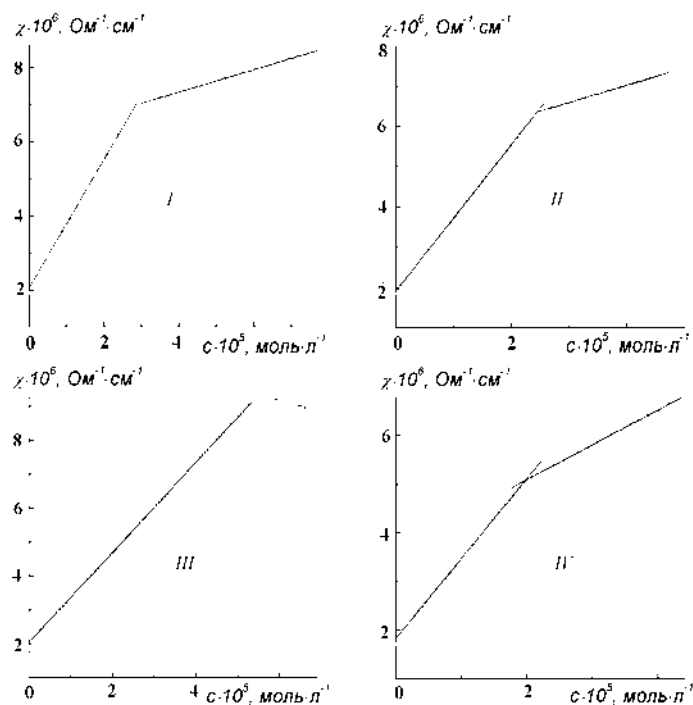


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности детергентов I–IV от их концентрации в воде. $t = 25^\circ\text{C}$. Здесь и на рис. 2 нумерация кривых соответствует табл. 1.

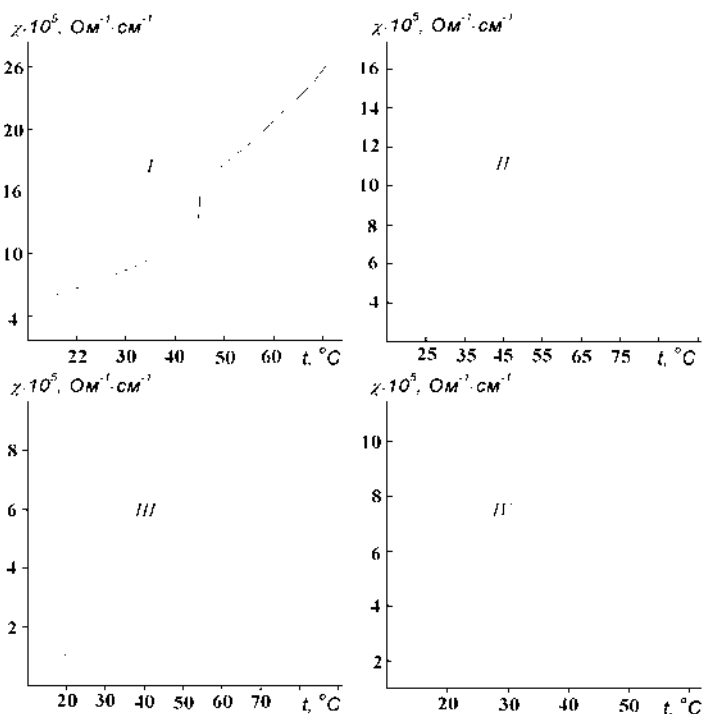


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности водных гетерогенных образцов детергентов I–IV при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Т а б л и ц а 2

Данные элементного анализа и выходы детергентов I—IV

Соединение	Выход, %	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
		C	H	Br	N		C	H	Br	N
I	87	62.61	11.18	22.18	3.84	$C_{38}H_{82}Br_2N_2$	62.79	11.37	21.98	3.85
II	74	61.98	10.93	21.75	4.07	$C_{38}H_{80}Br_2N_2$	62.97	11.12	22.05	3.86
III	82	63.33	10.45	22.17	3.03	$C_{38}H_{78}Br_2N_2$	63.14	10.88	22.11	3.88
IV	68	62.20	11.66	21.21	3.41	$C_{39}H_{84}Br_2N_2O$	61.89	11.19	21.11	3.70

1-бромгексадекан с содержанием основного вещества не менее 99 %. Третичные диамины синтезированы и очищены традиционными методами. Димерные ПАВ получены взаимодействием соответствующих третичных диаминов с 1-бромгексадеканом, при его 7 %-м избытке. Ампулы, заполненные смесью реагентов с добавлением 10—20 % об. ацетонитрила прогревали в течение 10 ч при 120 °С, после чего выделившиеся твердые продукты промывали на фильтре ацетонитрилом и кристаллизовали из ацетонитрила. Осушку солей проводили в вакууме при 60 °С. Выходы продуктов приведены в табл. 2.

Бидистиллят для приготовления растворов веществ имел удельную электропроводность не более $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Измерения проводились на кондуктометре CDM-2d (Denmark) при частоте переменного тока 1000 Гц. Использована двух-электродная кондуктометрическая ячейка емкостью 20 мл со свободно перемещающейся системой электродов.

Концентрацию водных растворов детергентов контролировали методом аргентометрического потенциометрического титрования [7]. Температуры плавления полученных веществ измеряли между стеклами при скорости изменения температуры не более 1 град/мин. Структура соединений подтверждена данными элементного анализа (табл. 2) и спектрами ЯМР ^1H .

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе BRUKER Avance II 400 с рабочей частотой 400.13 МГц в ДМСО- d_6 . Химические сдвиги определяли относительно остаточного сигнала растворителя 2.49 м.д. (ДМСО- d_5). Спектры ЯМР ^1H соединений I—IV (δ , м.д.): I — 0.80 т (6H, 2 ω -CH₃, цепь, $J=6.6$ Гц), 1.13–1.29 м (56H, средняя часть цепи), 1.60–1.72 м (4H, 2 α -CH₂, цепь), 3.07 с (12H, CH₃-N, головная группа), 3.80 с (4H, CH₂-N, го-

ловная группа); II — 0.81 т (6H, 2 ω -CH₃, цепь, $J=6.4$ Гц), 1.17–1.32 м (56H, средняя часть цепи), 1.61–1.74 м (4H, 2 α -CH₂, цепь), 3.20 с (6H, CH₃-N, головная группа), 3.76–3.85 м (8H, CH₂-N, головная группа); III — 0.81 т (6H, 2 ω -CH₃, цепь, $J=6.2$ Гц), 1.18–1.30 м (56H, средняя часть цепи), 1.62–1.73 м (4H, 2 α -CH₂, цепь), 3.85–3.89 м (12H, CH₂-N, головная группа); IV — 0.79 т (6H, 2 ω -CH₃, цепь, $J=6.8$ Гц), 1.12–1.26 м (56H, средняя часть цепи), 1.54–1.68 м (4H, 2 α -CH₂, цепь), 3.08 с (12H, CH₃-N, головная группа), 3.26–3.39 м (5H, 2CH₂-N и CHOH, головная группа).

РЕЗЮМЕ. Методом контактної низькочастотної кондуктометрії вивчено агрегаційне поведіння димерних (Gemini) катіонних детергентів, синтезованих на основі третинних діамінів, у водяних розчинах при 25 °С. Показано, що конформаційні властивості головної групи цих молекул істотно впливають на їхні критичні концентрації міцелуутворення, температури Крафта та електрохімічні характеристики.

SUMMARY. Aggregative behavior of dimer (Gemini) cationic detergents synthesized on the basis of tertiary diamines were studied in water solutions at 25 °C by method contact low-frequency conductometry. It is shown, that conformational properties of a main group of these molecules rather essentially influence their critical micellization concentration, Krafft temperatures and electrochemical characteristics.

1. Bunton C.A., Robinson L., Chaak J. Stam M.F. // J. Org. Chem. -1971. -36. -P. 2346—2350.
2. Menger F.M., Keiper J.S. // Angew. Chem. Int. Ed. -2000. -39. -P. 1906—1920.
3. Steichen D.S. // Handbook of appl. surface and colloid chemistry / Ed. by K. Holmberg. -New York; Weinheim: Wiley J. and Sons Ltd., 2001. -P. 309—348.
4. Gemini Surfactants. Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications. Surfactant

- Science Ser. / Ed. R. Zana and J. Xia. -New York; Basel: Marcel Dekker Inc., 2004.
5. Qin-Hui P., Rong-Rong Z., Ge-Li K. et al. // J. Disp. Sci. Tech. -2006. -P. 671—675.
6. Bhattacharya S., Rumar V.P. // J. Org. Chem. -2004. -69. -P. 559—562.
7. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. -М.: Высш. шк., 1975.
8. Zana R., Benrraou M., Rueff R. // Langmuir. -1991. -7. -P. 1072—1075.
9. Zhao J, Christian S.D., Fung B.M. // J. Phys. Chem. B. -1998. -102. -P. 7613—7618.
10. Graciani M., Munoz M., Rodriguez A., Moya M.L. // Langmuir. -2005. -21. -P. 3303—3307.
11. Shukla D., Tyagi V.K. // J. Oleo Sci. -2006. -5. -P. 381—390.
12. Справочник химика. -М.;Л.: Химия, 1965. -Т. 3. -С. 709.
13. Sharma K.S., Hassan P.A., Rakshit A.K. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2006. -289. -P. 17—24.

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 21.12.2009

УДК 547.789.1 + 547.239.1 + 547.859.1

О.В. Кушнір, І.Ф. Цимбал, М.В. Вовк

НОВИЙ СИНТЕТИЧНИЙ ПІДХІД ДО ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ ТІАЗОЛО[3,2-с]ПІРИМІДИНУ

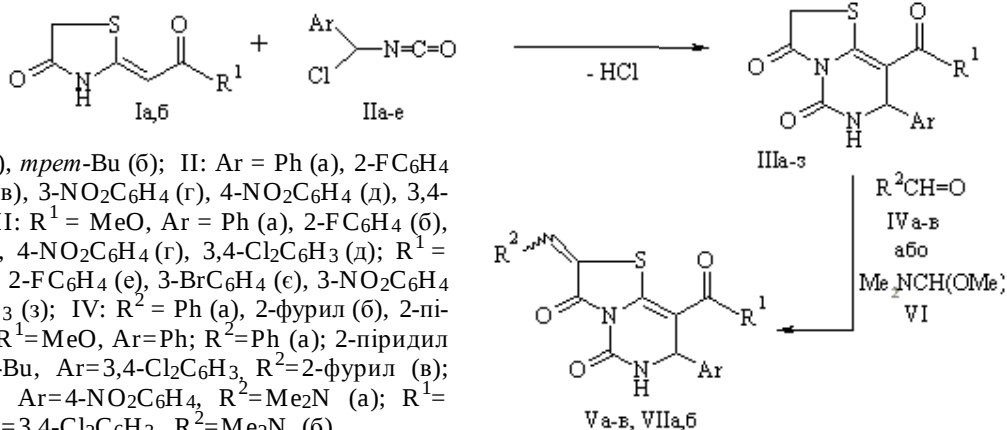
Циклоконденсацією активованих 4-оксо-2-алкілідентіазолідинів з 1-хлоробензилізоціанатами синтезовано нові функціональні похідні частково гідрованих тіазоло[3,2-с]піримідинів.

ВСТУП. Конденсована система тіазоло[3,2-*d*]-піримідину на даний час достатньо вивчена [1—5], що значною мірою обумовлено як використанням її похідних у ролі ключових інтермедіатів при отриманні планарного “повністю ароматизованого” тіадіазациклазину [2, 4], так і здатністю інгібувати циклічну фосфородіестеразу [6]. Натомість її структурні аналоги – похідні тіазоло[3,2-*c*]піримідину — практично не досліджені, хоча можуть бути цікавими об’єктами для фармакологічного скринінгу. У літературі [7] є тільки одне повідомлення, в якому описано синтез деяких їх представників конденсацією 4-тіоурацилів з естерами α -бромокарбонових кислот.

Нами розроблено альтернативний варіант одержання такого роду сполук, суть якого зводиться до піримідоанелювання тіазолідинового циклу. В ролі синтез-блоків для цієї цілі запропоновані 1-хлоробензилізоціанати, що, як раніше було встановлено [8—11], можуть виступати еквівалентом азаалільного синтона $[C-N=C]^{2+}$. Як бінуклеофільні реагенти були вибрані похідні тіазолідину з активованою екзоциклічною алкіліденовою групою, що є синтетичним еквівалентом енамінного синтона $[N-C=C]^{2-}$.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На прикладах взаємодії доступних [12, 13] метил 2-(4-оксо-1,3-тіазолідин-2-іліден)ацетату (I а) та 2,2-диметил-2-оксобутиліден-1,3-тіазолідин-4-ону (I б) із 1-хлоробензилізоціанатами (II а–е) показано, що нагрівання реагентів у розчині дихлорометану впродовж 4—6 год приводить до утворення нових похідних частково гідрованих 5-оксо-7-арил-5Н-[1,3]тіазоло[3,2-*c*]піримідинів (III а–з). Висока селективність процесу є свідченням того, що реакція, найімовірніше, здійснюється через стадію первинного утворення продуктів С-алкілювання [10] з наступним карбамоїлюванням ендациклічного тіазолідинового атома азоту. Окрім цього, особливість перетворення полягає в тому, що на відміну від раніше розглянутих циклоконденсацій за участю енамінного атома азоту, в ньому об’єктом циклізації є низьконуклеофільний енамідний атом азоту.

Метиленова група в положенні 2 біциклічної системи (III), аналогічно до положення 5 тіазолідин-4-онового циклу [14], проявляє виражені СН-кислотні властивості. З урахуванням того, що для пошуку нових біологічно активних речовин в ряду 4-тіазолідонів ефективною є реакція



I: $\text{R}^1 = \text{MeO}$ (а), *mpem*-Bu (б); II: $\text{Ar} = \text{Ph}$ (а), 2- FC_6H_4 (б), 3- BrC_6H_4 (в), 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (г), 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (д), 3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (е); III: $\text{R}^1 = \text{MeO}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$ (а), 2- FC_6H_4 (б), 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (в), 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (г), 3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (д); $\text{R}^1 = \text{mpem}$ -Bu, $\text{Ar} = 2\text{-FC}_6\text{H}_4$ (е), 3- BrC_6H_4 (ж), 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (з); IV: $\text{R}^2 = \text{Ph}$ (а), 2-фурил (б), 2-піридил (в); V: $\text{R}^1 = \text{MeO}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{Ph}$ (а); 2-піридил (б); $\text{R}^1 = \text{mpem}$ -Bu, $\text{Ar} = 3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R}^2 = 2\text{-фурил}$ (в); VII: $\text{R}^1 = \text{MeO}$, $\text{Ar} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Me}_2\text{N}$ (а); $\text{R}^1 = \text{mpem}$ -Bu, $\text{Ar} = 3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R}^2 = \text{Me}_2\text{N}$ (б).

Кньовенагеля з карбонільними сполуками [15], нами досліджена взаємодія тіазолопіримідинів III а,з з альдегідами (IV а-в). Встановлено, що їх нагрівання в киплячому етанолі в присутності триетиламіну супроводжується утворенням з високими виходами 2-арил(гетерил)іденпохідних (V а-в). В свою чергу реакція сполук III г,з з іншим електрофілічним реагентом — диметилацеталем N,N-диметилформаміду (VI) здійснюється при кімнатній температурі в розчині ДМФА і приводить до 2-диметиламіноетилен тіазоло[3,2-с]піримідинів (VII а,б) (схема).

Сполуки III а-з — високоплавкі кристалічні речовини, будова і склад яких встановлені комплексним фізико-хімічним дослідженням (табл. 1, 2). Зокрема, утворення дигідропіримідинового циклу фіксується в спектрах ЯМР ^1H дублетами H^7 (5.20–5.94 м.ч.) та NH (8.56–9.03 м.ч.) протонів із КССВ 2.4–5.0 Гц. Наявність в положенні 7 біциклу асиметричного центру спричиняє нееквівалентність протонів метиленової групи тіазолідинового ядра, внаслідок чого вони прописуються дублетами АВ системи в діапазонах 3.74–3.87 та 3.87–3.96 м.ч. з КССВ 18–24 Гц. У спектрах ЯМР ^{13}C типові для гідропіримідинового циклу [9] сигнали атома C^5 знаходяться в області 145–149, атома C^7 — в області 47–52 м.ч. У спектрах ЯМР ^1H похідних сполук V а-в та VII а,б відсутні сигнали тіазолідинової метиленової групи, натомість наявні сигнали екзоциклічної групи

Т а б л и ц я 1

Метил 3,5-діоксо-7-арил-2,3,6,7-тетрагідро-5H-[1,3]тіазоло[3,2-с]піримідин-8-карбоксилати III а-д та 7-арил-8-(2,2-диметилпропанол)-6,7-дигідро-5H-[1,3]тіазоло[3,2-с]піримідин-3,5(2H)-діони III е-з

Сполука	Вихід, %	$T_{\text{топл}}, ^\circ\text{C}$	Формула	Знайдено розраховано			M^+
				C	H	N	
III а	61	217–219	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	55.49 55.25	4.14 3.97	9.04 9.21	305.0
б	58	223–225	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}_4\text{S}$	51.92 52.17	3.48 3.44	8.88 8.69	323.0
в	73	252–254	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$	47.87 48.14	3.30 3.17	12.24 12.03	350.0
г	70	259–261	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$	48.45 48.14	3.05 3.17	11.88 12.03	350.0
д	66	172–173	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	44.77 45.05	2.84 2.70	7.29 7.51	374.0
е	48	212–213	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{FN}_2\text{O}_3\text{S}$	58.46 58.61	4.80 4.92	8.27 8.04	349.0
є	41	247–249	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{S}$	50.11 49.89	4.31 4.19	6.66 6.84	409.0
ж	67	215–217	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	54.55 54.39	4.39 4.56	11.00 11.19	376.0
з	50	222–224	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	51.43 51.14	4.18 4.04	6.76 7.02	400.0

CH= в області 7.30–7.53 м.ч.

Для більш тонкого з'ясування структури сполук III а-з у різних агрегатних станах нами були детально вивчені їх ІЧ-спектри в таблетках KBr та в розчині CH_2Cl_2 (табл. 3). Як видно з таблиці, частоти поглинань групи C=O піримідинового циклу і в твердому стані, і в розчині дуже близькі, що є свідченням того, що вони не беруть участі в

Т а б л и ц я 2

Спектри ЯМР сполук III а–з

Сполука	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч., J , Гц	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.
III а	3.62 с (3H, MeO), 3.86 д (1H, H_A , $J=20.0$), 3.94 д (1H, H_B , $J=20.0$), 5.20 д (H^7 , $J=3.5$), 7.27–7.40 м (5 $\text{H}_\text{аром.}$), 8.63 д (1H, NH, $J=3.5$)	32.10(CH_2), 51.50 (C^7), 54.01 (MeO), 99.87 (C^8), 126.59, 127.85, 128.67, 142.79 (C_Ar), 146.19 (C^5), 150.29 (C^8a), 164.71 (O–C=O), 169.36 (C^3)
б	3.59 с (3H, MeO), 3.87 д (1H, H_A , $J=20.0$), 3.92 д (1H, H_B , $J=20.0$), 5.45 д (H^7 , $J=3.0$), 7.12–7.39 м (4 $\text{H}_\text{аром.}$), 8.56 д (1H, NH, $J=3.0$)	31.92(CH_2), 49.07 (C^7), 51.51 (MeO), 99.27 (C^8), 115.78, 124.69, 129.29, 129.54, 130.00 (C_Ar), 145.96 (C^5), 150.68 (C^8a), 159.70 д (C–F, $J=246.5$), 164.54 (O–C=O), 169.22 (C^3)
в	3.60 с (3H, MeO), 3.84 д (1H, H_A , $J=24.0$), 3.91 д (1H, H_B , $J=24.0$), 5.37 д (H^7 , $J=3.3$), 7.65 т (1 $\text{H}_\text{аром.}$, $J=7.5$), 7.75 д (1 $\text{H}_\text{аром.}$, $J=7.8$), 8.12–8.16 м (2 $\text{H}_\text{аром.}$), 8.69 д (1H, NH, $J=3.3$)	32.16(CH_2), 51.60 (C^7), 53.67 (MeO), 99.47 (C^8), 121.61, 122.90, 130.37, 133.57, 144.93, 145.84 (C_Ar), 147.87 (C^5), 151.46 (C^8a), 164.54 (O–C=O), 169.31 (C^3)
г	3.56 с (3H, MeO), 3.88 д (1H, H_A , $J=18.0$), 3.96 д (1H, H_B , $J=18.0$), 5.36 д (H^7 , $J=2.5$), 7.60 д (2 $\text{H}_\text{аром.}$, $J=7.5$), 8.22 м (2 $\text{H}_\text{аром.}$, $J=7.5$), 8.74 д (1H, NH, $J=2.5$)	32.17(CH_2), 51.63 (C^7), 53.66 (MeO), 98.55 (C^8), 123.88, 128.27, 145.88, 147.07 (C_Ar), 149.86 (C^5), 151.38 (C^8a), 164.50 (O–C=O), 169.31 (C^3)
д	3.59 с (3H, MeO), 3.85 д (1H, H_A , $J=20.0$), 3.95 д (1H, H_B , $J=20.0$), 5.24 д (H^7 , $J=2.5$), 7.31 д (1 $\text{H}_\text{аром.}$, $J=8.5$), 7.56 с (1 $\text{H}_\text{аром.}$), 7.62 д (1 $\text{H}_\text{аром.}$, $J=8.5$), 8.61 д (1H, NH, $J=2.5$)	32.18(CH_2), 51.58 (C^7), 53.22 (MeO), 98.40 (C^8), 127.25, 128.95, 130.49, 130.83, 131.33, 143.82, (C_Ar), 145.47 (C^5), 151.27 (C^8a), 164.54 (O–C=O), 169.30 (C^3)
е	1.06 с (9H, <i>трет</i> -Bu), 3.81 д (1H, H_A , $J=20.0$), 3.88 д (1H, H_B , $J=20.0$), 5.94 д (H^7 , $J=2.4$), 7.10–7.39 м (4 $\text{H}_\text{аром.}$), 8.93 д (1H, NH, $J=2.4$)	26.73 (3 CH_3), 32.10 (CH_2), 43.07 (<i>трет</i> -C), 47.16 (C^7), 106.03 (C^8), 115.92, 125.10, 127.65, 128.56, 130.65 (C_Ar), 146.80 (C^5), 154.58 (C^8a), 159.06 д (C–F, $J=244.8$), 170.06 (C^3), 200.11 (<i>трет</i> -Bu–C=O)
є	1.07 с (9H, <i>трет</i> -Bu), 3.77 д (1H, H_A , $J=18.0$), 3.88 д (1H, H_B , $J=18.0$), 5.70 д (H^7 , $J=5.0$), 7.17–7.49 м (4 $\text{H}_\text{аром.}$), 8.98 д (1H, NH, $J=5.0$)	26.94 (3 CH_3), 31.98 (CH_2), 43.15 (<i>трет</i> -C), 52.16 (C^7), 106.40 (C^8), 122.10, 125.29, 129.69, 130.94, 131.06, 144.69 (C_Ar), 146.69 (C^5), 154.24 (C^8a), 170.04 (C^3), 200.34 (<i>трет</i> -Bu–C=O)
ж	1.08 с (9H, <i>трет</i> -Bu), 3.76 д (1H, H_A , $J=16.5$), 3.89 д (1H, H_B , $J=16.5$), 5.85 д (H^7 , $J=3.5$), 7.61–7.68 м (2 $\text{H}_\text{аром.}$), 8.05–8.20 м (2 $\text{H}_\text{аром.}$), 9.03 д (1H, NH, $J=3.5$)	26.94 (3 CH_3), 31.99(CH_2), 43.17 (<i>трет</i> -C), 52.09 (C^7), 106.07 (C^8), 121.73, 123.01, 130.58, 132.82, 144.47, 146.76 (C_Ar), 148.11 (C^5), 154.77 (C^8a), 169.98 (C^3), 200.26 (<i>трет</i> -Bu–C=O)
з	1.07 с (9H, <i>трет</i> -Bu), 3.74 д (1H, H_A , $J=18.0$), 3.87 д (1H, H_B , $J=18.0$), 5.70 д (H^7 , $J=4.0$), 7.16 д (1 $\text{H}_\text{аром.}$, $J=8.5$), 7.52 с (1 $\text{H}_\text{аром.}$), 7.58 д (1 $\text{H}_\text{аром.}$, $J=8.5$), 8.89 д (1H, NH, $J=4.0$)	26.98 (3 CH_3), 32.07(CH_2), 43.21 (<i>трет</i> -C), 51.86 (C^7), 106.02 (C^8), 126.70, 129.02, 130.83, 131.17, 131.58, 143.07 (C_Ar), 146.80 (C^5), 154.74 (C^8a), 170.08 (C^3), 200.29 (<i>трет</i> -Bu–C=O)

утворенні асоціатів. Найбільш істотні спектральні зміни стосуються поглинання групи N–H піримідинового ядра та екзоциклічної карбонільної групи $\text{R}^1\text{--C=O}$. При цьому частота поглинання $\nu_{\text{ac}}(\text{NH})$ знаходиться в області 3140–3305 cm^{-1} і залежить від арильного замісника в положенні 7 гетероциклічної системи. В розчині смуга поглинання вільної NH-групи $\nu_{\text{mon}}(\text{NH})$ прописується у вузькій частотній ділянці 3400–3410 cm^{-1} . Смуги поглинання групи $\text{R}^1\text{--C=O}$ у твердому стані про-

являються в діапазонах $\nu_{\text{ac}}(\text{C=O})$ 1700–1710 (III а–д) та 1708–1715 cm^{-1} (III е–з) і відповідно в розчині в діапазонах $\nu_{\text{mon}}(\text{C=O})$ 1718–1721 та 1722–1725 cm^{-1} . Отримані результати дозволяють зробити висновок про те, що сполуки III а–з у твердому стані асоційовані в димери з міжмолекулярним водневим зв'язком $\text{R}^1\text{--C=O}\cdots\text{HN}$.

ІЧ-спектри сполук у KBr записані на приладі UR-20 в таблетках KBr та розчинах CH_2Cl_2 . Спектри ЯМР ^1H та ^{13}C в $\text{DMSO-}d_6$ виміряні на

Т а б л и ц я 3

ІЧ-спектри сполук III а–з

Сполу- ка	Таблетка КВг				Розчин CH ₂ Cl ₂			
	$\nu_{\text{мон(C=O)}}$ (піримідиновий цикл)	$\nu_{\text{ac(C=O)}}$ (R ¹ –C=O)	$\nu_{\text{мон(C=O)}}$ (тіазолідиновий цикл)	$\nu_{\text{ac(NH)}}$	$\nu_{\text{мон(C=O)}}$ (піримідиновий цикл)	$\nu_{\text{ac(C=O)}}$ (R ¹ –C=O)	$\nu_{\text{мон(C=O)}}$ (тіазолідиновий цикл)	$\nu_{\text{ac(NH)}}$
III а	1691	1702	1784	3135, 3235	1692	1719	1783	3400
б	1685	1712	1772	3140, 3230	1693	1720	1785	3403
в	1692	1700	1780	3273	1696	1722	1789	3400
г	1680	1710	1779	3305	1696	1723	1789	3405
д	1687	1700	1772	3280	1693	1718	1786	3403
е	1710	1715	1787	3315	1718	1725	1787	3410
є	1708	1710	1783	3300	1715	1723	1790	3410
ж	1700	1708	1780	3340	1712	1723	1789	3405
з	1706	1713	1787	3305	1713	1722	1788	3404

приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13, 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт — ТМС. Хроматомас-спектри одержані на приладі PE SC-XAPI 150 EX, детектори UV (250 нм) та ELSOJ.

Метил 3,5-діоксо-7-арил-2,3,6,7-тетрагідро-5H-[1,3]тіазоло[3,2-с]піримідин-8-карбоксилати (III а–д) та 7-арил-8-(2,2-диметилпропанойл)-6,7-дигідро-5H-[1,3]тіазоло[3,2-с]піримідин-3,5(2H)-діони (III е–з). До суспензії 5 ммоль тіазолідинону (I а,б) в 20 мл дихлорометану додавали 5 ммоль 1-хлоробензилізоціанату (II а–е) і кип'ятили впродовж 4–6 год. Утворений осад охолоджували, відфільтровували і кристалізували з етанолу.

2-Арил(гетерил)іліденопохідні тіазоло[3,2-с]піримідинів (V а–в). До суспензії 2 ммоль тіазолопіримідинону (II а,з) у 10 мл абсолютного етанолу додавали 2 ммоль альдегіду (IV а–в), 0.1 г (1 ммоль) триетиламіну і нагрівали при кип'ятінні впродовж 4 год. Утворений осад відфільтровували і кристалізували з етанолу.

Метил 3,5-діоксо-7-феніл-2-(2-фенілметил)-2,3,6,7-тетрагідро-5H-[1,3]-тіазоло[3,2-с]піримідин-8-карбоксилат (V а). Вихід 57 %, т.топл. 240–241 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1780, 1710, 1685 (C=O), 1610 (C=C), 3305 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч., J, Гц: 3.67 с (3H, MeO), 5.31 д (H⁷, J=2.4), 7.31–7.72 м (11H, 10H_{аром} + CH=), 8.81 д (NH, J=2.4).

Знайдено, %: С 64.53; Н 4.02; N 7.37; М⁺ 392.0. C₂₁H₁₆N₂O₄S. Розраховано, %: С 64.27; Н 4.11; N 7.14; М 392.44.

Метил 3,5-діоксо-7-феніл-2-(2-піридилметил)-

2,3,6,7-тетрагідро-5H-[1,3]тіазоло[3,2-с]піримідин-8-карбоксилат (V б). Вихід 64 %, т.топл. 246–248 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1775, 1715, 1690 (C=O), 1615 (C=C), 3300 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч., J, Гц: 3.66 с (3H, MeO), 5.28 д (H⁷, J=1.8), 7.31–7.89 м (9H, 8H_{аром} + CH=), 8.76 с (1H_{аром}), 8.81 д (NH, J=1.8).

Знайдено, %: С 60.79; Н 3.90; N 10.90; М⁺ 393.0. C₂₀H₁₅N₃O₄S. Розраховано, %: С 61.06; Н 3.84; N 10.68; М 393.42.

7-(3,4-Дихлорофеніл)-(2,2-диметилпропанойл)-2-(2-фурилметил)-8-6,7-дигідро-5H-[1,3]тіазоло[3,2-с]піримідин-3,5(2H)-діон (V в). Вихід 71 %, т.топл. 250–252 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1775, 1720, 1700 (C=O), 1615 (C=C), 3340 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч., J, Гц: 1.09 с (9H, трет-Bu), 5.80 д (H⁷, J=4.5), 6.72 д (1H_{фурил}, J=4.2), 7.08 д (1H_{фурил}, J=4.2), 7.14–7.18 м (1H_{фурил}), 7.53–7.68 м (3H, 2H_{аром} + CH=), 8.09 с (1H_{аром}), 8.81 д (NH, J=4.5).

Знайдено, %: С 55.67; Н 3.92; N 6.05; М⁺ 477.0. C₂₂H₁₂Cl₂N₂O₄S. Розраховано, %: С 55.35; Н 3.80; N 5.87; М 477.37.

2-Диметиламіноетиленпохідні тіазоло[3,2-с]піримідинів (VII а,б). До розчину 2 ммоль тіазолопіримідинону (II г,з) в 10 мл диметилформаміду додавали (2 ммоль) диметилацеталю диметилформаміду і залишали при кімнатній температурі на 48 год. До реакційної суміші доливали 40 мл води, утворений осад відфільтровували, висушували і кристалізували з етанолу.

Метил 2-диметиламіноетилен-7-(4-нітрофе-

ніл)-3,5-діоксо-2,3,6,7-тетрагідро-5Н-тіазоло[3,2-с]піримідин-8-карбоксилат (VII а). Вихід 67 %, т. топл. 212—214 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1765, 1685 (C=O), 1620 (C=C), 3305 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч., J, Гц: 3.21 с (6H, NMe₂), 3.61 с (3H, MeO), 5.34 д (H⁷, J=2.4), 7.30 с (1H, CH=), 7.51 д (2H_{аром}, J=8.0), 8.18 д (2H_{аром}, J=8.0), 8.60 д (NH, J=2.4).

Знайдено, %: С 50.80; Н 4.02; N 13.61; М⁺ 404.0. С₁₇Н₁₆Н₄О₆С. Розраховано, %: С 50.49; Н 3.99; N 13.85; М 404.4.

7-(3,4-Дихлорофеніл)-2-диметиламіноетилен-8-(2,2-диметилпропіоніл)-6,7-дигідротіазоло[3,2-с]піримідин-3,5-діон (VII б). Вихід 73 %, т.топл. 188—190 °С. ІЧ-спектр, ν , см⁻¹: 1765, 1710 (C=O), 1615 (C=C), 3320 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч., J, Гц: 1.06 с (9H, трет-Bu), 3.26 с (6H, NMe₂), 5.68 д (H⁷, J=4.8), 7.06 д (1H_{аром}, J=7.6), 7.43 с (1H, CH=), 7.56 м (2H_{аром}), 8.79 д (NH, J=4.8).

Знайдено, %: С 53.07; Н 4.57; N 9.03; М⁺ 457.0. С₂₀Н₂₁Cl₂N₃O₃С. Розраховано, %: С 52.87; Н 4.68; N 9.47; М 457.4.

РЕЗЮМЕ. Циклоконденсацией активированных 4-оксо-2-алкилидентиазолинов с 1-хлоралкилизотиоцианатами синтезированы новые функциональные производные частично гидрированных тиазоло[3,2-с]пиримидинов.

SUMMARY. The novel functionalized derivatives of partial hydrided of thiazol[3,2-c]pyrimidines were synthesised by cyclocondensation of activated 4-oxo-2-alkyliden-thiazolines with 1-chlorobenzylisocyanates.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 22.12.2009

УДК 547.792.9+547.856+547.872

П.В. Савицкий, Р.И. Васильевич, В.И. Станинец

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ [1,2,4]ТРИАЗОЛА

Установлено, что соединения, содержащие [1,2,4]триазольный цикл, аннелированный по грани 3,4 с пиридиноновым или триазиноновым ядрами, при нагревании выше температуры плавления подвергаются изомеризации в соответствующие 1,5-аннелированные производные триазола.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что [1,2,4]триазолы, аннелированные с пиридиноновым или триазиноновым ядром, могут подвергаться как каталитичес-

1. Takamizawa A., Hirai K., Ishiba T., Matsumoto Y. // Chem. Pharm. Bull. -1967. -15, № 6. -P. 731—739.
2. Campaigne E., Huftman J.C., Selby T.P. // J. Het. Chem. -1979. -16, № 4. -P. 725—729.
3. Campaigne E., Faltiny K., Huftman J.C., Selby T.P. // Ibid. -1981. -18, № 3. -P. 575—580.
4. Selby T.P., Smith B.K. // Ibid. -1989. -26, № 5. -P. 1237—1240.
5. Hatam M., Koppe S., Martens J. // Heterocycles. -1996. -43, № 8. -P. 1653—1662.
6. Glennon R.A., Rogers M.E., Bass R.G., Ryan S.B. // J. Pharm. Sci. -1978. -67, № 12. -P. 1762—1765.
7. Wyrzykiewicz E., Wybieralska J., Lapuche A. // Pol. J. Chem. -1978. -61, № 2. -P. 253—257.
8. Вовк М.В., Сукач В.А. // Журн. орган. химии. -2005. -41, № 8. -С. 1261—1262.
9. Sukach V.A., Bol'but A.V., Sinitsa A.D., Vovk M.V. // Synlett. -2006. -№ 3. -P. 357—358.
10. Sukach V.A., Bol'but A.V., Petin A.Yu., Vovk M.V. // Synthesis. -2007. -№ 6. -P. 835—844.
11. Кушнир О.В., Сукач В.А., Вовк М.В. // Журн. орган. химии. -2009. -45, № 5. -С. 768—774.
12. Isidor J.L., McKee R.L. // J. Org. Chem. -1973. -38, № 20. -P. 3615—3617.
13. Elnagdi M.H., Elmoghayar M.R.H., Humman A.E.-F.G., Knalof S.A. // J. Het. Chem. -1979. -16, № 8. -P. 1541—1543.
14. Баранов С.Н. // Журн. общ. химии. -1967. -31, № 2. -С. 512—521.
15. Зіменковський Б.С., Лесик Р.Б. 4-Тіазолідони. Хімія, фізіологічна дія, перспективи. -Вінниця: Нова книга, 2004.

кой, так и термической перегруппировке Димрота [1, 2]. Для [1, 2, 4]триазолов, в которых аннелированный гетероароматический фрагмент содер-

© П.В. Савицкий, Р.И. Васильевич, В.И. Станинец, 2010

жит карбонильную группу, эти перегруппировки менее изучены и протекают в более жестких условиях [1—3]. Поэтому разработка препаративного метода изомеризации таких соединений является актуальной задачей.

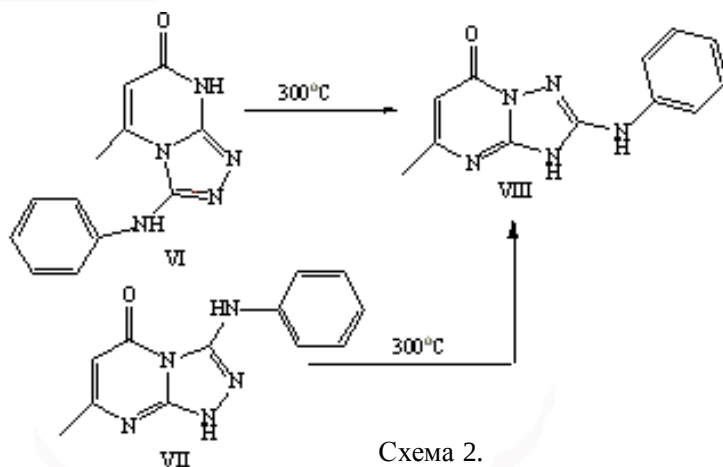
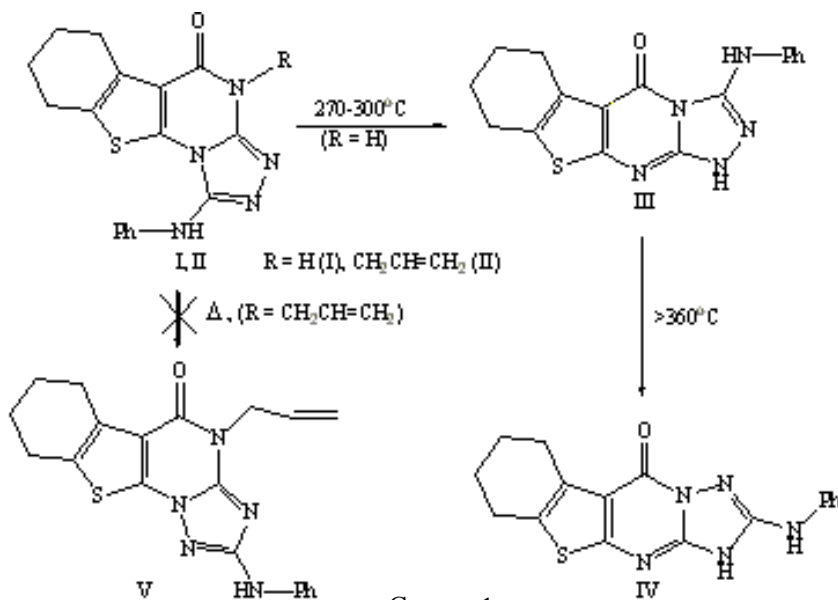
Полученные нами ранее конденсированные производные тиеотриазолопиримидина (I—III) [4, 5] (схема 1), триазолопиримидина (VI, VII) [4, 6] (схема 2), триазоло-триазина (IX, X) (схема 3), содержащие в аннелированном к триазольному кольцу гетероцикле карбонильную группу, в условиях каталитической перегруппировки Димрота оказались стабильны [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В данной работе мы исследовали возможность термической изомеризации этих соединений. Нагревание образцов проводилось в интервале температур плавления или на 30—40 °С выше с последующим установлением строения продуктов.

Так, при плавлении соединения I, не замещенного по положению N³ пиримидинового ядра, в интервале температур 270—300 °С наблюдалось образование соединения III, которое оказалось идентичным полученному нами ранее 3-фениламино-1,6,7,8,9-пентагидробензо[*b*]тиено[3,2-*e*][1,2,4]-триазоло[3,4-*b*]пиримидин-5(4*H*)-ону линейного строения [5]. В отличие от I, соединение II, содержащее аллильный заместитель у атома N³ пиримидинового кольца, при плавлении (215—217 °С) и дальнейшем нагревании до 300 °С не подвергалось термической перегруппировке.

Однако соединение III при его дальнейшем нагревании до 360 °С снова плавилось с последующей кристаллизацией расплава. Анализ масс-спектра образца полученного соединения показал, что это соединение имеет ту же молекулярную массу, что и исходное соединение III. В ЯМР ¹H и ИК-спектрах соединения III и нового образца наблюдались незначительные отличия, а в спектрах ЯМР ¹³C различались химические сдвиги атома углерода карбонильной группы — 154.3 м.д. (III) и 151.8 м.д. (нового соединения). Эти данные по-

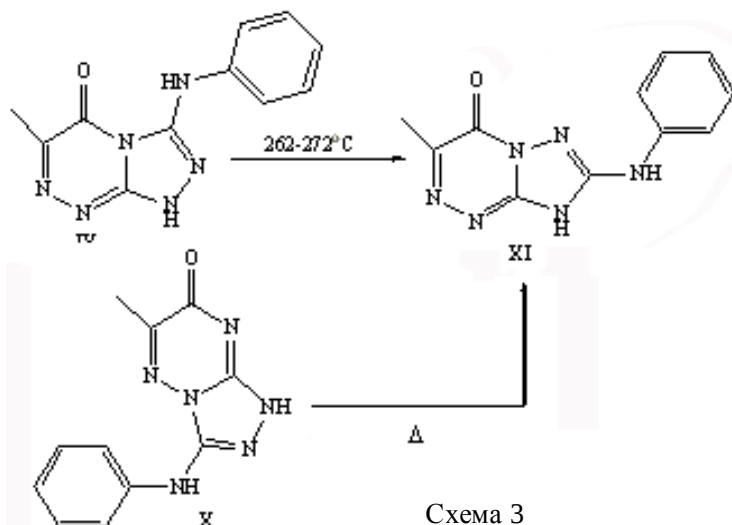


зволяют утверждать, что новое соединение имеет структуру IV и является продуктом термической перегруппировки Димрота, имеющим линейное строение, поскольку аналогичное соединение ангулярного строения не может быть получено термической перегруппировкой.

При плавлении соединений VI или VII в интервале температур 270—300 °С получен триазолопиримидин (VIII), в спектре ЯМР ¹H которого наблюдается значительное смещение сигнала группы NH—Ph (9.56 м.д.) в более слабое поле по сравнению с соединением VI NH—Ph (8.66 м.д.) и незначительное смещение химического сдвига NH—Ph группы в сравнении с соединением VII (9.42 м.д.). В то же время в ИК-спектрах валентные колеба-

ния карбонильной группы соединения VII (1710 см^{-1}) сдвинуты в высокочастотную область по сравнению с изомерными соединениями VI (1675 см^{-1}) и VIII (1680 см^{-1}), что свидетельствует о протекании изомеризации (схема 2).

Термическая изомеризация соединения IX также осуществляется с участием атома азота, находящегося в соседнем к карбонильной группе положении триазинового ядра. При температуре $262\text{—}272^\circ\text{C}$ соединение IX претерпевает перегруппировку Димрота с образованием 3-метил-7-фениламино[1,2,4]триазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(8H)-она (XI). Триазолотриазинон X менее подвержен изомеризации. Он при температуре его плавления (297°C) превращается в триазолотриазинон XI с выходом $10\text{—}15\%$. Дальнейшее нагревание соединения X выше 315°C сопровождалось его разложением:



Химический сдвиг сигнала группы NHPh соединения XI (9.84 м.д.) в спектре ЯМР ^1H смещен в более слабое поле по сравнению с NHPh -группой в соединении IX (8.78 м.д.) и меньше отличается от химического сдвига группы NHPh в соединении X (9.74 м.д.). Однако в ИК-спектрах валентные колебания карбонильной группы соединения XI (1690 см^{-1}) значительно отличаются от валентных колебаний той же группы в соединении X (1600 см^{-1}) и мало отличаются от валентных колебаний карбонильной группы соединения IX (1700 см^{-1}).

Таким образом, для соединений, в которых [1,2,4]триазольное кольцо аннелировано по грани 3,4 с пиримидиновым, тиенопиримидиновым или триазиновым ядрами, обнаружена

термическая изомеризация, направление которой контролируется положением карбонильной группы. Показано, что в результате изомеризации образуются термически более стабильные симметричные соединения, аннелированные по грани 1,5 триазольного ядра.

ИК-спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H сняты на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$ с внутренним стандартом ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C для соединений III, IV сняты на спектрометре Bruker Avance DRX-500 (125.75 МГц) в CF_3COOD . Хроматомасс-спектр соединения IV получен на приборе Aligent 1100/DAD/HSD/VLG 119562.

Соединения I, VI синтезированы нами ранее и описаны в работе [4], II, III — в [5], VII — в работе [6].

Общая методика синтеза. 1 Ммоль соединения (I—III, VI, VII, IX, X) нагревали в течение 5 мин на песчаной бане при температуре: I, II, VI, VII — 300°C , III — 360°C , IX — 272°C , X — 315°C . Реакционную массу охлаждали, к кристаллическому продукту добавляли 5 мл диэтилового эфира и отфильтровывали.

3-Фениламино-1,6,7,8,9-пентагидробензо[*b*]тиено[3,2-*e*][1,2,4]триазоло[3,4-*b*]пиримидин-5-(4H)-он (III). Выход 0.310 г (92%), т. разл. $323\text{—}327^\circ\text{C}$ (этанол—ДМСО). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3310, 3240, 3170, 2940 (NH), 1670 (C=O), 1600, 1570, 1510, 1480, 1430, 1390, 1290, 1240, 1170, 960, 940, 840, 750. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.79 м (4H, 2CH_2); 2.62 м (2H, CH_2); 2.86 м (2H, CH_2); 7.02 т ($1_{\text{аром}}$ $J=7.5\text{ Гц}$); 7.36 т ($2_{\text{аром}}$ $J=7.8\text{ Гц}$); 7.60 д ($2_{\text{аром}}$ $J=7.8\text{ Гц}$); 9.64 с (1H, NH), 13.12 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.10, 22.02, 23.86, 24.79, 112.12, 123.76, 129.40, 130.52, 131.29, 131.59, 132.65, 154.34.

Найдено, %: C 60.46; H 4.41; N 20.59; S 9.43. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{OS}$. Вычислено, %: C 60.52; H 4.48; N 20.76; S 9.50.

2-Фениламино-1,6,7,8,9-пентагидробензо[*b*]тиено[2,3-*d*][1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-5-(4H)-он (IV). Выход 0.277 г (82%), т.пл. 360°C (этанол—ДМСО). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3300, 3170, 2940, 1680 (C=O), 1620, 1600, 1480, 1360, 1300, 1240, 1060, 1020, 960, 860, 820, 750. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.80 м (4H, 2CH_2); 2.69 (2H, CH_2); 2.92 м (2H, CH_2), 6.93 т ($1_{\text{аром}}$ $J=7.2\text{ Гц}$); 7.31 т ($2_{\text{аром}}$ $J=7.8\text{ Гц}$); 7.67 д ($2_{\text{аром}}$ $J=7.5\text{ Гц}$); 9.61 с (1H,

NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.04, 21.94, 24.13, 24.83, 119.92, 125.93, 129.50, 131.90, 134.32, 135.36, 143.69, 148.62, 151.78. $[\text{M}+1]^+$ 338.

Найдено, %: С 60.51; Н 4.43; N 20.68; S 9.41. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{OS}$. Вычислено, %: С 60.52; Н 4.48; N 20.76; S 9.50.

5-Метил-2-фениламино[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]-пиримидин-7(3H)-он (VIII). Выход 0.229 г (95 %) (из соединения VI), 0.232 г (96 %) (из соединения VII), т.пл. 360 °С (этанол—ДМСО). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3310, 3220, 3170 (NH), 1680 (C=O), 1620, 1590, 1570, 1510, 1480, 1460, 1370, 1300, 1240, 1160, 750. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.29 с (3H, CH_3); 5.77 с (1H, CH); 6.89 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$ $J=7.2$ Гц); 7.29 т ($2\text{H}_{\text{аром}}$ $J=7.8$ Гц); 7.66 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$ $J=7.8$ Гц); 9.56 с (1H, 1NH); 12.91 уш.с (1H, NH).

Найдено, %: С 59.66; Н 4.53; N 28.93. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 59.74; Н 4.60; N 29.03.

3-Метил-7-фениламино[1,2,4]триазоло[5,1-*c*]-[1,2,4]триазин-4(8H)-он (XI). Выход 0.240 г (99 %) (из соединения IX), 0.036 г (15 %) (из соединения X), т.пл. 331—332 °С (этанол). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1690, 1650, 1620, 1570, 1500, 1460, 1180, 1060. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.31 с (3H, CH_3), 6.95 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$ $J=7.5$ Гц), 7.33 т ($2\text{H}_{\text{аром}}$ $J=8.1$ Гц), 7.69 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$ $J=8.1$ Гц), 9.84 с (1H, NH), 14.13 с (1H, NH).

Найдено, %: С 54.34; Н 4.12; N 34.57 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 54.54; Н 4.16; N 34.69.

РЕЗЮМЕ. Встановлено, що сполуки, які містять [1,2,4]триазольний цикл, анельований по грані 3,4 з піримідиновим або триазиновим ядром, при нагріванні вище температури плавлення ізомеризуються у відповідні 1,5-анельовані похідні триазолу.

SUMMARY. It has been established that substances containing [1,2,4]triazole ring annelated on face 3,4 with pyrimidinone or triazinone nucleus when heated above melting temperature undergo isomerization to the corresponding 1,5-annelated derivatives of triazole.

1. Reimlinger H., Jacquier R., Daunis J. // Chem. Ber. -1971. -**104**, № 9. -S. 2702—2708.
2. Kreutzberger A. // Ibid. -1966. -**99**, № 7. -S. 2237—2245.
3. Bishop B.C., Marley H., Preston P.N., Wright S.H.B. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. -1999. -№ 11. -P. 1527—1532.
4. Васькевич Р.И., Савицкий П.В., Зборовский Ю.Л., Станинец В.И. // Журн. орган. химии. -2009. -**45**, № 9. -С. 1399—1402.
5. Васькевич Р.И., Савицкий П.В., Зборовский Ю.Л. и др. // Там же. -2006. -**42**, № 9. -С. 1411—1416.
6. Васькевич Р.И., Савицкий П.В., Зборовский Ю.Л. и др. // Там же. -2006. -**42**, № 9. -С. 1417—1422.