

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 75
август
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- НІКІТІН С.О., ВОЛОВНЕНКО Т.А., ПАЛАМАРЧУК Г.В., ШИШКІН О.В., ЛАМПЕКА Р.Д. Координаційні сполуки 3d-металів з 1-(3-толуіл)-2-аміно-3-бензтіазоліл-4(5H)-кетопіролом 75
- РУСАКОВА Н.В., СНУРНІКОВА О.В., СЕМЕНШИН М.М., КОРОВІН Ю.В. Спектрально-люмінесцентні властивості йонних асоціатів на основі мезо-тетра-(N-метил-3-піридил)-порфіринату ітербію та тетрасульфوناتіакалікс[4]-арену 79
- ІВАНЕНКО О.П., КОМПАНІЧЕНКО Н.М., ОМЕЛЬЧУК А.О., РУДКОВСЬКА Л.М., ЗІНЧЕНКО В.Ф. Взаємодія тетрафториду цирконію з нестехіометричними фторидами лантановидів (самарію, європію, тулію та ітербію) 83
- ДУРИЛІН Д.О., ОВЧАР О.В., БІЛОУС А.Г. Багатофазні системи на основі титанатів та силікатів магнію як основа для нових НВЧ-діелектриків 88
- РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л.М., ПАЛЬЧИК О.В., БІЛЯКОВ В.М. Йонселективні властивості нанокомпозиційних мембран на основі фосфорнітрилхлоридів, модифікованих солями багатовалентних металів 93
- МОРЕНКО В.В., ЛИГІНА О.С., МАРЧЕНКО В.І., БІЛИЙ О.В. Фазоутворення в системі $Y_2O_3-Fe_2O_3-(B_2O_3-BaO-BaF_2)$ 98
- ЗІНЧЕНКО В.Ф., ТАРАСЕНКО С.О., НЕЧИПОРЕНКО Г.В., МАГУНОВ І.Р., ВІТЮКОВА К.О. Структурні особливості кальцієвих апатитів, синтезованих у сольових розтопах 100
- БУВАЙЛО А.І., ОЛЕКСЕНКО Л.П., МАКСИМОВИЧ Н.П., МАТУШКО І.П. Порівняння сенсорних властивостей нанорозмірних оксидних матеріалів, отриманих за допомогою золь-гель методу та методу співосадження 104

Електрохімія

- БЕРСІРОВА О.Л., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Функціональні властивості електролітичних осадів срібла залежно від умов осаження й шорсткості поверхні 109
- АПОСТОЛОВА Р.Д., ТРОНЬ А.В., БАСКЕВИЧ О.С., ШЕМБЕЛЬ О.М. Електролітичні сульфідні заліза, модифіковані твердим електролітом, в макеті літійового акумулятору з рідким електролітом 113

Органічна хімія

- БРАТЕНКО М.К., ГРОЗАВ А.М., ТАЩУК К.Г., ВОВК М.В. Синтез похідних 3-[(4-піразоліл)метил]-2-феніліміно-1,3-тіазолідину 119
- РИНДИЧ Н.О., ЛЯВИНЕЦЬ О.С. Ацилювання трет-бутилгідропероксиду бензоїлхлоридом у середовищах з високою основністю 123

Содержание

Неорганическая и физическая химия

НИКИТИН С.О., ВОЛОВНЕНКО Т.А., ПАЛАМАРЧУК Г.В., ШИШКИН О.В., ЛАМПЕКА Р.Д. Координационные соединения 3d-металлов с 1-(3-толуил)-2-амино-3-бензтиазолил-4(5H)-кетопирролом	75
РУСАКОВА Н.В., ШУРНИКОВА О.В., СЕМЕНИШИН М.М., КОРОВИН Ю.В. Спектрально-люминесцентные свойства ионных ассоциатов на основе мезо-тетра-(N-метил-3-пиридил)-порфирина иттербия и тетрасульфонатотиакаликс[4]-арена	79
ИВАНЕНКО О.П., КОМПАНИЧЕНКО Н.М., ОМЕЛЬЧУК А.А., РУДКОВСКАЯ Л.М., ЗИНЧЕНКО В.Ф. Взаимодействие тетрафторида циркония с нестехиометрическими фторидами лантаноидов (сама-рия, европия, туллия и иттербия)	83
ДУРИЛИН Д.А., ОВЧАР О.В., БЕЛОУС А.Г. Многофазные системы на основе титанатов и силикатов магния как основа для новых СВЧ-диэлектриков	88
РОЖДЕСТВЕНСКАЯ Л.М., ПАЛЬЧИК А.В., БЕЛЯКОВ В.Н. Ионселективные свойства нанокомпозиционных мембран на основе фосфорнитрилхлоридов, модифицированных солями многовалентных металлов	93
МОРЕНКО В.В., ЛЫГИНА Е.С., МАРЧЕНКО В.И., БЕЛЫЙ А.В. Фазообразование в системе $Y_2O_3-Fe_2O_3-(BaO-BaF_2)$	98
ЗИНЧЕНКО В.Ф., ТАРАСЕНКО С.А., НЕЧИПОРЕНКО А.В., МАГУНОВ И.Р., ВИТЮКОВА Е.О. Структурные особенности кальциевых апатитов, синтезированных в солевых расплавах	100
БУВАЙЛО А.И., ОЛЕКСЕНКО Л.П., МАКСИМОВИЧ Н.П., МАТУШКО И.П. Сравнение сенсорных свойств наноразмерных оксидных материалов, полученных с помощью золь-гель метода и метода соосаждения	104

Электрохимия

БЕРСИРОВА О.Л., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Функциональные свойства электролитических осадков серебра в зависимости от условий осаждения и шероховатости поверхности	109
АПОСТОЛОВА Р.Д., ТРОНЬ А.В., БАСКЕВИЧ А.С., ШЕМБЕЛЬ Е.М. Электролитические сульфиды железа, модифицированные твердым электролитом, в макете литиевого аккумулятора с жидким электролитом	113

Органическая химия

БРАТЕНКО М.К., ГРОЗАВ А.М., ТАЩУК К.Г., ВОВК М.В. Синтез производных 3-[(4-пиразолил)-метил]-2-фенилимино-1,3-тиазолидина	119
РИНДИЧ Н.А., ЛЯВИНЕЦ А.С. Ацилирование <i>трет</i> -бутилгидропероксида бензоилхлоридом в средах с высокой основностью	123

Contents № 8

Inorganic and Physical Chemistry

NIKITIN S.O., VOLOVNENKO T.A., PALAMARCHUK G.V., SHISHKIN O.V., LAMPEKA R.D. Coordination compounds of 3d-metals with 1-(3-toluy1)-2-amino-3-benzothiazolyl-4(5H)-ketopyrrole . . .	75
RUSAKOVA N.V., SNURNIKOVA O.V., SEMENISHIN N.N., KOROVIN Yu.V. Spectral-luminescent properties of self-assemblies on the base of ytterbium- <i>meso</i> -tetra-(N-methyl-3-pyridyl)-porphyrin and tetrasulfonatothiocalix[4]arene . . .	79
IVANENKO O.P., KOMPANICHENKO N.M., OMELCHUK A.A., RUDKOVSKA L.M., ZINCHENKO V.F. Interaction between zirconium tetrafluoride and nonstoichiometric lanthanide (samarium, europium, thulium, ytterbium) fluorides . . .	83
DURILIN D.A., OVCHAR O.V., BELOUS A.G. Microwave composite dielectrics based on magnesium titanates and silicates . . .	88
ROZHDESTVENSKAJA L.M., PAL'CHIK A.V., BELJAKOV V.N. Ion-selective properties of nanocomposite membranes based on phosphonitrylchlorides, modified with salts of multivalent metals . .	93
MORENKO V.V., LYGINA E.S., MARCHENKO V.I., BELYJ A.V. Phase-forming in system Y_2O_3 — Fe_2O_3 —(B_2O_3 — BaO — BaF_2) . . .	98
ZINCHENKO V.F., TARASENKO S.A., NECHIPORENKO A.V., MAGUNOV I.R., VITYUKOVA E.O. Structural features of the calcium apatites synthesized in saline melts . . .	100
BUVAILO A.I., OLEKSENKO L.P., MAKSYMОВYCH N.P., MATUSHKO I.P. Comparison of sensor properties of nanosized oxide materials, obtained by a sol-gel method and a co-precipitation method . . .	104

Electrochemistry

BERSIROVA O.L., KUBLANOVSKY V.S. Functional properties of electrolytic deposits of silver depending on deposition conditions and the surface roughness . . .	109
APOSTOLOVA R.D., TRON' A.V., BASKEVICH A.S., SHEMBEL' E.M. Electrolytic iron sulfides modified by the solid electrolyte in the accumulator model with the liquid electrolyte . . .	113

Organic Chemistry

BRATENKO M.K., GROZAV A.M., TASHCHUK K.G., VOVK M.V. Synthesis of 3-[(4-pyrazolyl)methyl]-2-phenylimino-1,3-thiazolidine derivatives . . .	119
RINDICH N.A., LYAVINETS A.S. Acilation of hydroperoxide of <i>tret</i> -butyl by benzoyl chloride in extra basic medium . . .	123

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.

УДК 547.75+546.47

С.О. Нікітін, Т.А. Воловненко, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкін, Р.Д. Лампека

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ

З 1-(3-ТОЛУІЛ)-2-АМІНО-3-БЕНЗТІАЗОЛІЛ-4(5Н)-КЕТОПІРОЛОМ

Синтезовано ліганд 1-(3-толуіл)-2-аміно-3-бензтіазоліл-4(5Н)-кетопірол (HL) та 3 нові координаційні сполуки з йонами 3d-металів на його основі. На підставі ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії запропоновано бідентатну координацію ліганду через атом азоту бензтіазольного замісника та атом азоту депротонованої аміногрупи. За допомогою методу ЕПР-спектроскопії встановлено геометричне оточення центрального атома для координаційної сполуки міді. Координаційну сполуку $[\text{CoL}_2]$ було досліджено методом рентгеноструктурного аналізу.

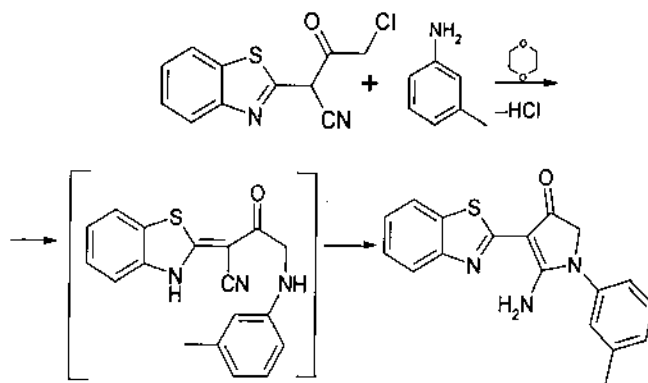
Актуальною проблемою сьогодення є синтез та дослідження сполук, що виявляють протипухлинну активність. На даний момент відомо, що сполуки, які містять у своєму складі 2-аміно-4-(5Н)-кетопірольний фрагмент, є потенційними препаратами для застосування у клінічній практиці в якості цитостатиків. Ряд сполук цього класу вже пройшов тестування на протиракову активність і показав позитивний результат [1]. Тому, на наш погляд, цікаво було б дослідити поведінку похідних 2-аміно-4(5Н)-кетопіролу по відношенню до йонів перехідних металів, зокрема тих, що відносяться до біоелементів. Такі дослідження можуть бути корисними для більш детального вивчення біопроцесів, що відбуваються між молекулою цитостатика та враженою клітиною, оскільки більшість ферментів, а також молекули ДНК містять у своєму складі йони металів.

Кристали $[\text{CoL}_2]$ триклінні, $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CoN}_6\text{O}_2\text{S}_2$, при 293 К, $a=11.7666(7)$ Å, $b=12.2671(6)$ Å, $c=12.8026(8)$ Å, $\alpha=95.054(4)^\circ$, $\beta=107.429(5)^\circ$, $\gamma=115.441(5)^\circ$, $V=1540.92(15)$ Å³, $M_r=699.69$, $Z=2$, просторова група $P1$, $d=1.508$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.74$ мм⁻¹, $F(000)=722$. Параметри елементарної ґратки та інтенсивності 12639 рефлексів (5322 незалежних, $R_{\text{int}}=0.042$) виміряні на дифрактометрі Xcalibur-3 (MoK α -випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування, $2\theta_{\text{макс}}=50$). Структура розшифрована прямим методом за комплексом програм SHELXTL [2]. Положення атомів водню виявлені з різничного синтезу електронної густини і уточнені ізотропно, атоми водню розупорядкованого фрагменту уточнені за моделлю “вершиника” з $U_{130}=1.5U_{\text{екв}}$ неводневого атома, зв’язаного з цим воднем. Уточнення пов-

номатричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів проведено до $wR_2=0.074$ за 5283 рефlekсами ($R_1=0.039$ за 3479 рефlekсами з $F>4\sigma(F)$, $S=0.883$). Довжини зв’язків і значення валентних кутів приведені в табл. 1.

ІЧ-спектри синтезованих та вихідних сполук записували на спектрометрі UR-20 в області 400—4000 см⁻¹ із використанням таблеток з KBr. Віднесення частот поглинання виконувалося на підставі літературних даних [3, 4]. Зйомку спектрів ^1H ЯМР (внутрішній стандарт — ТМС) здійснювали на спектрометрі Varian 400 при кімнатній температурі у ДМСО- d_6 . Спектри ЕПР полікристалічних зразків були зняті на ЕПР-спектрометрі Bruker ESP 300E при кімнатній температурі та 77 К. Електронні спектри поглинання розчинів координаційних сполук записувались на приладі MDR-23 Ломо, адаптованому для IBM PC, при кімнатній температурі. Віднесення смуг поглинання виконувалося на підставі літературних даних [5].

1-(3-толуіл)-2-аміно-3-бензтіазоліл-4(5Н)-кетопірол (HL) було синтезовано за схемою:



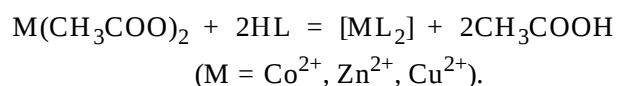
Т а б л и ц я 1

Геометричні параметри структури [CoL₂]

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Валентний кут	θ, град.
Co(1)–N(2B)	1.942(3)	N(2B)–Co(1)–N(2A)	130.6(1)
Co(1)–N(2A)	1.949(3)	N(2B)–Co(1)–N(1A)	106.8(1)
Co(1)–N(1A)	1.995(2)	N(2A)–Co(1)–N(1A)	95.6(1)
Co(1)–N(1B)	2.002(2)	N(2B)–Co(1)–N(1B)	95.9(1)
S(1B)–C(13B)	1.752(3)	N(2A)–Co(1)–N(1B)	115.1(1)
S(1B)–C(12B)	1.755(3)	N(1A)–Co(1)–N(1B)	113.2(1)
S(1A)–C(13A)	1.742(3)	C(13B)–S(1B)–C(12B)	89.8(1)
S(1A)–C(12A)	1.760(3)	C(13A)–S(1A)–C(12A)	89.7(1)
O(1B)–C(9B)	1.244(3)	C(12B)–N(1B)–C(18B)	112.4(2)
O(1A)–C(9A)	1.243(3)	C(12B)–N(1B)–Co(1)	122.6(2)
N(1B)–C(12B)	1.329(4)	C(18B)–N(1B)–Co(1)	125.0(2)
N(1B)–C(18B)	1.393(4)	C(12A)–N(1A)–C(18A)	112.7(2)
N(1A)–C(12A)	1.321(4)	C(12A)–N(1A)–Co(1)	121.9(2)
N(1A)–C(18A)	1.387(4)	C(18A)–N(1A)–Co(1)	123.9(2)
N(2B)–C(11B)	1.289(4)	C(11B)–N(2B)–Co(1)	124.4(2)
N(2A)–C(11A)	1.304(4)	C(11A)–N(2A)–Co(1)	123.5(2)
N(3B)–C(11B)	1.368(4)	C(11B)–N(3B)–C(6B)	122.3(2)
N(3B)–C(6B)	1.438(4)	C(11B)–N(3B)–C(8B)	111.8(2)
N(3B)–C(8B)	1.464(4)	C(6B)–N(3B)–C(8B)	122.8(3)
N(3A)–C(11A)	1.385(4)	C(11A)–N(3A)–C(6A)	127.8(2)
N(3A)–C(6A)	1.420(4)	C(11A)–N(3A)–C(8A)	110.5(2)
N(3A)–C(8A)	1.464(4)	C(6A)–N(3A)–C(8A)	121.0(2)
C(8B)–C(9B)	1.522(4)		
C(8A)–C(9A)	1.514(4)		
C(9B)–C(10B)	1.412(4)		
C(9A)–C(10A)	1.402(4)		
C(10B)–C(12B)	1.408(4)		
C(10B)–C(11B)	1.450(4)		
C(10A)–C(12A)	1.429(4)		
C(10A)–C(11A)	1.430(4)		

До 5 ммоль 2-(бензтіазоліл)-3-кето-4-хлорбутанітрилу у 15 мл діоксану додавали 10 ммоль аміну, реакційну суміш нагрівали при температурі 100–105 °С впродовж 3–4 год, після чого розчинник випаровували, отриману речовину висушували та перекристалізовували із спирту. Вихід 70–80 %. Дані ІЧ- та ¹H ЯМР-спектроскопії приведені в табл. 2 та 3.

Координаційні сполуки було отримано шляхом заміщення аніону солі металу на депротоновану молекулу ліганду у неводних розчинах:



До розчину солі металу (1.5 ммоль) у 5 мл метилового спирту додавали розчин HL (3 ммоль) у 10 мл хлороформу та поміщали у вакуум-ексикатор над CaCl₂. Через 10–12 год утворювались кристалічні речовини, які відфільтровували від маточного розчину, промивали холодним хлороформом і висушували на повітрі. Вихід комплексів становив 60–70 %. Всі синтезовані координаційні сполуки добре розчинні в ДМСО, ДМФА, гірше у хлороформі, нерозчинні у спиртах, ацетоні, ацетонітрилі та воді.

Т а б л и ц я 2

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих сполук (см⁻¹)

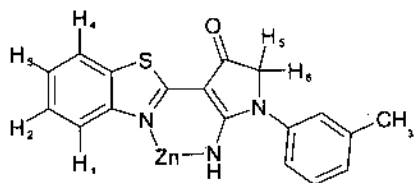
Сполука	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(N–H)
HL	1605	1600	3430, 3150
[CuL ₂]	1570	1520	3420
[ZnL ₂]	1565	1520	3435
[CoL ₂]	1545	1515	3440

Попередні дослідження показали, що 2-аміно-3-бензтіазоліл-4(5H)-кетопіролі у депротонованій формі координуються бідентатно-циклічно через азот бензтіазольного замісника та аміногрупу з утворенням шестичленних металоциклів [6]. Критерієм координації ліганду є зсув частоти поглинання валентного коливання ν(C=N) в область низьких частот у порівнянні зі смугами в ІЧ-спектрах некоординованого ліганду HL (табл. 2). Величина такого зсуву Δν(C=N) в спектрах для координаційних сполук становить 80–85 см⁻¹. Крім того, в області 3450–3420 см⁻¹ спостерігається одна смуга поглинання середньої інтенсивності, яку можна віднести до валентних коливань N–H зв'язку депротонованої аміногрупи.

Координаційну сполуку [ZnL₂] було детально охарактеризовано за допомогою ¹H ЯМР-спектроскопії. Як видно з табл. 3, хімічні зсуви протонів у ¹H ЯМР-спектрах ліганду та комплексу дещо відрізняються, що пов'язано з перерозподілом електронної густини в органічній молекулі

Т а б л и ц я 3

Значення хімічних зсувів (δ , м.ч.) протонів у ^1H ЯМР-спектрах синтезованих сполук, записаних у $\text{DMSO}-d^6$



Сполука	1-Н	2-Н	3-Н	4-Н	5-Н	6-Н	N-Н
HL	7.74	7.22	7.36	7.86	4.25	4.25	8.87; 8.17
$[\text{ZnL}_2]$	7.09	7.27	7.27	7.95	4.44	4.44	6.74

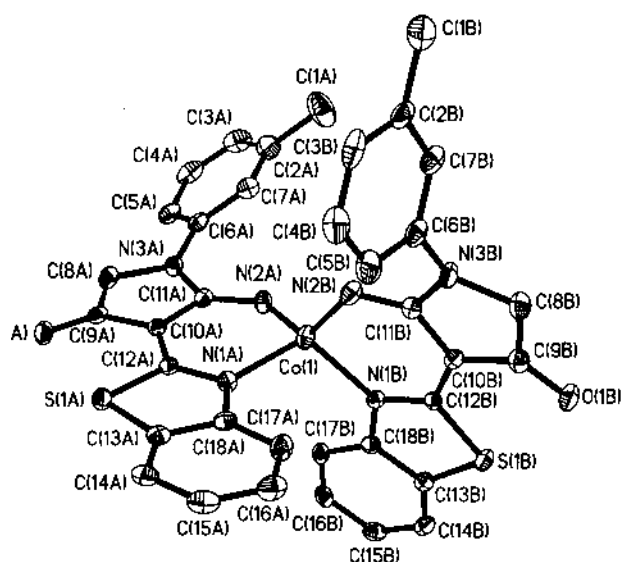
при координації йоном цинку. Існування координованих молекул ліганду HL у депротонованому стані підтверджує той факт, що у спектрах комплексів зникає сигнал від одного з протонів аміногрупи. Крім того, сигнал від другого протону зсувається у сильне поле на 1.43 м.ч., що вказує на координацію ліганду йоном цинку через депротоновану аміногрупу. Варто зауважити, що внаслідок координації ліганду йоном металу найбільший сильнопольний зсув (0.65 м.ч.) спостерігається для протону H(1). На наш погляд, це може бути пов'язано з тим, що протон H(1) знаходиться поблизу координаційного центру, внаслідок чого він сильно відчуває екрануючий ефект кільцевих струмів металоциклу, або ж причиною згаданого зсуву є вплив електричного поля йона цинку.

За допомогою ЕПР-спектроскопії було встановлено, що мідний комплекс має плоскочватратну будову. Параметри $g_{\perp}$ та $g_{\parallel}$ для нього складають 2.067 та 2.232 відповідно.

Будову сполуки $[\text{CoL}_2]$ було встановлено за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Даний комплекс має молекулярну структуру. Координаційна сфера центрального атома утворена чотирма атомами азоту від двох молекул ліганду, координованих бідентатно-хелатно через депротоновану аміногрупу та азот бензтіазольного фрагменту (рис. 1). Довжини зв'язків $\text{Co}-\text{N}_{\text{NH}}$ лежать в межах 1.942—1.949(3) Å. Відстані $\text{Co}-\text{N}$ для координованого бензтіазольного замісника дещо більші (1.995—2.002(2) Å), що характерно для комплексів кобальту з азотовмісними гетероциклічними лігандами. Координаційний поліедр атома кобальту можна інтерпретувати як викривлений тет-

раedr. Найбільш близькими до тетраедричних (109.47°) є кути $\text{N}(2\text{A})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{B}) = 115.1(1)^\circ$; $\text{N}(2\text{B})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{A}) = 106.8(1)^\circ$; $\text{N}(1\text{B})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{A}) = 113.2(1)^\circ$, тоді як $\text{N}(2\text{A})-\text{Co}(1)-\text{N}(2\text{B}) = 30.6(1)^\circ$; $\text{N}(2\text{B})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{B}) = 95.9(1)^\circ$ та $\text{N}(2\text{A})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{A}) = 95.6(1)^\circ$ значно від них відрізняються. Відхилення значень кутів $\text{N}(2\text{B})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{B})$ та $\text{N}(2\text{A})-\text{Co}(1)-\text{N}(1\text{A})$ від величини кутів у ідеальному тетраедрі є наслідком утворення шестичленних хелатних циклів конформаційно жорстким лігандом, що приводить до загального викривлення координаційного поліедру.

Геометричні параметри лігандів А та В, а також конформації відповідних металоциклів $\text{Co}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(11)-\text{C}(10)-\text{C}(12)-\text{N}(2)$ дещо відрізняються. Так, у випадку молекули В усі шість атомів лежать в одній площині (з точністю 0.01 Å), а у випадку молекули А атом кобальту $\text{Co}(1)$ відхиляється від середньоквадратичної площини інших атомів циклу на $-0.28(1)$ Å. Спостерігаються також відмінності у довжинах зв'язків у фрагментах $\text{N}(2)-\text{C}(11)-\text{C}(10)-\text{C}(12)$ (зв'язки $\text{N}(2)-\text{C}(11)$, $\text{C}(11)-\text{C}(10)$ та $\text{C}(10)-\text{C}(12)$, довжини яких у молекулі В складають 1.289(4), 1.450(4) та 1.408(4) Å відповідно, у молекулі А приймають значення 1.304(4), 1.430(4) та 1.429(4) Å відповідно) та деяке послаблення водневого зв'язку $\text{N}(2\text{A})-$

Рис. 1. Молекулярна будова комплексу $[\text{CoL}_2]$.

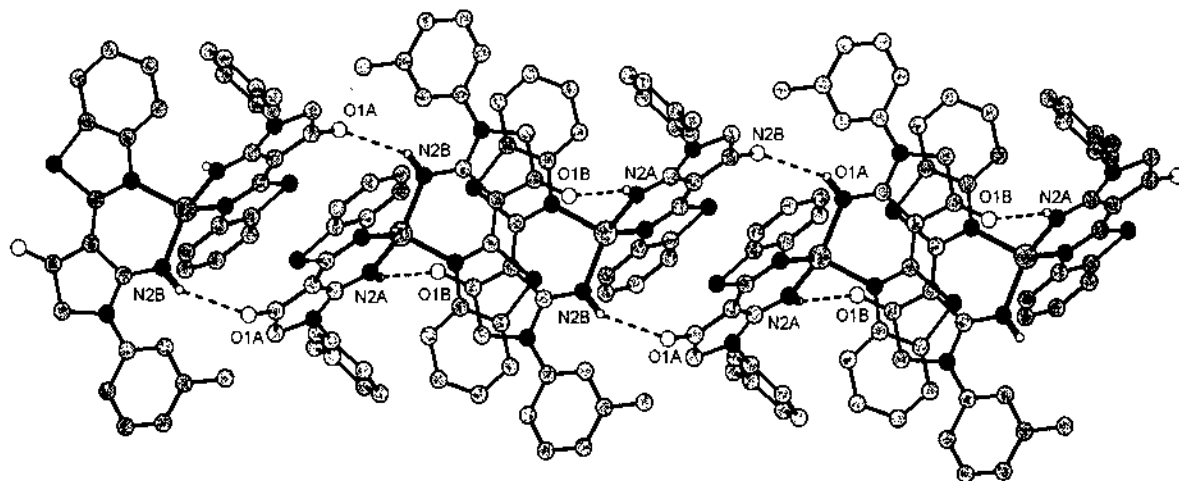


Рис. 2. Фрагмент нескінченного ланцюга, утвореного за допомогою міжмолекулярних водневих зв'язків.

$\text{H}(2\text{A})\cdots\text{O}(1\text{B})'$ ($\text{H}\cdots\text{O}$ 2.40 Å, $\text{N}\cdots\text{O}$ 3.04 Å, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 144°, $(1-x, -y, -z)$) у порівнянні з водневим зв'язком $\text{N}(2\text{B})-\text{H}(2\text{B})\cdots\text{O}(1\text{A})'$ ($\text{H}\cdots\text{O}$ 2.25 Å, $\text{N}\cdots\text{O}$ 3.17 Å, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 145°, $(2-x, 1-y, 1-z)$). За допомогою цих двох водневих зв'язків молекули комплексу утворюють у кристалі нескінченні ланцюги (рис. 2). Такі невідповідності у геометричних параметрах двох лігандів можуть бути пов'язані з особливостями будови кристалічної упаковки.

Окрім цього, дві молекули ліганду відрізняються орієнтацією бензольного кільця $\text{C}(2)\cdots\text{C}(7)$ щодо пірольного фрагменту молекули. Так, у молекулі А розворот цих фрагментів значно менший, ніж у молекулі В (торсійний кут $\text{C}(11)-\text{N}(3)-\text{C}(6)-\text{C}(7)$ -24.0(4)° в А, -119.5(3)° у В). У випадку молекули А неможливість бензольного кільця мати *ас*-орієнтацію відносно пірольного фрагмента пояснюється присутністю стекинг-взаємодії між бензольним кільцем $\text{C}(2\text{A})\cdots\text{C}(7\text{A})$ та бензольними кільцями молекул із сусідніх нескінчених ланцюжків (найкоротші відстані між атомами сусідніх кілець: $\text{C}(5\text{A})\cdots\text{C}(6\text{A})'$ $(1-x, 1-y, -z)$ 3.40 Å та $\text{C}(6\text{A})\cdots\text{C}(14\text{A})'$ $(1-x, -y, -z)$ 3.35 Å). Подібні стекинг-взаємодії існують також між бензольним кільцем $\text{C}(13)\cdots\text{C}(18)$ молекули А та бензольними кільцями молекул із сусідніх нескінчених ланцюжків (найкоротші відстані між атомами сусідніх кілець: $\text{C}(14\text{A})\cdots\text{C}(14\text{A})'$ $(2-x, -y, -z)$ 3.16 Å (3.42 Å), $\text{C}(14\text{A})\cdots\text{C}(15\text{A})'$ $(2-x, -y, -z)$ 3.27 Å та $\text{C}(14\text{A})\cdots\text{C}(6\text{A})'$ $(1-x, -y, -z)$ 3.35 Å). Атоми сірки $\text{S}(1\text{A})$ та $\text{S}(1\text{B})$ утворюють міжмолекулярні скорочені контакти з метильною групою при атомі $\text{C}(2)$ молекули В ($\text{S}(1\text{A})\cdots\text{H}(1\text{AC})'$ $(x, y,$

$z-1)$ 2.87 Å (3.00 Å), $\text{S}(1\text{B})\cdots\text{C}(1\text{B})'$ $(1+x, 1+y, z)$ 3.48 Å (3.55 Å)).

В електронному спектрі поглинання сполуки $[\text{CoL}_2]$, записаному у ДМФА, спостерігається одна смуга поглинання при 19000 cm^{-1} з коефіцієнтом екстинкції $\epsilon \sim 25$, що відповідає переходу ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, який є характерним для октаедричних комплексів кобальту. Очевидно, така зміна геометрії комплексу зумовлена тим, що при розчиненні сполуки у ДМФА п'яте та шосте положення в координаційній сфері центрального атома займають молекули розчинника.

Таким чином, розроблено методики синтезу, виділено в індивідуальному стані та ідентифіковано 3 нові моноядерні координаційні сполуки кобальту (II), цинку (II) та міді (II) з бідентатними лігандом хелатного типу. Досліджено спектральні властивості отриманих сполук, встановлено їх склад. На основі аналізу ІЧ-, електронних та ${}^1\text{H}$ ЯМР-спектрів зроблено висновки про способи координації лігандів та будову координаційної сфери. Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено будову координаційної сполуки кобальту.

РЕЗЮМЕ. Синтезовані ліганд 1-(3-толуіл)-2-аміно-3-бензтіазоліл-4(5Н)-кетопиррол (HL) і 3 нові координаційні сполуки з іонами 3d-металів на його основі. На основі ІК- і ${}^1\text{H}$ ЯМР-спектроскопії пропонується бідентатна координація ліганда через атом азота бензтіазольного замісника і атом азота депротонированной аміногрупи. При допомозі методу ЕПР-спектроскопії було определено геометрическое окружение центрального атома для ко-

ординационного соединения меди. Строение соединения $[\text{CoL}_2]$ исследовано методом рентгеноструктурного анализа.

SUMMARY. The new ligand and three 3d-metal complexes on the basis of 1-(3-toluyle)-2-amino-3-(2-benziazolyl)-4(5H)-ketopyrrole (HL) have been synthesized and characterized by spectroscopic methods. Bidentate coordination of ligand through the nitrogen of heterocyclic substitute and deprotonated aminogroup was proposed, based on the IR and ^1H -NMR spectra of complexes. The geometrical surrounding of central atom for coordination compound of Cu^{2+} was determined by means of EPR-spectroscopy. The X-ray diffraction study was carried out for the compound $[\text{CoL}_2]$.

1. Пат. 22204, Україна. -Опубл. 25.04.2007.
2. *Sheldrick G.M. SHELXTL PLUS. PC Version.* A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data. Rev. 5.1. 1998.
3. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
4. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Иностран. лит., 1963.
5. *Ливер Э.* Электронные спектры координационных соединений. -М.: Мир, 1987.
6. *Нікітін С.О., Лампека Р.Д., Шишкіна С.В. та ін.* // Докл. АН України. -2008. -№ 8. -С. 139—143.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ
НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків

Надійшла 14.04.2009

УДК 535.372:541.49:546.65

Н.В. Русакова, О.В. Снурникова, Н.Н. Семенишин, Ю.В. Коровин

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ АССОЦИАТОВ НА ОСНОВЕ МЕЗО-ТЕТРА-(N-МЕТИЛ-3-ПИРИДИЛ)-ПОРФИРИНАТА ИТТЕРБИЯ И ТЕТРАСУЛЬФОНАТОТИАКАЛИКС[4]-АРЕНА

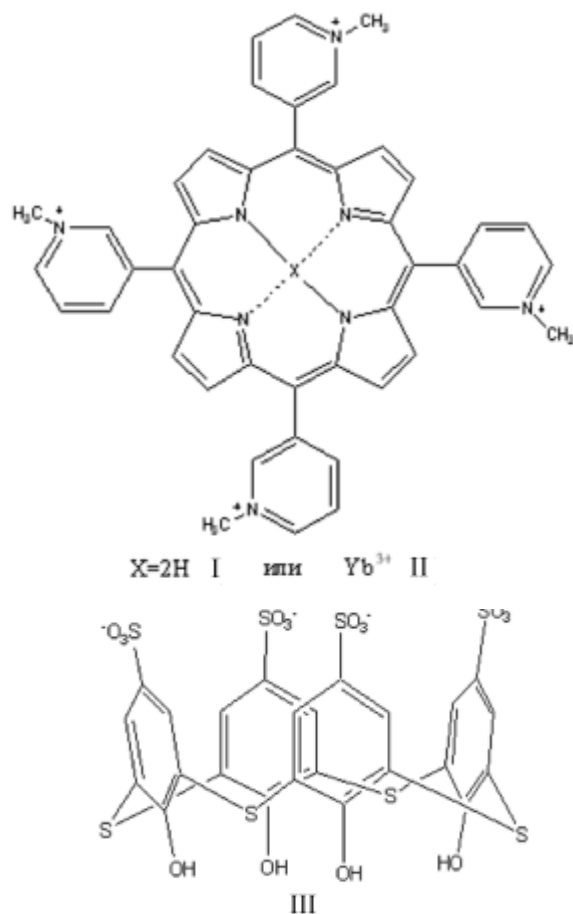
Получены ионные ассоциаты на основе натриевой соли 5,11,17,23-тетрасульфonato-25,26,27,28-тетрагидрокситиакаликс[4]арена с мезо-тетра(N-метил-3-пиридил)порфирином и его комплексом с иттербием. Определены оптимальные условия образования ассоциатов, состав соединений, изучены их спектрально-люминесцентные характеристики. Установлено, что в ионном ассоциате с порфирином иттербия реализуется 4f-люминесценция ионов этого элемента.

Комплексообразованию лантанидов с макроциклическими лигандами, в частности, с каликс[n]аренами, уделяется все большее внимание в значительной степени вследствие расширения областей применения соответствующих соединений [1—3]. Поскольку данные лиганды обладают специфической структурой с неограниченной возможностью функционализации, взаимодействие этих молекул с другими макроциклическими соединениями открывает новые возможности их применения в качестве рецепторов для нейтральных, катионных и анионных частиц. Большой интерес вызывает комбинирование каликс[n]аренов и порфиринов, характеризующихся уникальными фото- и электроактивными свойствами, функции которых можно контролировать с помощью люминесцентной спектроскопии.

Отдельным направлением таких исследований является создание водорастворимых нековалентно-связанных супрамолекулярных ансамблей на основе тиакаликс[4]аренов и порфиринов [4—6]. В таких ансамблях каликасареновая составляющая принимает частицу-"гостя", порфириновая — фиксирует изменение определяемого спектроскопического сигнала. В работах, посвященных исследованию ионных каликасарен-порфириновых ассоциатов, главным образом, обсуждаются вопросы о специфике водородных [5] или электростатических взаимодействий [6—9], обнаруженных в данных соединениях. Установлено также, что изменения фотофизических свойств порфиринов, а также константы ассоциации в подобных системах зависят в основном от размеров "гостя" (каликс[n]арена) [10].

© Н.В. Русакова, О.В. Снурникова, Н.Н. Семенишин, Ю.В. Коровин, 2009

Цель данной работы — изучение образования и установление спектрально-люминесцентных характеристик ионных ассоциатов (ИА) на основе мезо-тетра(3-пиридил)порфирина (ТМРyP) (I), его комплекса с ионами иттербия Yb^{3+} ($\text{Yb}(\text{Cl})\text{TMRyP}$) (II) и натриевой солью 5,11,17,23-тетрасульфonato-25,26,27,28-тетрагидрокситиакаликс[4]арена (TCAS) (III), схематичные формулы которых приведены ниже.



В работе использованы реагенты мезо-тетра(3-пиридил)порфирин (ТРyP) и метил-*n*-толуолсульфонат (фирмы Aldrich). Свободное основание ТМРyP (I) было синтезировано согласно методике [11] и идентифицировано с помощью данных ^1H ЯМР- и абсорбционной спектроскопии. ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 8.99—8.88 (*b*, 8H, Н-пиррол), 7.70—8.63 (*d*, 8H, *o*-Н-пиридил), 8.47 (*m*, 4H, *n*-Н-пиридил), 7.29 (*m*, 4H, *m*-Н-пиридил), 4, 28 (*m*, 12H, CH_3); λ_{max} (H_2O) (нм), lge: 418 нм (3.82; полоса Core), 513 нм (3.11; IV полоса), 557 нм (3.02; III полоса), 582 нм (2.10; II полоса), 641 нм (2.51; I

полоса); выход составляет 85 %.

Комплекс $\text{Yb}(\text{Cl})\text{TMRyP}$ (II) был получен взаимодействием ТМРyP с хлоридом иттербия согласно [12] и охарактеризован по данным элементного анализа и абсорбционной спектроскопии.

Найдено, %: С, 55.78; Н, 3.27; Yb, 10.92. Вычислено, %: С, 55.65; Н, 3.09; Yb, 11.14; λ_{max} (Yb), нм, lge: 430 (3.53; полоса Core), 564 (3.13; II полоса), 599 (2.76; I полоса).

Синтез и идентификацию TCAS (III) проводили по методике, описанной в работе [13]. Спектр поглощения каликс[4]арена состоит из двух полос — 203 (0.85) и 299 нм (0.03). Исходные растворы лигандов и комплексов с концентрациями $(0.5\text{—}1.0) \cdot 10^{-4}$ моль/л хранили в защищенном от света месте. Растворы с меньшими концентрациями получали разбавлением исходных и использовали для определения состава ИА и последующих спектрально-люминесцентных измерений. Органические растворители, необходимые для синтезов, были абсолютированы по методикам, представленным в [14]. В работе использованы неорганические соли и кислоты квалификации ос.ч.

Спектры поглощения лигандов и комплексов в УФ- и видимой областях записывали с помощью спектрофотометров Specord M-40 UV/VIS и Perkin-Elmer-Lambda 9 UV/VIS/NIR. Спектры 4f-люминесценции ионов Yb^{3+} регистрировали на спектрометре СДЛ-2 (источник возбуждения — ксеноновая лампа ДКсШ-150) и спектрометре СДЛ-1 (детектор-ФЭУ-62), используя в качестве источников возбуждения ртутно-кварцевую лампу ДР Ш-250 (светофильтры — 365 и 546 нм). Спектры корректировали с учетом спектральной чувствительности ФЭУ. Интегральную интенсивность люминесценции ($I_{\text{д}}$) измеряли, исходя из площади контура полосы спектра. Молекулярную люминесценцию регистрировали в области спектра 400—700 нм, 4f-люминесценцию иона Yb^{3+} — при 960—1020 нм. Значение pH контролировали на pH-метре ОР-211/1. Все измерения проводились при температуре 22 ± 1 °С.

Общий метод образования ионных ассоциатов тиакаликс[4]арен-порфиринов заключается в следующем. В мерную колбу на 10 мл, содержащую определенное количество свежеприготовленного водного раствора TCAS ($1.0 \cdot 10^{-6}$ — $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л), прибавляли $1.0 \cdot 10^{-6}$ — $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л водного раствора ТМРyP либо $\text{Yb}(\text{Cl})\text{TMRyP}$. Необходимый объем доводили бидистиллированной водой, устанавливая pH фосфатным или аммиач-

ным буферными растворами; ионную силу растворов поддерживали добавлением 0.1 моль/л хлорида натрия. Раствор встряхивали в случае соединения I в течение 30 мин, а для II — 70 мин, при комнатной температуре. Состав ИА определяли методом изомольных серий, контролируя образование их по спектрам поглощения и люминесценции TMRuP или Yb(Cl)TMRuP. Поскольку соединение III не поглощает в области полосы Core (415—445 нм), изменение оптической плотности (ΔA_{Core}) рассчитывали по разности: $\Delta A_{\text{Core}} = A_{\text{TMRuP(Yb(Cl)TMRuP)}} - A_{\text{ИА}}$, где $A_{\text{TMRuP(Yb(Cl)TMRuP)}}$ — оптические плотности полос Core растворов TMRuP или Yb(Cl)TMRuP, а $A_{\text{ИА}}$ — соответствующих ионных ассоциатов.

Было установлено, что области pH 7.5—8.5 и 8.0—9.0 являются оптимальными для образования ИА на основе соединений I и II соответственно. Влияние природы буферных растворов, в среде которых происходит образование ассоциатов, было исследовано на примере фосфатных и аммиачных систем по изменению оптической плотности полосы Core (ΔA_{Core}). В отличие от ассоциата TMRuP—TCAS ассоциат YbTMRuP(Cl)—TCAS образуется эффективнее в среде аммиачного буфера, в то время как для первого изменение ΔA_{Core} в среде аммиачного буфера практически в два раза меньше, по сравнению с фосфатным. Дальнейшие исследования проводились в наиболее оптимальных для каждого ассоциата буферных системах.

Для определения времени образования ассоциатов измеряли оптическую плотность растворов при перемешивании в течение 10—180 мин с момента приготовления (рис. 1, кривая 1). Время образования ассоциата YbTMRuP(Cl)—TCAS значительно больше, чем для TMRuP—TCAS, максимальное изменение оптической плотности которого достигается спустя 30 мин и затем остается постоянным. Полученные данные, вероятно, могут быть объяснены тем, что ион лантанида, выходящий из полости порфирина за счет взаимодействия с хлор-анионом (экстра-лиганд), образует комплекс, координационный центр которого имеет пирамидальное строение [15, 16]. Вследствие возникающих стерических препятствий при образовании ИА время образования увеличивается практически в два раза. В оптимальных условиях состав образующихся ассоциатов TMRuP : TCAS и YbTMRuP(Cl) : TCAS равен 1:1 (рис. 1, кривая 2). Необходимо отметить, что в отличие

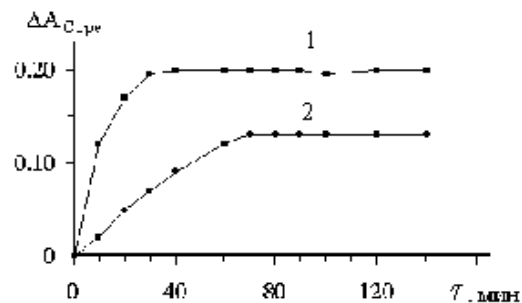


Рис. 1. Время образования ионных ассоциатов TMRuP—TCAS (1) и YbTMRuP(Cl)—TCAS (2): водный раствор, $C_{\text{ИА}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{\text{Core}} = 418$ (соединение I) и 430 нм (соединение II).

от исходного порфирина в спектре поглощения TMRuP—TCAS наблюдаются значительные изменения. Так, полоса Core ($\lambda_{\text{max}} = 430$ нм, $\lg \epsilon = 3.43$) сдвигается bathochromно на 12 нм, а в видимой области наблюдаются только две Q-полосы с максимумами при 516 (2.91) и 560 нм (2.96). При этом интенсивность всех полос ниже, чем у TMRuP. Что касается полос поглощения каликсаренового фрагмента, то наблюдается сдвиг только длинноволновой полосы ($\Delta \lambda = 2.5$ нм), интенсивность которой возрастает практически в 1.8 раз ($\lg \epsilon = 0.27$) по сравнению с TCAS.

Наряду со спектрами поглощения происходят изменения также и в спектрах молекулярной люминесценции ИА по сравнению с исходным порфирином (рис. 2). Так, в спектре TMRuP наблю-

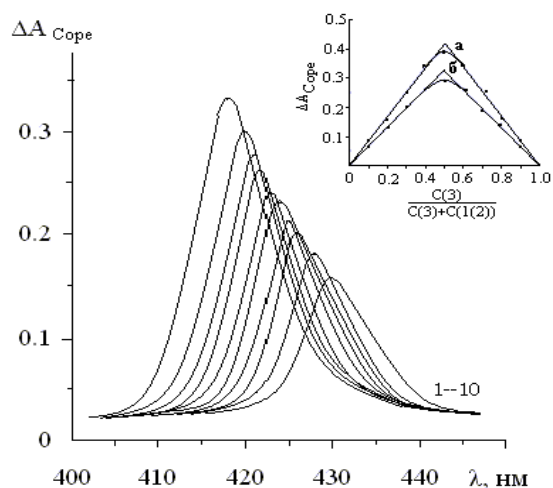


Рис. 2. Изменение интенсивности поглощения полосы Core TMRuP при увеличении концентрации TCAS (1—10) от 0 до $10 \cdot 10^{-6}$ моль/л и состав ассоциатов TMRuP—TCAS (a) и YbTMRuP(Cl)—TCAS (б).

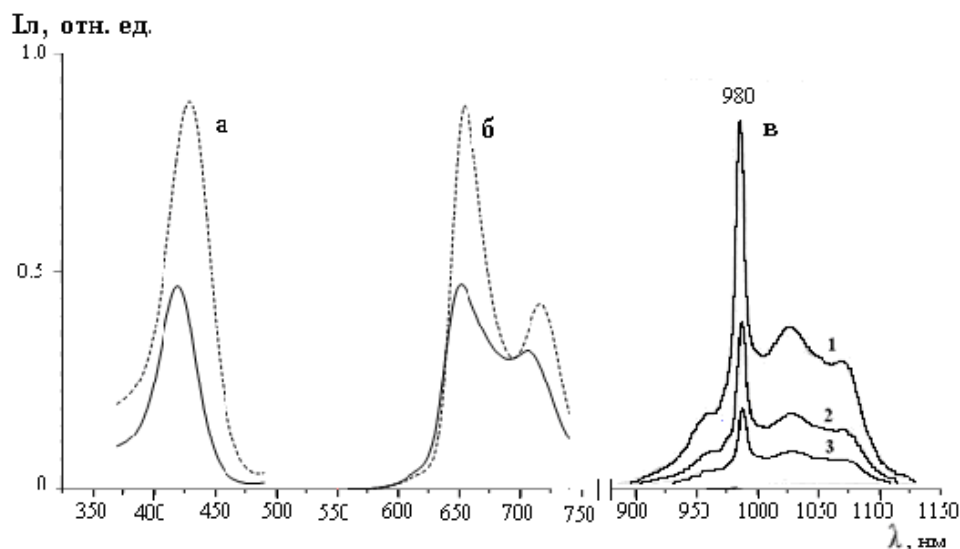


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции (а), молекулярной люминесценции (б) ТМРyP в отсутствие (---) и в присутствии (—) TCAS, спектр 4f-люминесценции (в) в комплексах с ТМРyP (1), с TCAS (2) и в ионном ассоциате (3). $C_{\text{ТМРyP}} = C_{\text{TCAS}} = C_{\text{ИА}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

даются две интенсивные полосы с максимумами при 665 и 720 нм (соотношение полос 1:1.5). При добавлении каликсарена батохромный сдвиг полос люминесценции составляет 5, а полосы возбуждения — 10 нм по сравнению с ТМРyP. При этом интенсивность полос люминесценции ИА увеличивается в 2.2 раза.

Аналогично предыдущему, в спектре поглощения ионного ассоциата на основе комплекса $\text{Yb}(\text{Cl})\text{TmPyP}(\text{TsO})_4$ и TCAS, по сравнению с $\text{YbTmPyP}(\text{Cl})$, полоса Соре сдвигается батохромно на 12 нм, а логарифм интенсивности поглощения уменьшается с 3.53 до 3.05. Для двух Q-полос также наблюдается уменьшение их интенсивности со сдвигом в "красную" область.

При возбуждении иттербийсодержащего ИА в максимуме полосы Соре в ближней ИК-области спектра наблюдается 4f-люминесценция его ионов в области 960—1020 нм ($\lambda_{\text{макс}} = 980$ нм), обусловленная переходом с подуровней возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ на подуровни основного состояния $^2F_{7/2}$ (рис. 3). Сравнивая $I_{\text{л}}$ иона Yb^{3+} в ассоциате с таковой в комплексе ТМРyP и Yb-TCAS, необходимо отметить, что она снижается по сравнению с вышеуказанными монокомплексами. Регистрируемое уменьшение $I_{\text{л}}$, очевидно, связано с увеличением числа С–Н- и О–Н-связей, высокочастотные колебания которых приводят к ее гашению.

Наблюдаемые изменения свидетельствуют, согласно [10], о формировании супрамолекулярного каликсарен-порфиринового ассоциата в результате электростатического взаимодействия между четырьмя отрицательно заряженными сульфогруппами каликсарена и четырьмя положительно заряженными атомами азота пиридинных фрагментов порфирина. Подобная структура ионных ассоциатов была подтверждена также с помощью метода молекулярной механики (ММ⁺-метод, программа HYPERCHEM

5.1) (рис. 4). Расстояния между атомами азота пиридинных заместителей и атомами кислорода сульфогрупп, рассчитанные с помощью данной программы, составляют для ТМРyP—TCAS 2.04—2.05 Å, а в случае $\text{YbTmPyP}(\text{Cl})$ —TCAS — 2.25—

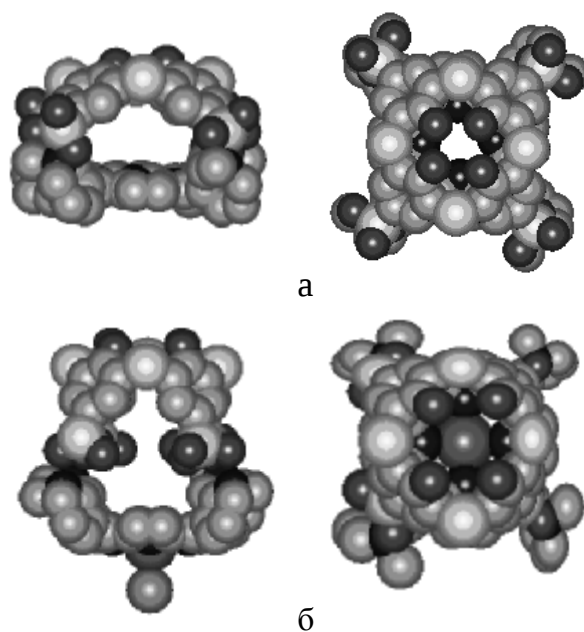


Рис. 4. Стереовизуализация оптимизированной методом молекулярной механики структуры ионных ассоциатов ТМРyP—TCAS (а) и $\text{YbTmPyP}(\text{Cl})$ —TCAS (б).

2.26 Å. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ для ионных ассоциатов ZnTMPyP с каликсаренами аналогичного строения [17, 18].

РЕЗЮМЕ. Отримано йонні асоціати на основі натрієвої солі 5,11,17,23-тетрасульфонато-25,26,27,28-тетрагідрокситіакалікс[4]арену з мезо-тетра(N-метил-3-піридил)порфірином та його комплексом з ітербієм. Визначено оптимальні умови утворення асоціатів, склад сполук, вивчено їх спектрально-люмінесцентні характеристики. Встановлено, що в йонному асоціаті з порфірином ітербію реалізується 4f-люмінесценція йонів цього елементу.

SUMMARY. The self-assemblies on the base of sodium salt of 5,11,17,23-tetrasulfonate-25,26,27,28-tetrahydroxythiacalix[4]arene with meso-tetra(N-methyl-3-pyridyl)porphyrin and its ytterbium complex were obtained. The optimal conditions of assemblies formation and composition of compounds were determined. Their spectral-luminescent characteristics were studied. It was established that in assembly with ytterbium-porphyrinates the 4f-luminescence of ytterbium ions was realized.

1. Morohashi N., Narumi F., Iki N. et al. // Chem. Rev. -2006. -**106**. -P. 5291—5316.
2. Iwamoto K., Araki K., Fujushima H. // J. Chem. Soc. -1992. -**15**. -P. 1885—1887.

3. Shevchuk S., Alexeeva E., Rusakova N. et al. // Mendeleev Commun. -1998. -**3**. -P. 104—105.
4. Wei Y., Guo X., Shuang Sh. et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. -2005. -**81**. -P. 190—194.
5. Fiammengo R., Timmerman P., Huskens J. et al. // Tetrahedron. -2002. -**58**. -P. 757—764.
6. Baldini L., Ballester P., Casnati A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -**125**. -P. 14181—14189.
7. Shivanyuk A., Rudkevich D., Reinhoudt D. // Tetrahedron Lett. -1996. -**37**. -P. 9341—9347.
8. Lang K., Kubat P., Lhotak P. et al. // Photochem. Photobiol. -2001. -**74**. -P. 558—565.
9. Fiammengo R., Timmerman P., Jong F. et al. // Chem. Commun. -2000. -P. 2313—2314.
10. Costanzo L., Geremia S., Randaccio L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2001. -**40**. -P. 4245—4247.
11. Fiammengo R., Wojciechowski K., Crego-Calama M. et al. // Org. Lett. -2003. -**5**. -P. 3367—3370.
12. Radzki S., Krausz P., Gaspard S. et al. // Inorg. Chim. Acta. -1987. -**138**. -P. 139—143.
13. Casnati A., Ting Y., Berti D. et al. // Tetrahedron. -1993. -**49**. -P. 9815—9822.
14. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир. -1976.
15. Березин Б.Д., Койфман О.И. // Успехи химии. -1973. -**42**, № 11. -P. 2007.
16. Timkovich K., Tulinsky A. // Inorg. Chem. -1977. -**16**, № 4. -P. 962—963.
17. Gulino F., Lauceri R., Frish L. et al. // Chem. Eur. J. -2006. -**12**. -P. 2722—2729.
18. Moschetto G., Lauceri R., Gulino F. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -**124**. -P. 14536—14537.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 17.01.2009

УДК: 546.16: 831'161.659.661.667.668

О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Л.М. Рудковська, В.Ф. Зінченко ВЗАЄМОДІЯ ТЕТРАФТОРИДУ ЦИРКОНІЮ З НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИМИ ФТОРИДАМИ ЛАНТАНОЇДІВ (САМАРІЮ, ЄВРОПІЮ, ТУЛІЮ ТА ІТЕРБІЮ)

Методами хімічного і рентгенофазового аналізу, УФ- та ІЧ-спектроскопії досліджено взаємодію між тетрафторидом цирконію та фторидами лантаноїдів (самарій, європій, тулій, ітербій) нижчих ступенів окиснення в температурному інтервалі 700—900 °С. Показано, що у всіх вивчених системах утворюються сполуки LnZrF_6 (Ln — Sm, Eu, Tu, Yb), кристалічна ґратка яких подібна до надструктури $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$. Виключення становить фторцирконат тулію (TuZrF_6), структура якого індексується по типу надструктури $\text{Tu}_{13}\text{F}_{32-8}$ гексагональної сингонії. Для всіх отриманих сполук розраховано параметри кристалічних ґраток і зроблено віднесення частот смуг поглинання ІЧ-спектрів.

Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям — широкому діапазону прозорості та низькому рівню оптичних втрат [1, 2] — фторцирконатне скло є перспективним матеріалом для опти-

чного рівню оптичних втрат [1, 2] — фторцирконатне скло є перспективним матеріалом для опти-

© О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Л.М. Рудковська, В.Ф. Зінченко, 2009

ки та лазерних систем. Привертають до себе увагу системи за участю BaF_2 і ZrF_4 . Це пов'язано з тим, що на основі даних сполук створені перспективні нові оптичні матеріали [3, 4]. Згідно з літературними даними, фториди рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення, таких як самарій, європій та ітербій, за своїми рентгенографічними характеристиками подібні до фторидів лужно-земельних елементів [5]. Даних про дослідження систем $\text{RF}_2\text{—ZrF}_4$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$) нами не знайдено. Є відомості про синтез сполук складу $\text{M}^{\text{II}}\text{ZrF}_6$, де $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Zn}$ [6—8], які кристалізуються в кубічній сингонії.

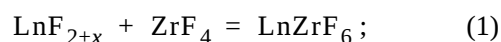
У зв'язку з цим отримання аналогічних речовин з дифторидами рідкісноземельних металів, вивчення їх властивостей представляє науковий і практичний інтерес.

У даному повідомленні приведені результати вивчення взаємодії фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення з тетрафторидом цирконію.

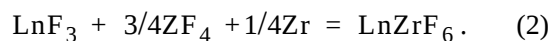
Дослідження виконані методами хімічного і рентгенофазового аналізу, ІЧ- та спектроскопії дифузного відбиття. Мета роботи — виявлення характеру взаємодії між LnF_{2+x} та ZrF_4 , ідентифікація сполук, що утворюються при цьому.

Фториди рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення LnF_{2+x} ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$) синтезували з трифторидів кваліфікації х.ч. шляхом відновлення їх відповідними металами при 700—950 °С у вакуумі. Фторид європію відновлювали при 1000 °С кремнієм. Комерційний тетрафторид цирконію марки х.ч. прогрівали при 500 °С з трикратним надлишком NH_4F . Отриманий фторцирконат амонію розкладали у вакуумі (10^{-2} Тор) при 800—850 °С.

Для одержання фторцирконатів РЗЕ (II) складу LnZrF_6 використовували дві різні методики синтезу: змішування у мольних співвідношеннях 1:1 тетрафториду цирконію та LnF_{2+x} ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$) по реакції:



використання в якості відновника трифторидів РЗЕ до LnF_{2+x} цирконію (монокристалічний метал, подрібнений до частинок розміром ≈ 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 за схемою [6]:



Суміші перетирали в агатовій ступці, помі-

Т а б л и ц я 1

Умови синтезу та параметри кристалічних ґраток фторцирконатів РЗЕ ($\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$) *

Отримана сполука ($x \approx 0.1\text{--}0.2$)	Структурний тип та параметри кристалічних ґраток	Колір сполук	Умови синтезу	
			$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{год}$
SmZrF_{6+x}	$a = 16.7170 \text{ \AA}, c\beta$	Білий	700	3
EuZrF_{6+x}	$a = 16.7364 \text{ \AA}, c\beta$	Коричневий	730	3
$^1\text{EuZrF}_{6+x}$	$a = 16.7132 \text{ \AA}, c\beta$	Чорний	700	3
TmZrF_{6+x}	$a = 14.2680 \text{ \AA}, c = 9.7004 \text{ \AA}, \text{hex}, **$	Сірий	700	3
$^1\text{TmZrF}_{6+x}$	$a = 14.3027 \text{ \AA}, c = 9.6539 \text{ \AA}, \text{hex}, **$	""	700	3
$^2\text{YbZrF}_{6+x}$	$a = 8.881 \text{ \AA}, \alpha = 71.57^\circ, rh\alpha^{***}$	Чорний	800	6
$^3\text{YbZrF}_{6+x}$	$a = 16.7936 \text{ \AA}, c\beta$	""	720	3
	$a = 10.3668 \text{ \AA}, c = 19.4769 \text{ \AA}, rh\alpha^{****}$			
YbZrF_{6+x}	$a = 16.7248 \text{ \AA}, c\beta$	""	800	3
YbZrF_{6+x}	$a = 16.7104 \text{ \AA}, c\beta$	""	700–750	1
$^4\text{YbZrF}_{6+x}$	$a = 16.7028 \text{ \AA}, c\beta$	""	600	1

* Параметри розраховані по надструктурі [5, 9]: $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$ ($a = 16.712 \text{ \AA}$); ** $\text{Tm}_{13}\text{F}_{32-8}$ (hex. $a = 14.2648 \text{ \AA}; c = 9.7067 \text{ \AA}$); *** $\text{Yb}_{13}\text{F}_{33}$ (R $\bar{3}$ ромбод.: $a = 8.8334 \text{ \AA}; \alpha = 71.517^\circ$); **** $\text{Yb}_{13}\text{F}_{33}$ (R $\bar{3}$ гексагонал.: $a = 10.3671 \text{ \AA}; c = 19.4894 \text{ \AA}$). Синтез проводили по реакції: $^1 \text{LnF}_3 + 3/4\text{ZrF}_4 + 1/4\text{Zr} = \text{LnZrF}_6$; $^2 \text{YbF}_{2+x} + \text{ZrF}_4 = \text{YbZrF}_{6+x}$, вакуум; $^3 \text{YbF}_{2+x} + \text{ZrF}_4 = \text{YbZrF}_{6+x}$, вакуумована ампула; $^4 2\text{Yb} + 3\text{ZrF}_4 = 2\text{YbZrF}_6 + \text{Zr}$.

Т а б л и ц я 2

Послідовність та індексація рефлексів для кубічних надструктур типу LnZrF_{6+x} , де Ln — Sm, Eu, Yb, та гексагональної надструктури TuZrF_{6+x}

SmZrF_{6+x}		EuZrF_{6+x}		YbZrF_{6+x}		h	k	l	TuZrF_{6+x}		h	k	l
d	$I, \%$	d	$I, \%$	d	$I, \%$				d	$I, \%$			
—		5.0675	41	5.0675	17	3	1	1	4.0401	100	1	1	2
—		—		4.0492	11	4	1	0	3.9428	17	1	1	2
3.9864	54	—		3.9428	9	4	1	1	3.8584	8	2	0	2
—		3.8176	23	—		3	3	1	3.6851	17	3	0	1
3.7618	44	—		3.7078	22	4	0	2	3.5971	37	2	2	0
3.6926	65	—		”	”	”	”	”	3.3948	37	2	1	2
—		3.6553	21	3.6115	64	4	2	1	3.2261	10	3	1	1
—		3.6405	21	”	”	”	”	”	3.1809	55	3	0	2
3.5477	71	3.5687	24	—		3	3	2	3.0737	11	4	0	0
3.5408	71	3.5065	21	—		”	”	”	3.0429	14	1	0	3
—		—		3.3948	46	4	2	2	2.9449	8	1	1	3
3.2725	100	—		—		5	1	0	2.8444	46	3	2	0
—		3.2433	18	3.1865	100	5	1	1	2.6710	8	2	1	3
—		”	”	3.1644	37	”	”	”	2.6180	9	4	0	2
—		3.1589	58	—		5	0	2	2.5321	10	3	0	3
—		3.1317	43	—		”	”	”	2.4714	18	5	0	0
3.0278	88	3.0789	16	3.0737	4	5	2	1	2.3353	10	4	2	0
—		—		—		—	—	—	2.2038	12	5	0	2
—		2.9882	15	—		4	0	4	2.0424	18	4	3	0
—		2.8400	39	2.8225	47	5	3	1	2.0208	20	5	1	2
—		—		—		6	0	2	1.9872	19	4	3	1
—		2.6217	16	2.6180	9	6	2	1	1.9198	31	1	0	5
—		2.6033	17	2.6033	10	”	”	”	1.8879	20	6	1	0
2.5530	38	2.5390	100	2.5390	55	5	3	3	1.8483	18	6	1	1
—		—		2.4714	23	6	3	1	1.8396	18	3	2	4
—		—		2.3324	4	7	1	1	1.8156	25	4	1	4
—		—		2.2981	5	7	2	0	1.7744	14	2	1	5
—		—		2.2841	4	7	0	2	1.7429	20	6	0	3
2.2116	34	2.2142	19	2.2142	20	7	2	2	1.7009	14	3	3	4
—		2.1809	12	2.1834	5	7	3	1	1.6515	21	7	0	2
2.1293	33	—		—		7	3	2	1.6104	10	7	1	1
—		—		2.0872	4	8	0	0	1.5679	9	6	0	4
—		—		2.0359	16	7	3	3	1.5394	12	6	3	1
2.0102	39	2.0166	18	—		8	2	1	1.4807	11	6	3	2
1.9893	92	—		1.9955	18	6	5	3	1.4357	11	4	4	4
—		1.9689	27	—		8	2	2	1.4338	11	4	0	6
1.9294	54	—		—		7	5	1	1.4250	11	5	5	0
1.9217	35	—		1.9179	30	6	6	2	1.4126	11	6	0	5
1.9179	33	—		”	”	”	”	”	1.3482	11	8	2	0
1.9084	26	—		—		8	3	2	1.3316	10	4	2	6
1.9009	20	—		—		”	”	”	1.3179	10	8	1	3
1.8972	21	—		—		7	5	3	1.2649	12	4	3	6
1.8733	29	—		1.8769	24	8	0	4	1.2404	12	7	4	2

щали в кварцеві ампули, вакуумували та запаювали. Ампули з речовинами поміщали в піч шахтного типу. Зразки витримували при температурах 700—800 °С протягом 3—4 год.

Отримані фази досліджували методами хімічного, РФА та ІЧ- і електронної спектроскопії. Хімічним аналізом визначали вміст компонентів в одержаних сполуках: РЗЕ та цирконій у вигляді оксидів після сплавлення наважки з персульфатом калію, а фтор — за допомогою йоноселективного електрода (наважку сплавили з пероксидом натрію або з його карбонатом у присутності оксиду кремнію). Рентгенофазовий аналіз (РФА) здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK α -випромінювання) методом порошку. Рентгенограми ідентифікували за допомогою комп'ютерної програми Ident. ІЧ-спектроскопію виконували на спектрофотометрі Specord 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.

Дослідження зразків, отриманих при нагріванні сумішей LnF_{2+x} (Ln — Eu, Yb, Sm, Tu) та ZrF₄, дозволило встановити, що між компонентами відбувається взаємодія, в результаті якої утворюються фази різного кольору (табл. 1). Одержані подвійні фторцирконатні сполуки з РЗМ (II), де Ln — Sm, Eu, Yb, за даними РФА, кристалізуються по типу кубічної (Yb₂₇F₆₄), а тулій — гексагональної (Tu₁₃F₃₂₋₈) надструктур [5, 9].

За даними для кубічної та гексагональної надструктур (відповідно ітербію і тулію) [5, 9] розраховано параметри кристалічних ґраток отриманих сполук (табл. 1).

Виявлено, що параметри ґраток одержаних сполук залежать від температури синтезу і часу витримання. Крім того, вони зменшуються від $a=16.736$ Å (європій) до 16.7104 Å (ітербій) при однакових умовах синтезу. З цього ряду випадає самарій, для сполуки якого параметр ґратки $a=16.7170$ Å. Слід зазначити, що параметри ґратки для сполук тулію та ітербію зберігаються незалежно від методики їх синтезу, по реакціям (1) або (2). При взаємодії європію з цирконієм та тетрафторидом цирконію по реакції (2), за результатами РФА спостерігається утворення текстури, основні рефлекси якої співпадають з рентгенограмою сполуки, одержаної по реакції (1). У випадку з самарієм в зазначених умовах синтезу сполука типу SmZrF_{6+x} не ідентифікується. В продуктах реакції

знайдено SmZrF₇ з домішками SmF₂, SmF₃ і ZrF₄.

У табл. 2 представлені результати РФА та проведена індексація рефлексів для сполук складу LnZrF_{6+x}, де Ln — Sm, Eu, Tm, Yb, на основі кубічної ($c\beta$) Yb₂₇F₆₄ [5] і гексагональної Tu₁₃F₃₂₋₈ [9] надструктур. Розраховані параметри кристалічних ґраток всіх отриманих сполук. За допомогою табл. 2 можна зробити висновок про те, що сполуки тулію кристалізуються в надструктурі, ізотипній сполуці Yb₁₃F₃₂₋₈, які ізоstrukturні Na₇ZrF₆₃. Кубічну надструктуру ($c\beta$) ітербію можна розглядати як мікроздвоєння між структурами Yb₁₄F₃₃ ($rh\alpha$) та Yb₁₃F₃₂₋₈ ($rh\beta$). Подібні сполуки LnZrF_{6+x} (Ln — Sm, Eu) ізотипні до Yb₂₇F₆₄.

Дані про ІЧ-спектри одержаних сполук представлені в табл. 3 і на рис. 1. В ІЧ-спектрах досліджених сполук спостерігаються п'ять областей: 250—290, 300—400, 420—520, 570—620, 750—790 см⁻¹. В області 250—290 см⁻¹ смуги поглинання можна віднести до асиметричних деформаційних коливань зв'язку Ln—F та до деформаційних коливань фторцирконатних угруповань. В області 300—400 см⁻¹ спостерігаються валентні асиметричні коливання зв'язку Ln—F. Смуги поглинання в областях 420—520 і 570—620 см⁻¹ відносяться до валентних коливань місткових та немісткових зв'язків Zr—F, що дозволяє зробити припущення про наявність у структурі сполук фторцирконатних поліедрів. Смуги поглинання в області 750—790 см⁻¹ можна описати сумою двох фундаментальних частот ($\nu_1 \approx 270$ —290 см⁻¹ та $\nu_3 \approx 500$ см⁻¹

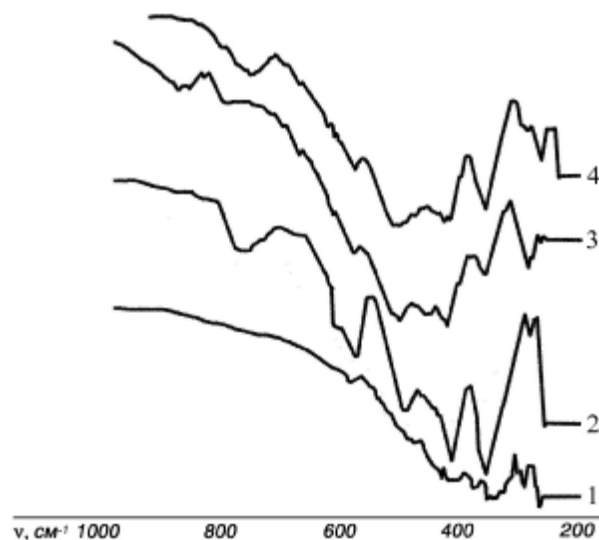


Рис. 1. ІЧ-спектри фторцирконатів типу LnZrF_{6+x}: 1 — EuZrF_{6+x}; 2 — SmZrF_{6+x}; 3 — TuZrF_{6+x}; 4 — YbZrF_{6+x}.

Т а б л и ц я 3

Частоти смуг поглинання ІЧ-спектрів фторцирконатних сполук самарію, європію, тулію та ітербію (II), а також вихідних сполук

Склад сполуки ($x \approx 0.1-0.2$)	Частоти (ν , cm^{-1}) та інтенсивність смуг поглинання			
	Sm	Eu	Tu	Yb
ZrF_4	270–290 сил	380, 400 сер	450 сер, 515 сил	680 сл
ZrF_{2-x}	285 сер	325 сл	440 пл., 500 сил	
$\text{SmF}_{2.25}$	250–400 сил	450 сер		
SmZrF_{6+x}	280 сил	360 сил	420, 495 сил	570, 620 сл
SmF_3	270 сил	335, 385 сил	430 пл	
SmZrF_7^*	250 сил	330, 375 сил, 400 пл		450–700
$\text{EuF}_{2.1}$	270, 285 сл	300, 315, 350 сл 400 пл		
EuZrF_{6+x}	265, 285 сл	350 сер, 370 сл	420 сил	
EuF_3	270–285 сил	360 сил.	420 пл	
$^1\text{EuZrF}_{6+x}$	280, 305 сер	330–340 сер	450 сил	
$\text{TuF}_{2.38-2.42}$	275 сил	в області 375–600 загальне поглинання з максимумом при 400		
TuZrF_{6+x}	290 сил	350 сер	420, 450, 500 сил	575 сл 790
TuF_3	290 сил	340 пл, 360, 387 сил	465, 510 пл	
$^1\text{TuZrF}_{6+x}$	275–290 сер	325 сл, 350 сер, 395 сл	450 сл, 515 сил	
$\text{YbF}_{2.1}$	270, 280 сл			
$^2\text{YbZrF}_{6+x}$	290 сил	350 сил	425 сил, 455, 500 пл	587 сер, 760
$^3\text{YbZrF}_{6+x}$	270 сер, 290 сл	355 сил	425, 500 сил	575, 750
$^4\text{YbZrF}_{6+x}$	280 сл		520 сил	

* Синтез вели по реакції $\text{SmF}_3 + 3/4\text{ZrF}_4 + 1/4\text{Zr} = \text{SmZrF}_6$; 1 по реакції $\text{LnF}_3 + 3/4\text{ZrF}_4 + 1/4\text{Zr} = \text{LnZrF}_6$; 2 $\text{YbF}_{2+x} + \text{ZrF}_4 = \text{YbZrF}_{6+x}$, відкритий вакуум; 3 $\text{YbF}_{2+x} + \text{ZrF}_4 = \text{YbZrF}_{6+x}$, вакуумована ампула; 4 $\text{YbF}_{2.4} + \text{ZrF}_4 = \text{YbZrF}_{6.4}$; сил – сильна, сер – середня, сл – слаба, пл – плече.

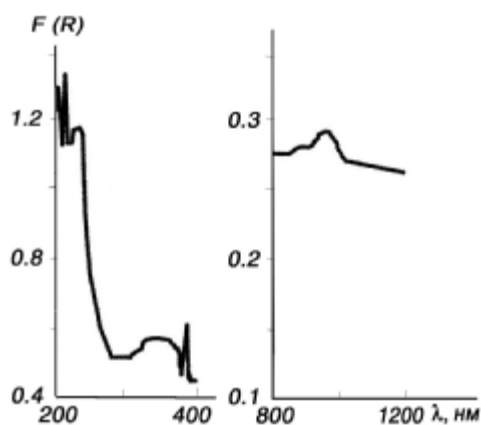


Рис. 2. Спектр дифузного відбиття фторцирконату ітербію YbZrF_{6+x} .

[10]) комплексного аніону ZrF_6^{2-} . Поглинання в області $880-900 \text{ cm}^{-1}$ відносяться до коливань зв'язку F–H–F [11].

Слід зазначити, що спектри сполук LnZrF_{6+x} подібні із спектром одержаного при тих же умовах CaZrF_6 .

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що синтезовані сполуки складу LnZrF_{6+x} побудовані з фторцирконатних каркасів, які складаються з поліедрів ZrF_6 , об'єднаних між собою містковими зв'язками [12].

На рис. 2 представлений спектр дифузного відбиття фторцирконату ітербію. Смути в області $200-400 \text{ nm}$ з максимумами при 220, 275 і 350 nm підтверджують наявність у сполуці Yb (II), а максимум при 980 nm — присутність незначної кількості Yb (III).

Таким чином, вперше отримано ряд сполук із загальною формулою LnZrF_{6+x} , де Ln — Eu, Yb, Sm, Tu. Рентгенофазові дослідження показали, що синтезовані сполуки кристалізуються на основі кубічної ($c\beta$) $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$ і гексагональної $\text{Tu}_{13}\text{F}_{32-\delta}$ надструктур. Сполуки тулію кристалізуються в над-

структурі, які ізотипні з сполукою $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32-8}$ та ізоstrukturні $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$. Кубічну надструктуру ($c\beta$) ітербію можна розглядати як мікроздовоєння між структурами $\text{Yb}_{14}\text{F}_{33}$ ($rh\alpha$) та $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32-8}$ ($rh\beta$). Подібні сполуки LnZrF_{6+x} ($\text{Ln} — \text{Sm}, \text{Eu}$) ізотипні до $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$.

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень дають підстави вважати, що синтезовані сполуки побудовані з фторцирконатних каркасів, які складаються з поліедрів ZrF_6 , об'єднаних між собою місцевими зв'язками.

РЕЗЮМЕ. Методами химического и рентгенофазового анализа, УФ- и ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие между тетрафторидом циркония и фторидами лантаноидов (самарий, европий, тулий, иттербий) более низких степеней окисления в температурном интервале 700—900 °С. Показано, что во всех изученных системах образуются соединения LnZrF_6 ($\text{Ln} — \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tu}, \text{Yb}$), кристаллическая решетка которых подобна сверхструктуре $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$. Исключением является фторцирконат тулия (TuZrF_6), структура которого индексируется по типу сверхструктуры $\text{Tu}_{13}\text{F}_{32-8}$ гексагональной сингонии. Для всех полученных соединений рассчитаны параметры кристаллических решеток и сделаны отнесения частот полос поглощения ИК-спектров.

SUMMARY. The interaction between zirconium tetrafluoride and fluorides of lanthanides (samarium, europium, thulium, ytterbium) in lower oxidation states in a temperature range of 700—900 °C has been studied by chemical and X-ray phase analyses, UV and IR spect-

roscopies. It has been shown that in all systems studied, LnZrF_6 compounds ($\text{Ln} — \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tu}, \text{Yb}$) are formed, whose crystal lattice is semilal to the $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$ superstructure. Thulium fluorozirkonat (TuZrF_6), whose structure is indexed as the $\text{Tu}_{13}\text{F}_{32-8}$ superstructure is indexed of hexagonal system, in an exception. For all compounds obtained, the lattice parameters have been calculated, and assignment.

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**, вып. 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. Greis O. // Z. anorg. allg. Chem. -1977. -**B.430**. -S. 175—198.
6. Poulain M., Chaudron M.G. // C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. C. -1970. -**271**. -P. 822—824.
7. Poulain M., Poulain Mh. // Rev. de Chimie minerale. -1975. -**12**. -P. 9.
8. Ратников И.Д., Коренев Ю.М. и др. // Деп. ВИНТИ, № 264 от 24/І 1977 г.
9. Greis O., Petzel T. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1977. -**B.434**. -S. 89.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. Антохина Т.Ф., Игнатъева Л.Н., Савченко Н.Н., Кайдалова Т.А. // Журн. неорган. химии. -2003. -**48**, № 12. -С. 2029—2033.
12. Игнатъева Л.Н., Стремоусова Е.А. и др. // Физика и химия стекла. -1994. -**20**, № 2. -С. 216—220.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 25.12.2008

УДК 501.134.5-537

Д.О. Дурилін, О.В. Овчар, А.Г.Білоус

БАГАТОФАЗНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТІВ ТА СИЛКАТІВ МАГНІЮ ЯК ОСНОВА ДЛЯ НОВИХ НВЧ-ДІЕЛЕКТРИКІВ

Досліджено можливість синтезу нових багатофазних діелектриків на основі кристалічних фаз різного структурного типу, включаючи ільменіт (MgTiO_3), шпінель (Mg_2TiO_4), форстерит (Mg_2SiO_4) та перовскит (CaTiO_3). Встановлено вплив хімічного складу на кристалічну структуру окремих сполук магнію та на мікроструктуру і електрофізичні властивості багатофазних матеріалів, одержаних на їх основі. Знайдено

© Д.О. Дурилін, О.В. Овчар, А.Г.Білоус, 2009

можливість отримання високодобротних термостабільних НВЧ-діелектриків на основі системи $[(1-x) \cdot \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$. Показано зниження температури спікання композитів за рахунок введення невеликої кількості $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Створення нових надвисокочастотних (НВЧ) діелектриків з високою електричною добротністю ($Q \cdot f \approx 100000$ ГГц) та температурною стабільністю електрофізичних властивостей ($TK\epsilon = \pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) грає важливу роль у розвитку сучасних систем зв'язку. Використання таких матеріалів у фільтруючих та генеруючих пристроях зв'язку дозволяє підвищити чутливість радіоапаратури.

Високодобротні НВЧ-діелектрики можуть бути, зокрема, отримані на основі силікатів (Mg_2SiO_4 , $Q \cdot f \approx 50000$ ГГц) та титанатів (MgTiO_3 , $Q \cdot f \approx 100000$ ГГц; Mg_2TiO_4 , $Q \cdot f \approx 50000$ ГГц) магнію [1, 2]. Потрібно зазначити, що для цих сполук характерна низька термостабільність електрофізичних властивостей ($TK\epsilon = (40-65) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), висока температура спікання ($> 1400^\circ\text{C}$), а також можливість утворення “небажаних” кристалічних фаз. Усе це не дозволяє використовувати окремі сполуки для одержання високодобротних термостабільних НВЧ-діелектриків. Тому доцільним може бути використання титанатів та силікатів магнію як складових частин багатофазних (композиційних) матеріалів, що дозволить подолати недоліки, властиві індивідуальним фазам. При цьому важливо забезпечити відсутність хімічної взаємодії між окремими фазами композиту.

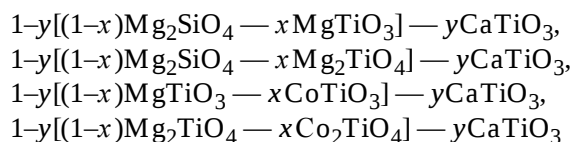
Для створення термостабільних багатофазних НВЧ-діелектриків на основі титанатів та силікатів магнію (яким властиві позитивні значення температурного коефіцієнта діелектричної проникності $TK\epsilon$) доцільно використовувати фази з негативним $TK\epsilon$ — для реалізації ефекту об'ємної термокомпенсації. Однією з таких фаз може виступати CaTiO_3 зі структурою перовскиту ($TK\epsilon = -900 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Згідно з літературними даними, при одержанні багатофазних НВЧ-діелектриків на основі MgTiO_3 часто утворюються низькодобротні додаткові фази [3—5], що не дозволяє використовувати такі матеріали в техніці зв'язку. Часткове заміщення йонів Mg^{2+} йонами Co^{2+} , досліджене різними авторами [3—6], приводить до збільшення електричної добротності Q , але механізм цього явища поки що вивчений недостатньо. Крім того, майже не дослідженими в області НВЧ залишаються багатофазні системи на основі Mg_2TiO_4 зі структурою шпінелі, яка разом з ільменітом

MgTiO_3 є перспективною для отримання на їх основі високодобротних НВЧ-діелектриків.

Метою цієї роботи було дослідження умов утворення багатофазних систем на основі титанатів та силікатів магнію; вивчення впливу фазового складу, структурних особливостей і мікроструктури на їх електрофізичні властивості, а також створення на їх основі нових високодобротних термостабільних надвисокочастотних діелектричних матеріалів.

Досліджені в роботі багатофазні системи



отримували методом твердофазного синтезу. В якості вихідних реагентів використовували MgO (ч.д.а.), TiO_2 (ос.ч.), SiO_2 (х.ч.), CaCO_3 (ч.д.а.), CoCO_3 (ч.д.а.). Синтез проводили в два етапи: поперше, одержували сполуки MgTiO_3 , Mg_2TiO_4 , Mg_2SiO_4 , CoTiO_3 , Co_2TiO_4 та CaTiO_3 . Для цього здійснювали гомогенізуючі помели сумішей вихідних компонентів у шаровому млині в середовищі бідистильованої води. Термообробку виконували в алундових тиглях при $900-1200^\circ\text{C}$ (повітряна атмосфера). На другому етапі, для отримання багатофазних систем, проводили гомогенізуючі помели стехіометричних співвідношень вже синтезованих сполук вказаним вище шляхом. Просушену шихту пресували в заготовки та спікали при $1300-1400^\circ\text{C}$ протягом 4—6 год. Фазовий склад сполук та багатофазних систем вивчали методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання). Мікроструктуру одержаної кераміки досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу (JEOL, JSM 5800, Tokyo), обладнаного детектором EDS (для мікроаналізу рентгенівських емісійних спектрів). НВЧ-діелектричні характеристики (ϵ , Q , $TK\epsilon$) вимірювали за допомогою Network Analyser PNA-L Agilent N5230A.

Результати досліджень фазового складу матеріалів системи $1-y[(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - x\text{MgTiO}_3] - 0.07\text{CaTiO}_3$ ($x=0.25$) вказують на утворення при $T \geq 1000^\circ\text{C}$, крім Mg_2SiO_4 , MgTiO_3 та CaTiO_3 , додаткової фази MgTi_2O_5 . В той же час в області концентрацій $0.25 < x \leq 0.75$ MgTi_2O_5 не спосте-

Т а б л и ц я 1

Фазовий склад та електрофізичні властивості багатофазних систем $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - x\text{MgTiO}_3 + 0.07\text{CaTiO}_3$, $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - x\text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 0.07\text{CaTiO}_3$

Склад	$T_{\text{спік}},$ $^{\circ}\text{C}$	Фазовий склад	ε	$Q \cdot f,$ ГГц	$TK\varepsilon,$ $\cdot 10^6 \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$
$0.75\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - 0.25\text{MgTiO}_3 + 0.07 \text{CaTiO}_3$	1380	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4; \text{MgTi}_2\text{O}_5; \text{MgTiO}_3; \text{CaTiO}_3$	10.0	18000	-5
$0.5\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - 0.5\text{MgTiO}_3 + 0.06\text{CaTiO}_3$	1380	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4; \text{MgTiO}_3; \text{MgTi}_2\text{O}_5; \text{CaTiO}_3$	12.0	40000	+5
$0.25\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - 0.75\text{MgTiO}_3 + 0.06 \text{CaTiO}_3$	1350	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4; \text{MgTiO}_3; \text{MgTi}_2\text{O}_5; \text{CaTiO}_3$	15.0	50000	-8
$0.25\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - 0.75\text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 0.06\text{CaTiO}_3$	1400	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4; \text{Mg}_2\text{TiO}_4; \text{CaTiO}_3$	14.5	40000	-10
$0.5\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - 0.5\text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 0.06\text{CaTiO}_3$	1400	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4; \text{Mg}_2\text{SiO}_4; \text{CaTiO}_3$	12.5	30000	-5

рігається (табл. 1). Результати РФА зразків системи $1-y[(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - x\text{Mg}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) свідчать про те, що в інтервалі температур 1000—1400 $^{\circ}\text{C}$ взаємодія між компонентами системи не відбувається. Незалежно від складу кераміка містить тільки фази Mg_2SiO_4 , Mg_2TiO_4 та CaTiO_3 (табл. 1). Крім того, встановлено, що при синтезі матеріалів системи $(1-x)$ -

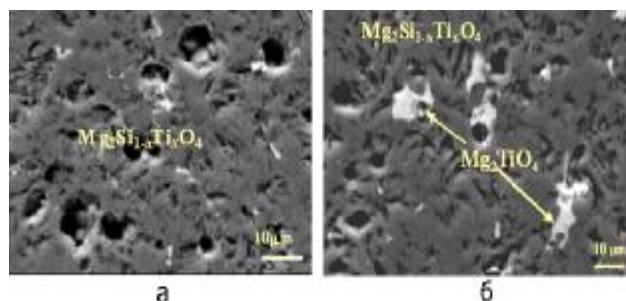


Рис. 1. Мікрофотографії шліфів кераміки складу $0.975\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - 0.025\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (а), $0.95\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - 0.05\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (б). Збільшення — 2500.

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ утворюються тверді розчини із структурою форстериту $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0.05$), що підтверджується результатами РФА, електронної мікроскопії (рис. 1) та аналізу рентгенівських емісійних спектрів.

Як видно з табл. 1, на основі досліджуваних систем можуть бути отримані матеріали з низькою величиною діелектричної проникності (10—20), що досягається за рахунок зміни фазового складу кераміки. Розроблені багатофазні матеріали відрізняються відносно високою електричною добротністю, а також термостабільністю властивостей, що спричинено ефектом об'ємної термокомпенсації при введенні невеликої кількості CaTiO_3 .

Слід зазначити, що присутність MgTi_2O_5 у спеченій кераміці приводить до значного (в 2–3 рази) зниження величини $Q \cdot f$.

З метою визначення впливу часткового заміщення йонів Mg^{2+} йонами Co^{2+} на структуру, мікроструктуру та електрофізичні властивості НВЧ-діелектриків було досліджено композиційні матеріали на основі $0.93[(1-x)\text{MgTiO}_3 - x\text{CoTiO}_3] - 0.07\text{CaTiO}_3$ та $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$. Згідно з даними РФА матеріалів системи $[(1-x)\text{MgTiO}_3 - x\text{CoTiO}_3] - 0.07\text{CaTiO}_3$, спечених в інтервалі температур 1350—1400 $^{\circ}\text{C}$, всі зразки в області $0 \leq x \leq 0.05$ містять три фази: ільменіт, перовскит CaTiO_3 та додаткову фазу MgTi_2O_5 . Ці результати підтверджуються електронною мікроскопією (рис. 2, а–в). Мікроаналіз рентгенівських емісійних спектрів (EDS) свідчить про те, що йони кобальту Co^{2+} входять до кристалічної структури ільменіту, причому їх концентрація в матричній фазі збільшується із зростанням x . Крім того, незначна кількість йонів Co^{2+} розчиняється в MgTi_2O_5 . Таким чином, тільки перовскит CaTiO_3 у даному випадку не містить Co^{2+} . Присутність у досліджених багатофазних матеріалах додаткової фази MgTi_2O_5 ніяк не впливає на вміст йонів Co^{2+} (рис. 2, а, б), тому утворення цієї фази не може бути спричинене введенням кобальту до структури ільменіту. Слід відмітити, що навіть після витримки отриманих матеріалів при температурі спікання протягом 10—12 год кількість MgTi_2O_5 не зменшується. За результатами досліджень електрофізичних властивостей одержаних багатофазних матеріалів встановлено, що за рахунок вмісту MgTi_2O_5 величина їх електричної добротності не перевищує значень, характерних для "чистого" MgTiO_3 ($Q \cdot f = 70000$ — 80000 ГГц), а також май-

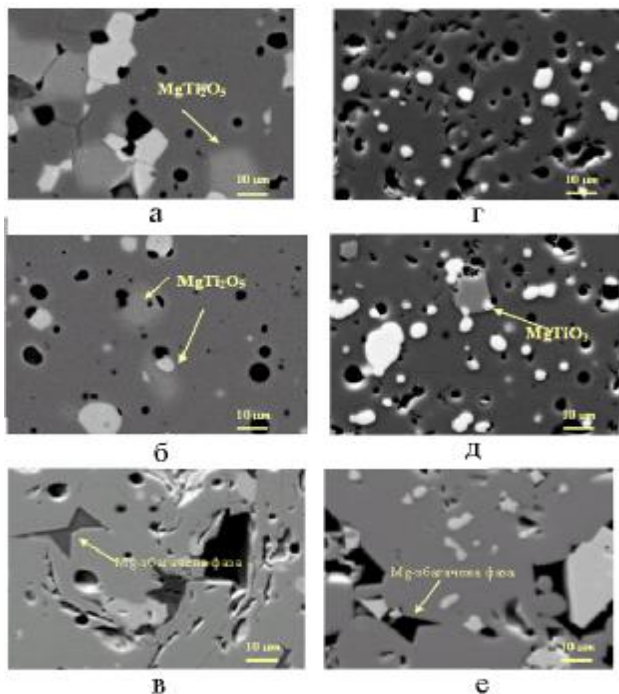


Рис. 2. Мікрофотографії шліфів багатофазних матеріалів $0.93[(1-x)\text{MgTiO}_3 - x\text{CoTiO}_3] - 0.07\text{CaTiO}_3$ (а-в) та $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$ (г-е) для $x=0.01$ (а, г), $x=0.05$ (б, в, д, е). Мікрофотографії (д, е) — зразки з введенням 5 % мас. $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

же не змінюється з ростом вмісту кобальту (рис. 3, а). Діелектрична проникність цих композитів слабо збільшується при зростанні концентрації Co^{2+} ($\epsilon = 20\text{—}21$), що може бути пов'язано з ростом йонних радіусів. Крім того, потрібно зазначити, що присутність у досліджених матеріалах 7 % мол. CaTiO_3 приводить до термостабілізації діелектричних властивостей (табл. 2).

На відміну від наведених вище результатів дослідження електрофізичних властивостей багатофазних матеріалів $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$ свідчать про те, що в області $0 < x < 0.05$ величина електричної добротності швидко зростає із збільшенням вмісту кобальту до $x \leq 0.02$, потім знижується при $0.02 \leq x \leq 0.05$, а в області $x > 0.05$ майже не змінюється (рис. 3, б).

Крім того, в ході роботи встановлено, що наявність 7 % мол. CaTiO_3 у матеріалах на основі $(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ приводить до зниження температури спікання цієї кераміки до $1350\text{—}1380^\circ\text{C}$, порівняно з “чистим” Mg_2TiO_4 ($1420\text{—}1450^\circ\text{C}$). Однак слід відмітити, що присутність у нелегованому Mg_2TiO_4 невеликої кількості CaTiO_3

спричиняє одержання неякісної (негомогенної по всьому об'ємі) кераміки. Це може бути пов'язане з термічним розкладом Mg_2TiO_4 ($\text{Mg}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{Mg}_{2+2\delta}\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4 + \text{MgTiO}_3$), який має місце близько температури спікання [7]. Встановлено, що при заміщенні навіть невеликої кількості йонів Mg^{2+} йонами Co^{2+} утворені багатофазні матеріали $[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$ характеризуються досить гомогенною мікроструктурою (рис. 2, г). Згідно з даними РФА та електронної мікроскопії, в області $0 < x < 0.04$ отримані матеріали містять тільки дві кристалічні фази — твердий розчин $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{TiO}_4$ зі структурою шпінелі та CaTiO_3 (рис. 2, г). При збільшенні вмісту кобальту ($0.04 \leq x < 1$), крім вказаних фаз, присутня невелика кількість MgTiO_3 (рис. 2, д).

В ході роботи встановлено вплив фазового складу одержаних багатофазних матеріалів на їх електрофізичні властивості у НВЧ-діапазоні. Наприклад, при $x=0$ значення електричної добротності не перевищує 35000 ГГц, що пов'язане з термічним розкладом Mg_2TiO_4 (як зазначено вище). Разом з тим навіть дуже незначне заміщення йонів Mg^{2+} йонами Co^{2+} ($x = 0.01\text{—}0.04$) приводить

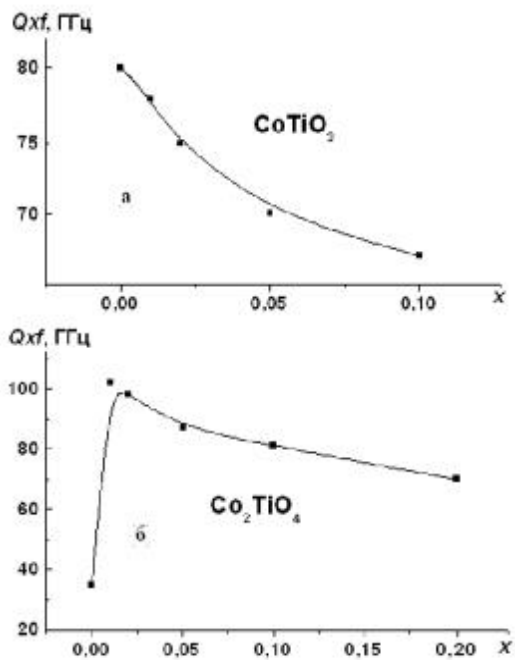


Рис. 3. Концентраційні залежності електричної добротності $0.93[(1-x)\text{MgTiO}_3 - x\text{CoTiO}_3] - 0.07\text{CaTiO}_3$ (а) та $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$ (б). Температура спікання протягом 6 год становила 1350°C (а) та 1400°C (б).

Т а б л и ц я 2

Фазовий склад та електрофізичні властивості багатофазних систем $0.93[(1-x)\text{MgTiO}_3 - x\text{CoTiO}_3] + 0.07\text{CaTiO}_3$ та $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$

Склад	$T_{\text{спік}},$ °C	Фазовий склад	ε	$Q \cdot f,$ ГГц	$TK\varepsilon,$ $\cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
MgTiO_3 [2]	1450	MgTiO_3	16.0	200000	+40
$0.93\text{Mg}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{TiO}_3 - 0.07\text{CaTiO}_3$	1350	$\text{MgTiO}_3, \text{CaTiO}_3, \text{MgTi}_2\text{O}_5$	21.0	77000	+2
$0.93\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_3 - 0.07\text{CaTiO}_3$	1350	$\text{MgTiO}_3, \text{CaTiO}_3, \text{MgTi}_2\text{O}_5$	21.5	65000	+5
$(0.93\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_3 - 0.07\text{CaTiO}_3) +$ $+ 5\% \text{ ваг. } \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1100	$\text{MgTiO}_3, \text{CaTiO}_3, \text{MgTi}_2\text{O}_5,$ Mg-збагачена фаза	21.0	45000	+9
Mg_2TiO_4	1500	Mg_2TiO_4	14.2	160000	50
$0.93(\text{Mg}_{0.98}\text{Co}_{0.02})_2\text{TiO}_4 - 0.07\text{CaTiO}_3$	1400	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3$	13.0	105000	-1
$0.93(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{TiO}_4 - 0.07\text{CaTiO}_3$	1400	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3, \text{MgTiO}_3$	19.2	90000	-5
$0.93(\text{Mg}_{0.98}\text{Co}_{0.02})_2\text{TiO}_4 - 0.07\text{CaTiO}_3 +$ $+ 5\% \text{ ваг. } \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1200	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3, \text{Mg-збагачена}$ фаза	18.6	80000	-12

до різкого збільшення $Q \cdot f$, яка становить ~ 100000 ГГц (рис. 3, б). Подальше збільшення вмісту кобальту спричиняє зниження електричної добротності, що обумовлено наявністю додаткової фази MgTiO_3 . Слід відмітити, що всі матеріали на основі багатофазної системи $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$ демонструють термостабільність електрофізичних властивостей (табл. 2).

З метою зниження температури спікання досліджених багатофазних матеріалів на основі титанатів магнію додатково вводили $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. При введенні 5 % мас. $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ у систему $0.93[(1-x)\text{MgTiO}_3 - x\text{CoTiO}_3] - 0.07\text{CaTiO}_3$ температура спікання матеріалів на її основі знижується з 1350—1400 °C до ~ 1150 °C. Аналіз мікроструктури такої кераміки демонструє утворення нової Mg-збагаченої фази поряд з MgTiO_3 , CaTiO_3 , MgTi_2O_5 (рис. 2, в). Присутність цієї фази спричиняє зниження величини електричної добротності з 65000 до 45000 ГГц; діелектрична проникність при цьому залишається в межах $\varepsilon = 20\text{—}21$ (табл. 2). При введенні 5 % мас. $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ у матеріали системи $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$ температура спікання кераміки на їх основі знижується на 150—200 °C і становить ~ 1200 °C. Дані електронної мікроскопії свідчать про утворення Mg-збагаченої фази, подібно до матеріалів на основі MgTiO_3 (рис. 2, е). При цьому також знижуються величина $Q \cdot f$ (з 100000 до 80000 ГГц).

Таким чином, встановлено можливість синтезу нових високодобротних термостабільних НВЧ-діелектриків на основі багатофазних систем, що містять кристалічні фази різного структурного типу — ільменіт, шпінель, форстерит та перовскит. Показано, що перевагою таких систем є можливість керування властивостями композитів за рахунок зміни співвідношення фаз (складових частин багатофазного матеріалу). Вивчено вплив часткового заміщення йонів Mg^{2+} йонами Co^{2+} у титанатах магнію MgTiO_3 і Mg_2TiO_4 на мікроструктуру та електрофізичні властивості композиційних НВЧ-діелектриків на основі досліджених сполук. На базі композитів $[(1-y)(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$, вперше для багатофазних матеріалів, одержані термостабільні НВЧ-діелектрики з екстремально високими значеннями електричної добротності ($Q \cdot f \geq 100000$ ГГц). Встановлено можливість суттєвого (~ 200 °C) зниження температури спікання композитів за рахунок введення незначної кількості $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, при збереженні високої електричної добротності та термостабільності властивостей.

РЕЗЮМЕ. Исследована возможность синтеза новых многофазных диэлектриков на основе кристаллических фаз различного структурного типа — ильменита (MgTiO_3), шпинели (Mg_2TiO_4), форстерита (Mg_2SiO_4) и перовскита (CaTiO_3). Показано влияние химического состава на кристаллическую структуру соединений магния, а также на микроструктуру и электрофизические свойства многофазных материалов, по-

лученных на их основе. Установлена возможность получения высокочастотных термостабильных СВЧ-диэлектриков на основе системы $[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$. Обнаружено снижение температуры спекания композитов за счет введения небольшого количества $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

SUMMARY. The possibility to synthesize new multi-phase dielectrics based on the crystal phases with the different structural type including the ilmenite (MgTiO_3), spinel (Mg_2TiO_4), forsterite (Mg_2SiO_4) and perovskite (CaTiO_3) structures has been studied. The effect of the chemical composition on the crystal structure of the magnesium compounds has been shown as well as its influence on the microstructure and electrophysical properties of multi-phase materials based on studied compounds. The possibility to obtain the high-Q temperature stable microwave dielectrics base on the system $[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4$

$- x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$ has been determined. The re-
Институт загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

duction of sintering temperature of studied composites due to the addition of small amounts of $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ has been detected.

1. Cheng-Liang Huang, Chung-Long Pan. // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -**41**. -P. 707—711.
2. Sohn J.-H., Inaguma Y., Yoon S.-O. et al. // Ibid. -1994. -**33**, № 9B. -P. 5466—5470.
3. Ichinose N., Yamamoto H. // Ferroelectrics. -1997. -**201**. -P. 255—262.
4. Cheng-Liang Huang, Chung-Long Pan, Cheng-Chi Yu. // J. Mater. Sc. Lett. -2002. -**21**. -P. 149—151.
5. Cheng-Liang Huang, Chung-Long Pan, Jui-Feng Hsu. // Materials Res. Bull. -2002. -**37**. -P. 2483—2490.
6. Пат. 78081, МПК H01B 3/12 H01B 3/00. - Оpubл.15.02.2007; Бюл. № 2.
7. Petrova M.A., Mikirticheva G.A., Novikova A.S., Popova V.F. // J. Mater. Res. -1997. -**12**, № 10. -P. 2584—2588.

Надійшла 10.11.2008

УДК 544.622+546.273

Л.М. Рождественская, А.В. Пальчик, В.Н. Беляков

ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ФОСФОРНИТРИЛХЛОРИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ МНОГОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Синтезированы наноконпозиционные органо-неорганические мембраны на основе поливинилхлорида, содержащие тримеры или тетрамеры фосфонитрилхлорида, модифицированные солями Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV), Al (III). На основании результатов потенциометрических измерений показано, что полученные мембраны проявляют зарядовую селективность по отношению к катионам. Установлено, что модифицированные мембраны на основе хлорина характеризуются наибольшими числами переноса, которые достигают 0.7—0.8.

Перспективность применения ионитовых мембран в процессах водоочистки, селективного выделения водорода и, в частности, в топливных элементах определяет научный интерес поиска новых типов ионселективных мембран, обладающих электротранспортными свойствами [1, 2]. Наличие таких свойств, как можно полагать, определяется природой заряженных фрагментов, входящих в структуру матрицы [1—3]. Естественно, что модифицирование мембраны, способное придать зарядовую селективность и устойчивость к влиянию вредных компонентов [4], может привести к значительному увеличению эффективности использования мембран в электро- [4, 5] и баромем-

бранных процессах.

Известны наноконпозиционные мембраны, обладающие катионообменной функцией на основе поливинилиденфторидной матрицы, содержащей наночастицы неорганических компонентов, таких, как SiO_2 , Al_2O_3 [6, 7]. Показано, что физико-химические и электрохимические свойства этих мембран определяются содержанием неорганической составляющей, которая обуславливает высокую ионообменную емкость и значительно уменьшает отравление мембран органическими компонентами раствора. Такими свойствами обладают катионообменные мембраны [8], синтезированные при сочетании окисления 3-

© Л.М. Рождественская, А.В. Пальчик, В.Н. Беляков, 2009

меркаптопропил триметоксисилана и золь-гель методов. Обнаружено, что для эффективного баромембранного извлечения ионов металлов из водных растворов могут быть также использованы гибридные мембраны на основе триацетата целлюлозы, полисилоксана, ди-(2-этилгексил)-(ди)-фосфорной кислоты, проявляющие селективность к ионам цинка [9], а также мембраны на основе полиэтиленоксида и триметоксисила (PEO-[Si(OCH₃)₃]₂) [10].

Таким образом, можно полагать, что модифицирование полимерных мембран способствует улучшению их эксплуатационных характеристик и повышает устойчивость мембран к действию окислителей и загрязнению органическими веществами. Введение наночастиц неорганических сорбентов в инертную полимерную матрицу приводит к появлению зарядселективных свойств без потери таких технологичных свойств полимерной органической основы, как пластичность и эластичность.

В настоящей работе предпринята попытка создания композиционных органо-неорганических мембран, в которые в качестве неорганического компонента вводились фосфонитрилхлориды (ФНХ), легко образующие композиционные материалы с полимерами [11]. Следствием наличия в таких материалах групп -NH-POOH должна быть способность к катионному обмену. Цель данной работы — синтез и изучение свойств композиционных органо-неорганических мембран на основе органических инертных матриц, содержащих метафосфиматы Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV), Al (III).

На первом этапе были синтезированы полимерные мембраны на основе хлорина и поливинилхлорида (ПВХ), содержащие тримеры или тетрамеры ФНХ. Хлорин — торговое название ПВХ-материалов, которые производятся в виде непрерывных нитей или штапельных волокон на тканевой основе. Следующий этап включал модифицирование полученных композиционных мембран, основанное на способности гидролиза ФНХ до метафосфимовых кислот.

Смесь фосфонитрилхлоридов получали согласно методике [11], а разделение гомологов ФНХ — в соответствии с [11, 12]. Поливинилхлоридные и хлориновые мембраны с импрегнированным (PNC₂)₃ синтезировали следующим образом. Навеску (5 г) ПВХ (хлорина) растворяли в 70 мл сухого тетрагидрофурана. Отдельно растворяли 1 г тримера (тетрамера) ФНХ в 30 мл сухого

тетрагидрофурана, а затем при интенсивном перемешивании смешивали эти растворы. Для получения мембран дозированные объемы растворов выливали в формы и сушили на воздухе до полного испарения растворителя. С целью сравнения свойств модифицированных мембран с исходными были использованы поливинилхлоридные и хлориновые мембраны, не содержащие ФНХ.

Мембраны, модифицированные метафосфиматами многовалентных металлов, получали обработкой 1 М растворами TiCl₄ (ч.), ZrOCl₂, AlCl₃ (х.ч.) или SnCl₄ (ч.д.а.), которые нагревали до температуры 363—368 К в течение 3 ч, охлаждали до комнатной температуры, промывали дистиллированной водой до полного отсутствия хлорид-ионов в промывных водах и сушили на воздухе при 298 К.

Зарядовую селективность мембран оценивали при измерении ЭДС концентрационного элемента, который состоял из двух растворов электролитов (NaCl, KCl) концентрации C_1 и C_2 , разделенных мембраной, и двух хлорсеребряных электродов (рис. 1). Измерения проводили с использованием иономера ЭВ-74 в режиме милливольтметра, аналогично методике [13, 14].

Ввиду того, что для метафосфиматов многовалентных металлов характерна в основном кати-

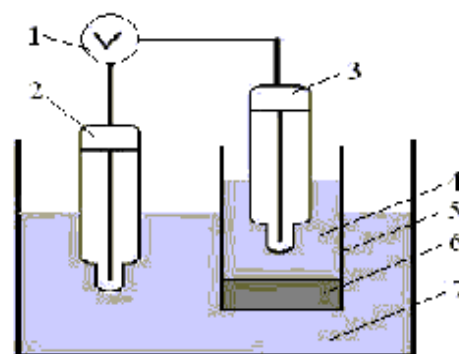


Рис. 1. Схема концентрационного элемента для измерения мембранного потенциала: 1 — вольтметр; 2,3 — Ag/AgCl электроды; 4 — внутренний раствор сравнения; 5 — плексигласовая трубка; 6 — мембрана; 7 — внешний раствор.

онообменная функция [15], то прежде всего была определена катионообменная емкость полученных мембран. Для этого навески мембран помещали в 10 см³ 0.1 М NaCl и выдерживали в течение 24 ч, промывали деионизированной водой, обрабатывали 10 см³ 1 М H₂SO₄. Содержание де-

Т а б л и ц а 1

Катионообменная емкость ($C_{\text{кат}}$) композиционных мембран, модифицированных метафосфиматами многовалентных металлов

Мембрана	$C_{\text{кат}},$ мЭКВ/г·10 ⁻³	Мембрана	$C_{\text{кат}},$ мЭКВ/г·10 ⁻³
ПВХ-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат циркония	7.67	ПВХ-(PNCI ₂) ₄ -метафосфимат титана	6.94
ПВХ-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат олова	8.01	ПВХ-(PNCI ₂) ₄ -метафосфимат алюминия	4.84
ПВХ-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат титана	7.06	Хлорин-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат циркония	22.95
ПВХ-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат алюминия	7.96	Хлорин-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат олова	28.34
ПВХ-(PNCI ₂) ₄ -метафосфимат циркония	10.92	Хлорин-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат титана	33.93
ПВХ-(PNCI ₂) ₄ -метафосфимат олова	20.22	Хлорин-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат алюминия	11.39

сорбированного Na⁺ в элюате определяли при помощи пламенного фотометра ПФМ-У4.2.

В табл. 1 представлены результаты исследования катионообменной емкости ($C_{\text{кат}}$) наноконпозиционных мембран, модифицированных метафосфиматами многовалентных металлов. Видно, что для мембран характерна низкая ионообменная емкость, связанная, очевидно, с небольшим содержанием функциональных групп метафосфиматов на поверхности полимерных матриц. Однако следует отметить, что наибольшие показатели поглощения катионов наблюдаются для мембран на основе хлорина.

На избирательность ионного транспорта через мембрану указывают значения чисел переноса, которые можно определить как из электромиграционных данных, так и путем измерения ЭДС концентрационного элемента, использованного в данной работе [5, 14, 16]. Потенциометрические измерения мембран проводили с использованием растворов KCl или NaCl. Концентрация внутреннего электролита составляла 0.1 моль/л, а концентрация внешнего электролита уменьшалась до 0.05, 0.02 и 0.01 моль/л соответственно. Мембраны предварительно выдерживали в течение суток в 0.1 М растворе соответствующего электролита для насыщения их тем катионом, по отношению к которому производились измерения (при температуре 298 К).

Как было обнаружено, для исследуемых мембран возникающая ЭДС стабилизировалась в течение 5–20 мин. Ввиду того, что мембраны содержали ионообменную составляющую и представляли собой барьер, не допускающий пропускание ионов другого знака, выравнивание концентраций путем диффузии было исключено [16]. Полученные

зависимости концентрационных потенциалов мембран от натурального логарифма отношения концентраций ионов растворов с обеих сторон мембраны представлены на рис. 2.

При анализе результатов, приведенных на рисунке, учитывалось, что при размещении ионообменной мембраны между двумя растворами электролитов разной концентрации возникает концентрационный мембранный потенциал, числовое значение которого определяется уравнением Нернста [1, 16]:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (2)$$

где E — значение мембранного потенциала при идеальной селективности, мВ; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; z — заряд иона; F — число Фарадея, Кл; a_1 — активность внутреннего раствора, относительно которого проводится измерение, моль/л; a_2 — активность внешнего измеряемого раствора, моль/л.

Зависимости мембранного потенциала от $\ln(a_1/a_2)$ для солей хлорида калия носят аналогичный характер и не приводятся. Активности растворов рассчитывали с учетом соответствующих коэффициентов [17].

Из рис. 2 видно, что полученные зависимости не совпадают с аналогичными для идеально селективной мембраны, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс должен составлять 59 мВ при 298 К. Отклонение от теоретически рассчитанного значения может быть обусловлено наличием доннаноовских потенциалов на границе фаз мембрана—раствор [19], значения $dE_m/d \ln(a_1/a_2)$ приведены в табл. 2.

Следует отметить, что при использовании в

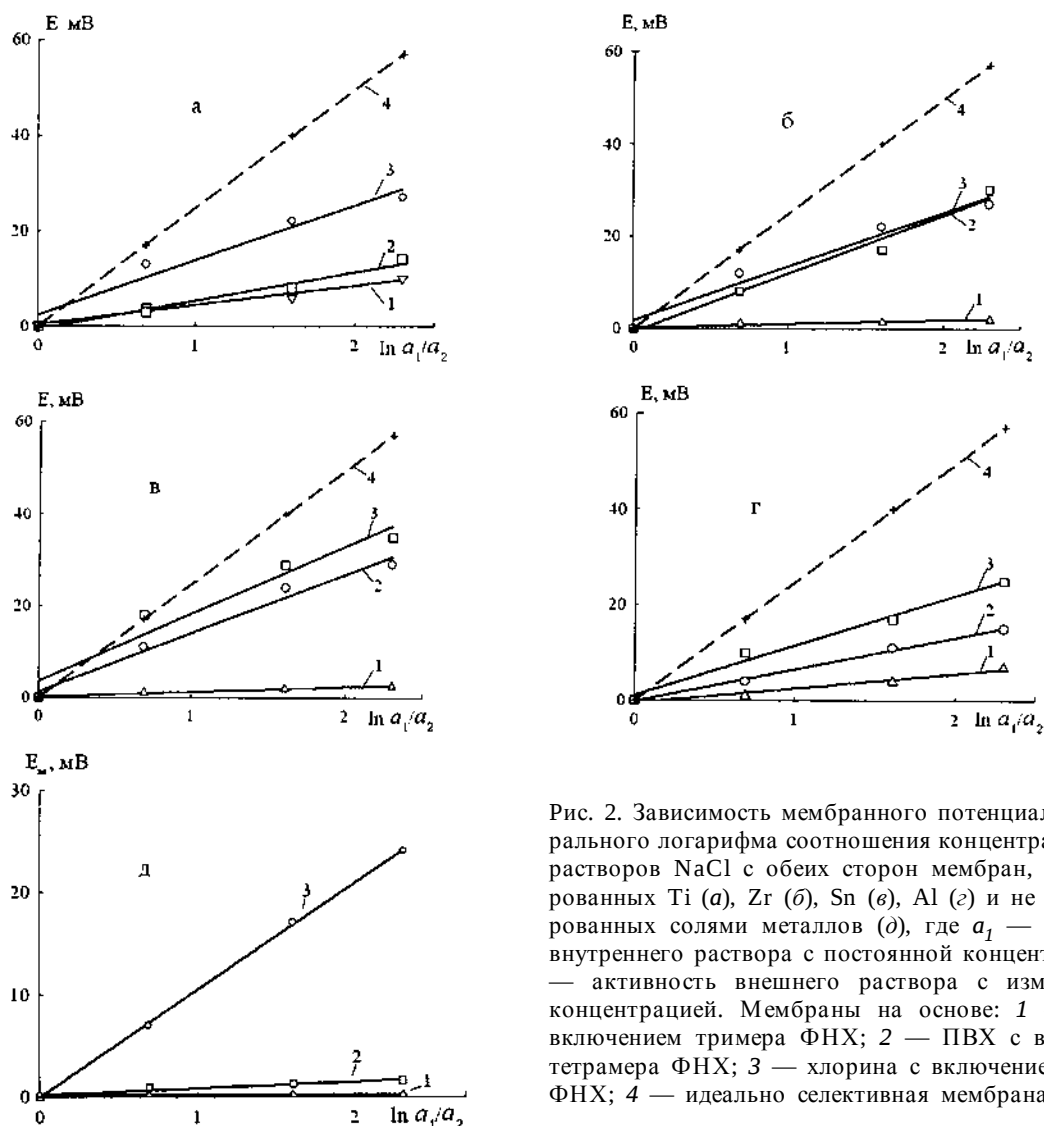


Рис. 2. Зависимость мембранного потенциала от натурального логарифма соотношения концентраций ионов растворов NaCl с обеих сторон мембран, модифицированных Ti (а), Zr (б), Sn (в), Al (г) и не модифицированных солями металлов (д), где a_1 — активность внутреннего раствора с постоянной концентрацией; a_2 — активность внешнего раствора с изменяющейся концентрацией. Мембраны на основе: 1 — ПВХ с включением тримера ФНХ; 2 — ПВХ с включением тетрамера ФНХ; 3 — хлорина с включением тримера ФНХ; 4 — идеально селективная мембрана.

качестве мембраны ПВХ пленок с включением тримера и тетрамера ФНХ без насыщения солями металлов мембранный потенциал не регистрируется (рис. 2, д). Только для мембран на основе хлорина с включением тримера ФНХ наблюдается значение $\frac{dE_M}{d \ln (a_1/a_2)}$ около 10.5 мВ. На основании этого можно сделать вывод, что только модифицирование мембран металлами приводит к появлению селективных свойств.

Дальнейший анализ данных показывает, что мембранный потенциал связан с числом переноса потенциалопределяющих ионов уравнением [1, 19]:

$$E_M = -\frac{RT}{zF} \left[\ln \frac{a_1}{a_2} \pm (z_+ - z_-) \int_1^2 (1-t) d \ln a_{\pm} \right], \quad (3)$$

где a_1 и a_2 — соответственно активности потенциалопределяющих ионов в менее и более концентрированном растворе; z — заряд потенциалопределяющих ионов, индексы "+" и "-" относятся, соответственно, к катионам и анионам; $a_{\pm}$ — активность потенциалопределяющих ионов и коионов в растворе, концентрация которого изменяется; интегрирование проводится в пределах от a_1 до a_2 . При этом предполагается, что $a_+ = a_-$, что является вполне справедливым предположением для 1,1-зарядного электролита. Знак "+" пе-

Т а б л и ц а 2

Значения Нернстовского наклона и чисел переноса для мембран, модифицированных солями многовалентных металлов

Металл	ПВХ+(PNCI ₂) ₃			ПВХ+(PNCI ₂) ₄			Хлорин+(PNCI ₂) ₃		
	$\frac{dE_M}{d \ln (a_1/a_2)}, \text{ мВ}$	t_{Na}	t_{K}	$\frac{dE_M}{d \ln (a_1/a_2)}, \text{ мВ}$	t_{Na}	t_{K}	$\frac{dE_M}{d \ln (a_1/a_2)}, \text{ мВ}$	t_{Na}	t_{K}
Ti	2.9	0.47	0.49	4.0	0.63	0.59	24.5	0.73	0.77
Zr	1.0	0.43	0.41	12.6	0.76	0.70	18.8	0.75	0.73
Sn	1.0	0.44	0.45	27.0	0.76	0.79	12.8	0.81	0.78
Al	3.0	0.47	0.49	10.0	0.84	0.76	6.7	0.72	0.68

ред интегральной частью уравнения (3) отвечает случаю, когда варьируется концентрация в более концентрированном растворе. Мембранный потенциал приобретает положительное значение для катионселективных мембран и негативное — для анионселективных.

Поскольку для данного типа мембран в условиях эксперимента наиболее вероятными ионами, определяющими мембранный потенциал, являются катионы Na⁺, то справедливо равенство [16]:

$$\frac{d\left(E_M + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na},1}}{a_{\text{Na},2}}\right)}{d \ln a_{\text{Na},2}} = -2 \frac{RT}{F} (1 - t_{\text{Na}}), \quad (4)$$

а числа переноса t_{Na} могут быть определены из производной функции, описывающей зависимость $E_M + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na},1}}{a_{\text{Na},2}}$ от $\ln a_{\text{Na},2}$. Полученные

значения чисел переноса представлены в табл. 2, из которой видно, что значения t_{Na} и t_{K} отличаются незначительно. Для мембран на основе ПВХ и тетрамеров ФНХ, а также на основе хлорина и тримеров ФНХ величины чисел переноса значительно превышают 0.5, что указывает на зарядовую катионную селективность этих мембран, тогда как для мембран на основе ПВХ и тримеров ФНХ подвижность анионов (Cl⁻) превышает таковую для катионов (Na⁺, K⁺).

Таким образом, в результате проведенного исследования свойств композиционных органико-неорганических мембран на основе хлорина, поливинилхлорида и фосфонитрилхлоридов, модифицированных метафосфитами многовалентных

металлов, было обнаружено возникновение зарядовой селективности по отношению к катионам. Показано, что композиционные мембраны на основе хлорина характеризуются большей катионообменной емкостью и, как следствие, большей зарядовой селективностью по сравнению с мембранами на основании поливинилхлорида. Можно полагать, что использование других непористых полимерных матриц позволит значительно улучшить ионселективные свойства и даст возможность создания новых селективных мембран.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано наноконпозиційні органіко-неорганічні мембрани на основі полівінілхлориду, які містять тримери або тетрамери фосфонітрилхлориду, модифіковані солями Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV), Al (III). На підставі результатів потенціометричних вимірювань показано, що отримані мембрани проявляють зарядову селективність по відношенню до катіонів. Встановлено, що модифіковані мембрани на основі хлорину характеризуються найбільшими числами переносу, які досягають значень 0.7—0.8.

SUMMARY. Organic-inorganic nanocomposite membranes based polyvinylchloride with impregnated trimers or tetramers of phosphonitrilchloride modified with salts of Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV) and Al (III). The potentiometric measurements showed that the obtained membranes demonstrate charge selectivity to cations. It was found that modified nanocomposite membranes are described largest transport number up to 0.7—0.8.

1. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. -М.: Наука, 1996.
2. Tanaka Y. Ion-Exchange Membranes. Fundamentals and Applications. -Amsterdam: Elsevier, 2007.

3. Дзязько Ю.С. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 8. -С. 82—85.
4. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // J. Appl. Electrochem. -2007. -37, № 2. -Р. 209—217.
5. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 6. -С. 26—31.
6. Bottino A., Capannelli G., D'Asti V., Piaggio P. // Sep. Purif. Technol. -2001. -22-23. -Р. 269—275.
7. Yu Shui Li, Lu Yan, Chai Bao Xiang, Liu Jiang Hong // Desalination. -2006. -196, № 1-3. -Р. 76—83.
8. Cuiming Wu, Tongwen Xu, Weihua Yang // J. Membr. Sci. -2003. -224, № 1-2. -Р. 117—125.
9. Resina M., Macanas J., de Gyves J., Mucos M. // J. Membr. Sci. -2006. -268, № 1. -Р. 57—64.
10. Wu Cuiming, Xu Tongwen, Yang Weihua // J. Membr. Sci. -2003. -216, № 1-2. -Р. 269—278.
11. Розанов И.А., Медведева Л.Я., Береснев Э.Н. и др. // Журн. неорганической химии. -1986. -3, № 26. -С. 668—676.
12. Розанов И.А., Медведева Л.Я., Береснев Э.Н. // Координационная химия. -1976. -2, № 11. -С. 1471—1476.
13. Hale D.K., McGauley D.J. // Trans. Faraday Soc. -1961. -57. -Р. 135—149.
14. Березина Н.П., Демина О.А., Гнусин Н.П., Тимофеев С.В. // Электрохимия. -1989. -35, № 11. -С. 1467—1472.
15. Бортун А.И., Кващенко А.П., Беляков В.Н. // Укр. хим. журн. -1985. -51, № 6. -С. 29—34.
16. Helfferich F. Ion Exchange. -New York.: Dover, 1995.
17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Наука, 1989.

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

Поступила 26.12.2008

УДК 541.1:541.451-143

В.В. Моренко, Е.С. Лыгина, В.И. Марченко, А.В. Белый

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $Y_2O_3-Fe_2O_3-(BaO-BaF_2)$

Построена ограниченная диаграмма плавкости многокомпонентной системы $Fe_2O_3-Y_2O_3-(BaO-BaF_2)$. В исследованном диапазоне концентраций гранатообразующих оксидов определены теплоты плавления растворителя и граната в растворе-расплаве. При концентрациях граната выше эвтектической идентифицированы продукты кристаллизации в системе.

Раствор-расплавная кристаллизация является одним из способов получения различных монокристаллических ферритов, которые широко применяются в современной микроэлектронике [1]. Ранее нами было изучено фазообразование в системе $Y_2O_3-Fe_2O_3-(PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2)$ [2, 3] и выполнены расчеты на основе ее диаграмм состояния. Оксид свинца является коррозионно-активным соединением по отношению к платиновому оборудованию при высоких температурах [4], кроме того, вследствие высокой летучести PbO со временем происходит заметное изменение состава системы, поэтому с целью устранения этих недостатков в данной работе была поставлена задача изучить фазообразование в растворах железо-иттриевого граната ($1.5Y_2O_3-2.5Fe_2O_3$) в расплаве бессвинцовистого растворителя $0.40BaO-0.45BaF_2$.

Эксперименты проводили в печи шахтного

типа с использованием платинового оборудования. Система регулирования температуры состояла из прецизионного программного терморегулятора РИФ-101, платино-платинородиевой термопары и цифрового вольтметра Ф-283М1. Оптические наблюдения проводили на оптических микроскопах МБИ-11 и МБС-2. Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации был выполнен на установке ДРОН-3. Для определения температур фазовых переходов использовали две методики — метод микроструктуры и термический анализ [5]. В ходе экспериментов скорость охлаждения растворов-расплавов составляла $\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$ град/с.

Расплавы с большим содержанием оксида бора представляют собой стеклообразующие системы, склонные к переохлаждению [4]. Поскольку содержание оксида бора в составе исследуемого растворителя велико — до 40 % мол., определенные температуры солидуса из-за стеклования име-

ли значительный разброс по величине до ± 20 градусов, поэтому основной упор делался на измерение температур ликвидуса.

По температурам ликвидуса была построена диаграмма плавкости системы $1.5\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}2.5\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}(\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{BaO--BaF}_2)$ (рис. 1). В исследованном температурном и концентрационном интервале диаграмма состояния представляет собой простую эвтектическую систему с координатой эвтектики около 4.0 % мол. граната при температуре 1078 К.

Поскольку в высокотемпературных многокомпонентных расплавах определение активностей довольно затруднено, для установления теплот плавления было использовано уравнение Шредера для идеальных растворов [4, 6]. Теплота плавления растворителя в растворе–расплаве составила 2.2 ± 0.2 кДж/моль, теплота плавления граната — 34.9 ± 1.3 кДж/моль. Вычисленные значения теплот плавления соответствуют величинам растворимости в оксидных растворах–расплавах и являются приемлемыми для использования этой расплавной системы на практике [4, 6].

Методом спонтанной кристаллизации растворов-расплавов при концентрациях граната от эвтектической концентрации до 8 % мол. были

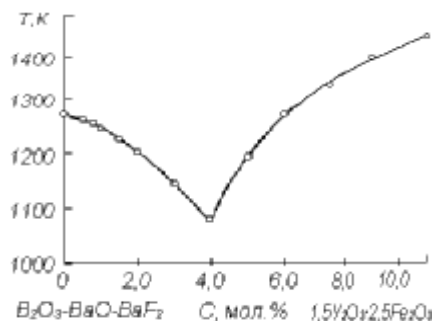


Рис. 1. Псевдобинарная диаграмма плавкости системы $1.5\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}2.5\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}(\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{BaO--BaF}_2)$.

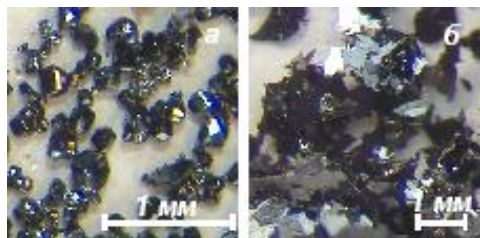


Рис. 2. Микрофотографии объемных кристаллов желез-иттриевого граната, $\times 16$ (а) и чешуйчатых кристаллов гексаферрита бария, $\times 6$ (б).

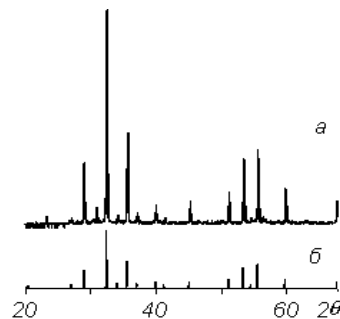


Рис. 3. Рентгенограмма объемных кристаллов (а) и штрих-рентгенограмма желез-иттриевого граната согласно базе данных JCPDS № 33-693 (б).

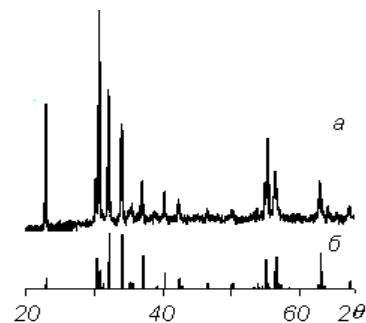


Рис. 4. Рентгенограмма чешуйчатых кристаллов (а) и штрих-рентгенограмма гексаферрита бария согласно базе данных JCPDS № 33-1433 (б).

получены объемные (рис. 2, а) и чешуйчатые кристаллы черного цвета (рис. 2, б). При концентрациях граната выше 8 % мол. единственным продуктом кристаллизации были только чешуйчатые кристаллы несимметричной формы. Толщина этих пластинок составляла от 1 до 10 мкм, а максимальный размер в плоскости достигал 3 мм (рис. 2).

С помощью рентгенофазового анализа объемные кристаллы были идентифицированы как кристаллы желез-иттриевого граната — $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (рис. 3) [7], а чешуйчатые — как кристаллы гексаферрита бария — $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 4) [8]. Рентгенограммы всех монокристаллов желез-иттриевого граната и гексаферрита бария, которые были выращены в исследованном диапазоне концентраций, идентичны справочным штрих-рентгенограммам из базы данных JCPDS (рис. 3, 4, б).

Таким образом, желез-иттриевый гранат кристаллизуется совместно с гексаферритом в области концентраций граната до 8.0 % мол., а при более высоких концентрациях основным продуктом кристаллизации является гексаферрит бария — $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

РЕЗЮМЕ. Побудовано обмежену діаграму плавкості багатокомпонентної системи $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—(B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2\text{)}$. У дослідженому діапазоні концентрацій гранатоутворюючих оксидів визначені теплоти плавлення розчинника і граната в розчині–розплаві. При концентраціях граната вище евтектичної ідентифіковані продукти кристалізації в системі.

SUMMARY. The limited melting diagram of the multicomponent system of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—(B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2\text{)}$ was built. In the explored range of concentrations of garnet-forming oxides the melting heats of the solvent and garnet in solution-melt were calculated. At the garnet concentrations higher than eutectic concentration the products of crystallization in the system was identified.

1. Zhang L.L. Magnetic ceramics for UHF applications, literature rev. of CISM, USA (3 August 2005).
2. Моренко В.В., Белый А.В., Игнатов А.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, №12. -С. 80—83.

3. Моренко В.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Донецк, 2008.
4. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов–расплавов. -М.: Наука, 1978.
5. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа / Отв. ред. проф. Н.К. Воскресенская. -М.: Наука, 1976.
6. Виттинг Л.М. Высокотемпературные растворы–расплавы. -М.: Изд-во МГУ, 1991.
7. Joint committee on powder diffraction standards: № 33-693.
8. Joint committee on powder diffraction standards: № 33-1433.
9. Витинг Л.М., Хасанов В.В., Бурцева О.Г. и др. // Вестн. МГУ. Сер.2. -2000. -41, № 1. -С. 37—38.
10. Halbedel B., Krieger U., Georgi Ch. et al. // The 15th Riga and 6th PAMIR Conf. on Fundamental and Appl. MHD Electromagnetic processing of materials. -2006. -P. 261—264.
11. Toyoda T., Kitagawa K., Yamawaki K. et al. // J. Ceram. Soc. Japan. -2004. RacRim5 Special Issue. -112, № 5. -P. 1455—1458.

Донецкий национальный университет

Поступила 16.02.2009

УДК 546.41.185

В.Ф. Зинченко, С.А. Тарасенко, А.В. Нечипоренко, И.Р. Магунов, Е.О. Витюкова

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАЛЬЦИЕВЫХ АПАТИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Методами количественного рентгеновского фазового анализа и ИК-спектроскопии изучено влияние условий синтеза в солевом расплаве (состав солевого расплава, температура, состав шихты) на структурные особенности синтезируемых кальциевых гидроксо- и фтороапатита. Установлено, что уменьшение температуры до 500—700 °С способствует синтезу стехиометрических материалов. Дальнейшее снижение температуры приводит к возрастанию дефектности структуры.

Состав кальциевых апатитов записывается общей формулой вида $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, где X — F, OH, Cl и т.д. Их синтезируют двумя основными методами — термогидролизом при высоких температурах и взаимодействием в водных растворах [1, 2]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки.

Ранее [3—6] разработаны способы синтеза кальциевых гидроксоапатита (СаГАП) и фтороапатита (СаФАП) в солевых (хлоридном и карбонатном) расплавах, показана их высокая воспроизводимость и надежность. Однако данных качественного рентгеновского фазового анализа (РФА) не-

достаточно для установления особенностей структуры получаемых материалов, тем более, что разрабатываются и другие варианты синтеза в расплавах. С целью дальнейшего снижения температуры синтеза предпринята попытка перейти от хлоридного и карбонатного расплавов как сред синтеза к нитратному (эвтектика $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$) расплаву с рабочей температурой 350 °С. Неясным остается вопрос о стехиометрии, дефектах структуры, замещении (частичном) структурных элементов СаГАП и СаФАП на компоненты расплава либо шихты, а также о наличии побочных продуктов взаимодействия.

© В.Ф. Зинченко, С.А. Тарасенко, А.В. Нечипоренко, И.Р. Магунов, Е.О. Витюкова, 2009

Цель данной работы — с помощью разных методов физико-химического анализа изучить влияние условий синтеза кальциевых апатитов в солевом расплаве на их структурные особенности и свойства.

Для выяснения указанных вопросов нами использованы методы количественного РФА порошков в приближении Ритвельда [7], а также ИК-спектроскопии (пропускание и диффузное отражение). Для записи полнопрофильного дифракционного спектра порошков использована автоматизированная установка ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). ИК-спектры пропускания снимали по стандартной методике на спектрофотометре с Фурье-преобразованием Shimadzu FTIR-8400S, ИК-спектры диффузного отражения — на спектрофотометре Thermo Nicolet Nexus FTIR с использованием приставки диффузного отражения SMART Collector. В обоих случаях использовались запрессованные в матрицу KBr высокой

чистоты образцы исследуемых материалов.

Как следует из представленных данных РФА (таблица, рис. 1, 2), наиболее однородные продукты получают синтезом СаГАП и СаФАП из четырехкомпонентной шихты в хлоридном, а также в карбонатном расплавах (образцы 1, 5, 6). В этом случае образуются наиболее кристаллические образцы, о чем свидетельствует острота, четкость и разрешенность основных пиков дифрактограммы в диапазоне углов $2\theta = 25\text{—}35^\circ$. При использовании двухкомпонентной шихты в синтезе СаГАП как в хлоридном, так и в нитратном расплаве получены многофазные образцы: в случае хлоридного расплава значительно содержание второй фазы, NaCaPO_4 (до 40 %) (таблица, образец 2), в случае нитратного расплава в качестве побочных продуктов образуются CaCO_3 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (суммарное содержание свыше 20 %) (таблица, образец 4). Кроме того, дифракционные пики, особенно в случае нитратного расплава, весьма размы-

Фазовый состав продуктов синтеза в солевых расплавах, параметры решеток фаз кальциевых апатитов

Образец	Состав расплава, температура, $^\circ\text{C}$	Состав шихты	Параметры, Å		Фазовый состав
			$a=b$	c	
1	NaCl-KCl (1:1), 700	Ca(OH)_2 , CaO , CaCO_3 , NaPO_3	9.4718	6.8576	СаГАП (100 %)
2	NaCl-KCl (1:1), 700	Ca(OH)_2 , NaPO_3	9.4199	6.8746	СаГАП (60 %), NaCaPO_4 (40 %)
3	$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (эвт.), 500	Ca(OH)_2 , NaPO_3	9.4148	6.8836	СаГАП (100 %)
4	$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (эвт.), 350	Ca(OH)_2 , NaPO_3	9.4108	6.9077	СаГАП (77 %), CaCO_3 (15 %), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (8 %)
5	NaCl-KCl , 700	CaCl_2 , CaO , CaCO_3 , NaPO_3	9.6148	6.8723	СаХАП (100 %)
6	NaCl-KCl (1:1), 700	CaF_2 , CaO , CaCO_3 , NaPO_3	9.3735	6.8833	СаФАП (100 %)
7	NaCl-KCl (1:1), 700	CaF_2 , NaPO_3	9.3735	6.8882	СаФАП (58 %), α -фаза, куб, (42 %)
10	$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (эвт.), 500	CaF_2 , NaPO_3	9.3663	6.8800	СаФАП (100 %)
11	$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (эвт.), 500	CaF_2 , CaO , NaPO_3	9.3619	6.8894	СаФАП (100 %)
12	$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (эвт.), 500	CaF_2 , Na_2CO_3 , NaPO_3	9.3651	6.8880	СаФАП (100 %)
13	$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (эвт.), 350	CaF_2 , Ca(OH)_2 , KPO_3	9.3595	6.8609	СаФГАП (100 %)

П р и м е ч а н и е. Стандартные значения параметров решеток для СаГАП: $a=b=9.4148$, $c=6.8723$; СаХАП: $a=b=9.6420$, $c=6.7756$; СаФАП: $a=b=9.3642$, $c=6.8811$ [1, 2, 8].

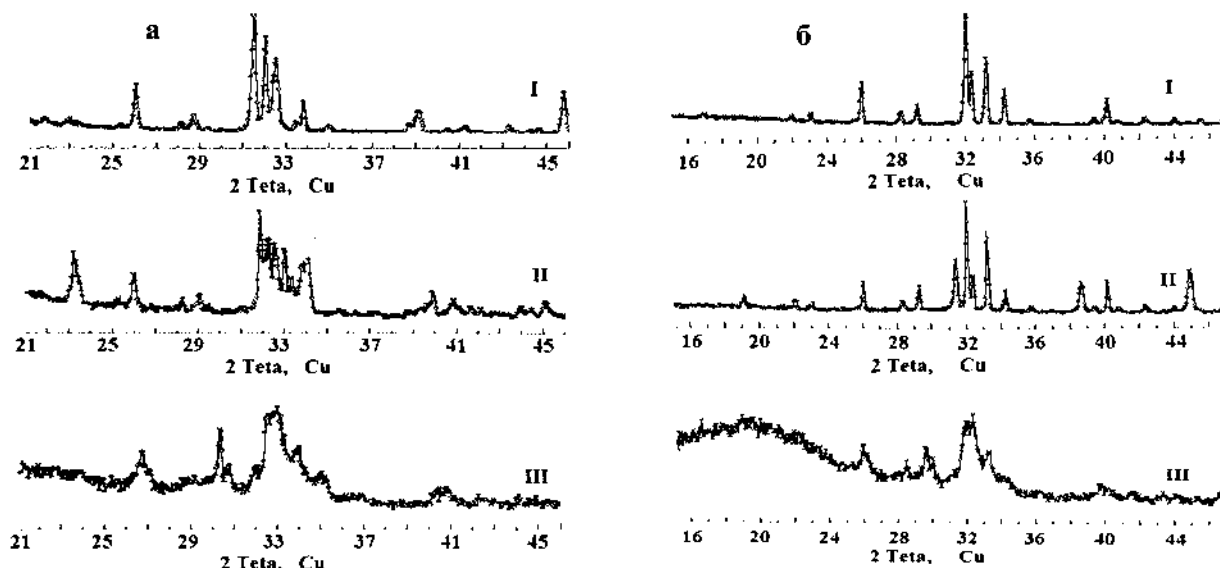


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм образцов СаГАП (а) и СаФАП (б), синтезированных в различных условиях. а: I — образец 1; II — 2; III — 4; б: I — 6; II — 7; III — 11 (таблица).

ты и плохо разрешены на высоком общем фоне и присутствует выраженное аморфное гало в малоугловом диапазоне. Все это указывает на несовершенство кристаллов образующихся продуктов реакции.

В случае синтеза СаФАП из двух компонентов (образец 7) продукт реакции содержит, кроме СаФАП, еще и неидентифицированную фазу кубической структуры. Возможно, это фаза какого-либо из промежуточных продуктов синтеза [9].

Параметры решеток синтезированных кальциевых апатитов представлены в таблице. Обобщая представленные в ней результаты, следует отметить, что для большинства образцов параметры кристаллических решеток удовлетворительно совпадают со стандартными значениями. Заметное отличие параметров (a , b — в сторону увеличения, c — в сторону уменьшения) проявляется для СаГАП, синтезированного из четырех компонентов в хлоридном расплаве (образец 1, таблица). Это может быть результатом частичного замещения кальция в структуре СаГАП на другие ионы (в частности, на Sr^{2+} либо CO_3^{2-}). В пользу этого свидетельствует успешный синтез кальциевого хлороапатита (СаХАП) в хлоридном расплаве (таблица). (Справедливости ради следует отметить заметное отклонение параметров решетки синтезированного СаХАП от стандартных значений, что, в свою очередь, свидетельствует о частичном замещении ионов Sr^{2+} на OH^-).

Кальциевые фтороапатиты (образцы 6, 7), синтезированные в хлоридном расплаве, также обнаруживают увеличение параметров решетки a и b по сравнению со стандартом. Это может свидетельствовать о частичном замещении ионов F^- на ионы OH^- , CO_3^{2-} или/и Cl^- . Остальные образцы СаФАП обнаруживают хорошее соответствие параметров решетки со стандартом, что свидетельствует о достаточно высоком совершенстве кристаллической структуры (рис. 1, б). В то же время кальциевый фторогидроксиапатит, синтезированный при относительно низких температурах в нитратном расплаве, обладает необычайно малыми значениями параметров решетки. Если уменьшение параметра c в какой-то мере объяснимо за счет прогнозируемого замещения ионов F^- на OH^- -группы, то уменьшение параметров a и b объяснить затруднительно. Возможно, это вызвано низкой степенью кристаллического совершенства продукта либо небольшими размерами кристаллитов; косвенным подтверждением этому является уширение дифракционных пиков, их низкое разрешение и наличие выраженного аморфного гало в малоугловом диапазоне (рис. 1, б).

Интересным представляется сопоставление ИК-спектров апатитов, снятых в различных режимах (диффузного отражения и пропускания), поскольку первый из них больше отображает состояние поверхностных слоев зерен порошков, в то время как второй — брутто-состав. Например,

в случае СаГАП, как следует из рис. 2, пики поглощения OH^- , а также CO_3^{2-} , PO_4^{3-} -групп на ИК-спектре пропускания значительно слабее по сравнению с таковыми на ИК-спектре отражения, а также по сравнению с полосами поглощения PO_4^{3-} -групп. В спектре поглощения также отсутствует полоса в области $2000\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, присутствующая в спектре отражения и, видимо, отвечающая колебаниям связей в органических соединениях неизвестной природы и происхождения (очевидно, сорбированных на поверхности СаГАП).

ИК-спектры СаФАП (рис. 3) в целом подобны ИК-спектрам СаГАП; различие заключается в заметно более высокой интенсивности полосы поглощения CO_3^{2-} в случае СаФАП, что свидетельствует о большей степени замещения PO_4^{3-} -групп (поскольку положение пиков в полосе CO_3^{2-} существенно не отличается). Интересным фактом представляется появление острого пика поглощения OH^- при 3537 см^{-1} (его некоторое смещение, видимо, обусловлено водородной связью $\text{OH}^-\cdots\text{F}^-$ [1]). Отсюда можно заключить, что имен-

но замещение части ионов F^- на OH^- является основной причиной изменения параметров решетки синтезированного СаФАП по сравнению со стандартными значениями. Другой важной особенностью ИК-спектров фтороапатитов, особенно тех, которые синтезированы в карбонатном расплаве, является наличие в диапазоне $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ интенсивной диффузной "гидратной" полосы, которая, по-видимому, является результатом дефектности структуры и частичного замещения ионов F^- на OH^- и, особенно, CO_3^{2-} (а также $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ и $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$), о чем уже говорилось выше. Кроме того, наличие существенного количества фазовой примеси кубической структуры в образце 7 (таблица) СаФАП приводит к значительному уширению полос поглощения, соответствующих PO_4^{3-} -группе, а также к уменьшению их разрешения.

Таким образом, синтезированные образцы гидроксо- и фтороапатитов (особенно полученные в хлоридном расплаве) являются частично карбонатазамещенными (преимущественно в под-

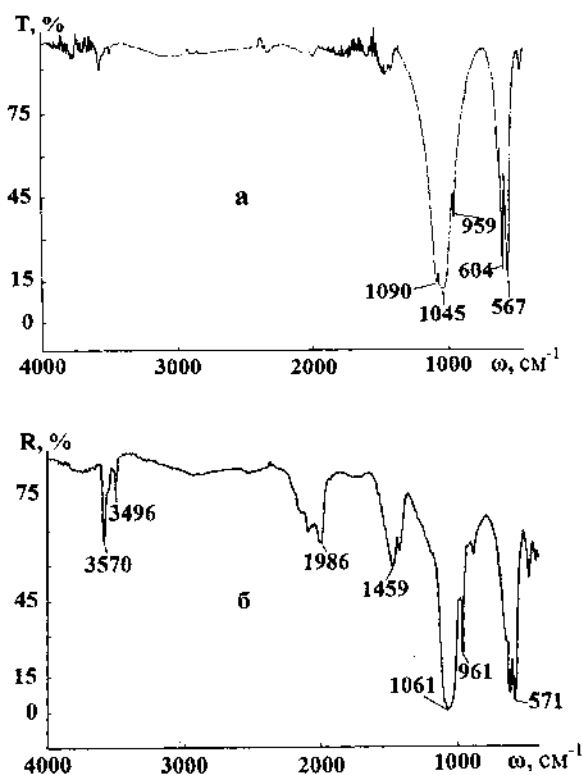


Рис. 2. ИК-спектры СаГАП (образец 1), записанные в различных режимах: а — пропускание; б — диффузное отражение.

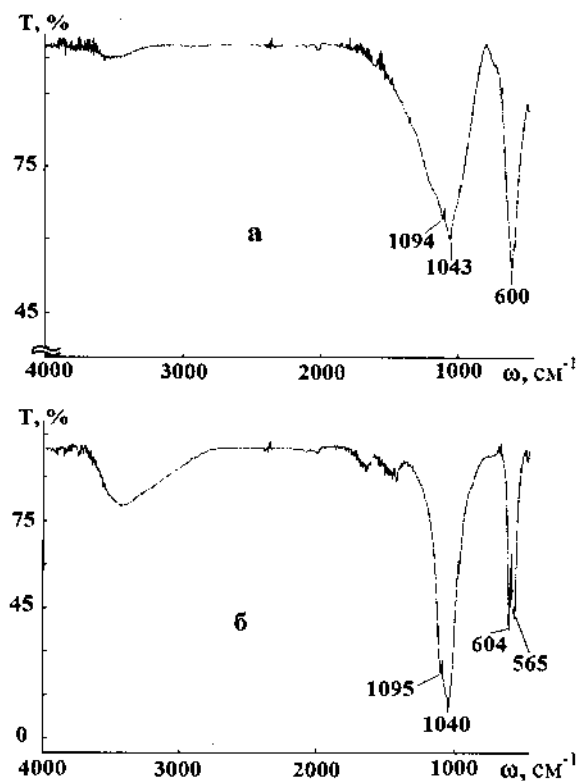


Рис. 3. ИК-спектры пропускания образцов СаФАП, синтезированных в различных условиях: а — образец 2; б — 3 (таблица).

решетке PO_4^{3-}) СаГАП и СаФАП, с частичным замещением ионов OH^- на Cl^- (в случае первых) и F^- на OH^- (в случае вторых), что свидетельствует о необходимости дальнейшей оптимизации условий синтеза апатитов в солевых расплавах различной природы.

РЕЗЮМЕ. Методами кількісного рентгенівського фазового аналізу та ІЧ-спектроскопії вивчено вплив умов синтезу в сольовому розтопі (склад сольового розтопу та шихти, температура) на структурні особливості синтезованих кальцієвих гідроксо- і фтороапатиту. Встановлено, що зменшення температури до 500—700 °С сприяє синтезу стехіометричних матеріалів. Подальше зниження температури приводить до зростання дефектності структури.

SUMMARY. Influence of conditions of synthesis in saline melt (composition of saline melt and batch mixture, temperature) on structural features of synthesized calcium hydroxyl- and fluorapatite with the methods of the quantitative X-ray phase analysis and IR-spectroscopy is studied. It is established that reduction of tempe-

rature of synthesis up to 500—700 °C positively affects on stoichiometry of materials. The further decrease in temperature results in increase of defectiveness of structure.

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Пер. с англ. под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. -Киев: Наук. думка, 2002.
2. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. Апатиты. -Киев: Академперіодика, 2002.
3. Пат. 69746А, Україна, МПК7 C04 B 35/22. -Опубл. 15.09.2004; Бюл. № 9.
4. Пат. 78156, Україна, МПК7 C04 B 35/22. -Опубл. 15.02.2007; Бюл. № 2.
5. Пат. 72729А, Україна, МПК7 C04 B 35/22. -Опубл. 15.03.2005; Бюл. № 3.
6. Декларац. пат. 13247, Україна, МПК7 C04 B 35/22. -Опубл. 15.03.2006; Бюл. № 3.
7. Марків В.Я., Белявіна Н.М. Тези доп. Другої міжнар. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали", КФМ'97. -14-16 жовтня 1997, Львів. -С. 260—261.
8. Данильченко С.Н. Вісн. СумДУ. Сер. Фізика, математика, механіка. -2007. - № 2. -С. 33—59.
9. Ван Везер Дж. Р. Фосфор и его соединения / Пер. с англ. под. ред. А.И. Шерешевского. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 23.01.2009

УДК 543.272.2

А.И. Бувайло, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, И.П. Матушко

СРАВНЕНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА И МЕТОДА СООСАЖДЕНИЯ

Методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) исследована структура двух оксидных сенсорных материалов S-1 и S-2, полученных с помощью метода соосаждения и с использованием золь-гель метода соответственно. Установлено влияние условий получения материалов на их морфологию. Исследование сенсоров, изготовленных с применением синтезированных материалов, показало, что материал, полученный золь-гель методом, с применением этандиола-1,2 в качестве реакционной среды, обеспечивает более высокую чувствительность сенсоров к водороду и лучшее быстродействие.

Проблема создания высокочувствительных, надежных и долговечных сенсоров токсичных и взрывоопасных газов, таких, как H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2S , NO_2 и др., является очень актуальной. Это связано с необходимостью контроля окружающей среды и обеспечения безопасной работы в промышленности [1—3].

Среди различных типов газовых сенсоров

наиболее известны химические [4], акустические [5] и адсорбционно-полупроводниковые (АПС) [6]. Последние пользуются большим спросом, поскольку они достаточно просты в производстве, обладают высокой чувствительностью, хорошим быстродействием, возможностью работы в широком диапазоне температур окружающей среды.

В качестве сенсорного материала АПС широ-

© А.И. Бувайло, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, И.П. Матушко, 2009

ко используются полупроводниковые оксиды, такие, как SnO_2 , TiO_2 , ZnO и др. При этом важнейшее значение имеет методика получения оксидного материала, так как она определяет его морфологию и, следовательно, функциональные свойства. На смену классической методике осаждения оксидов из растворов их солей аммиаком [7] в настоящее время разрабатывают более перспективные пути получения наноразмерных материалов с узким диапазоном дисперсности частиц по размерам, одним из которых является золь-гель метод [8, 9]. В ряде работ, при применении этого метода, в качестве реакционной среды (или для получения соединений-прекурсоров) использовали этиленгликоль [9–11].

Цель нашей работы — сравнение морфологии и сенсорных свойств двух наноматериалов, имеющих одинаковый состав (SnO_2 , легированный 0.15 % мас. Sb_2O_3 и пропитанный $3.2 \cdot 10^{-2}$ М раствором CoCl_2), но полученных с помощью разных методов — с применением методики соосаждения из водных растворов (материал S-1) и с помощью одного из вариантов золь-гель метода, описанного в [9] с применением этиленгликоля в качестве реакционной среды (материал S-2).

Исходными веществами для синтеза материалов были $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 , этандиол-1,2, 25 %-й водный раствор NH_3 и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, все реактивы марки ч.д.а. Для приготовления материала S-1 использовали методику, описанную в [12]: соответствующие гидроксиды олова(IV) и сурьмы(III) осаждали аммиаком из смеси растворов их хлоридов в воде (0.15 % мас. в пересчете на Sb_2O_3), полученный осадок отфильтровывали, промывали водой от хлорид-ионов, сушили при 120°C и спекали по заданному температурному режиму от 25 до 580°C в программируемой печи GERO (Германия). При этом получали желтый мелкокристаллический материал. Синтез материала S-2 проводили по следующей схеме [13]: растворяли смесь $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и SbCl_3 (0.15 % мас. в пересчете на Sb_2O_3) в этиленгликоле при нагревании до 80°C и перемешивании. Полученный раствор переносили в керамическую чашку и выдерживали при 120°C на песчаной бане до испарения приблизительно 80 % растворителя (по объему). Полученный темно-бурый вязкий гель подвергали старению на воздухе при комнатной температуре в течение 30 мин, затем выдерживали в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение двух дней. Полученный таким образом коричневый

ксерогель подвергали термообработке при ограниченном доступе воздуха по заданному температурному режиму от 25 до 600°C в программируемой печи GERO, в результате чего получали светло-желтый легкий материал. Оба материала S-1 и S-2 пропитывали $3.2 \cdot 10^{-2}$ М раствором CoCl_2 , с последующей сушкой при 90°C и повторном спекании каждого на воздухе по одной и той же температурной программе (конечная температура спекания — 590°C). Полученные материалы использовали для изготовления планарных керамических сенсоров размером 2.2×2.2 мм согласно технологии, описанной в работе [14].

Исследование чувствительности сенсоров проводили на специальных электрических стендах с использованием аттестованных воздушно-водородных газовых смесей в диапазоне концентраций 40–1145 ppm. Мерой чувствительности сенсоров считали величину (γ), которую рассчитывали из отношения значения сопротивления сенсора в чистом воздухе (R_0) к значению его сопротивления в присутствии водорода (R_g) одной и той же концентрации. Быстродействие сенсоров исследовали на тех же стендах при скорости подачи газа 0.4 л/мин. Характеристикой быстродействия было время $T_{0.7}$, при котором величина сигнала сенсора достигает 70 % от своего максимального значения.

Удельную поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) определяли с помощью метода тепловой десорбции аргона на газохроматографической установке (хроматограф ЛХМ-8МД). Образцы предварительно тренировали в потоке гелия при 200°C в течение 2 ч для удаления адсорбированных веществ. В качестве эталонов использовали оксиды алюминия с удельными поверхностями $S_{\text{уд}}^{\text{эт}} = 4.2$ и $22 \text{ м}^2/\text{г}$.

Электроннограммы и микрофотографии материалов были получены на трансмиссионном электронном микроскопе (ТЭМ) SELMI ПЭМ-125К при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы для исследований ТЭМ перетирали в агатовой ступке с этиловым спиртом, полученную суспензию наносили на медную сеточку, покрытую пленкой углерода. Сеточку высушивали в вакууме при 150°C .

На рис.1 представлены микрофотографии материалов S-1 (а) и S-2 (б) и соответствующие электроннограммы материалов. Видно, что морфология материалов, полученных с использованием двух разных методик, сильно различается. Средний диаметр наночастиц материала S-1 находится в ди-

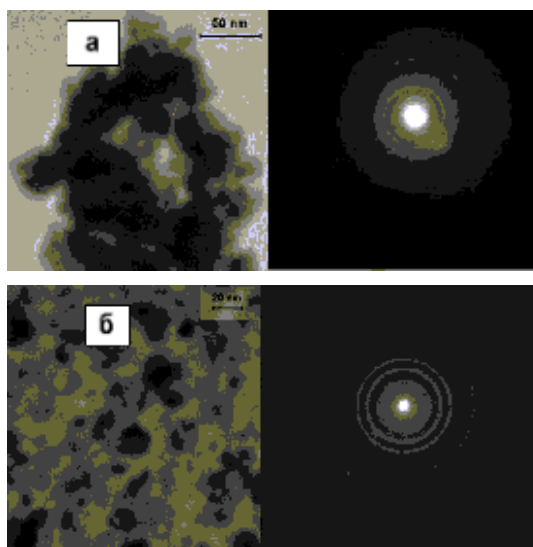


Рис. 1. ТЭМ изображения и электронограммы материалов S-1 (100 кВ, $\times 25000$) (а) и S-2 (100 кВ, $\times 40000$) (б).

апазоне от 25 нм и выше, при этом частицы материала агрегированы в большие агломераты (на рисунке представлен один из таких агломератов). На микрофотографии материала S-2 видно, что средний размер частиц находится в диапазоне от 5 до 25 нм, при этом частицы не агрегированы, а находятся на поверхности в виде тонкой пленки. Сравнение электронограмм полученных материалов показывает, что в обоих случаях реализуется тетрагональная структура оксида олова — касситерит с соответствующими параметрами решетки: $a = 0.4738$, $c = 0.3188$ нм [15, 16].

В таблице приведены данные чувствительности к водороду сенсоров, полученных с использованием синтезированных наноматериалов. Видно, что для каждой из исследованных концентраций водорода при мощностях нагревателя сенсора 0.25 и 0.35 Вт сенсоры на основе материала S-2 демонстрируют большее изменение сигнала по сравнению с сенсорами, изготовленными с использованием материала S-1. Вероятно, это связано с большей величиной поверхности материала S-2, что согласуется с данными ТЭМ, указывающими на более мелкий размер наночастиц для этого материала [7]. Это подтверждается данными измерений удельной поверхности, которые показали, что для материала S-2 ее значение почти в два раза больше ($S_{уд} = 32.2$ м²/г) по сравнению с материалом S-1 ($S_{уд} = 15.2$ м²/г).

Сравнительное исследование бысродействия

сенсоров (мощность нагревателя — 0.35 Вт) при подаче в измерительную камеру 40 ppm (миллионных долей) H₂ показало, что сенсоры на основе материала S-2 (рис. 2, б) имеют лучшую динамику ($T_{0.7} = 1.3$) по сравнению с сенсорами на основе S-1 ($T_{0.7} = 2$ с, рис. 2, а). С понижением температуры сенсора (мощность нагревателя 0.25 Вт) время отклика увеличивается, достигая $T_{0.7} = 3.6$ с для сенсора на основе S-2 и 7.2 с — для S-1 (рис. 2, в, г). Это связано с тем, что при более низкой температуре равновесие на поверхности сенсора достигается дольше, при этом выход сигнала на исходное значение при подаче чистого воздуха также замедляется, что связано с замедленной диффузией продуктов реакции с поверхности сенсора. Важно отметить, что при обеих мощностях для сенсоров на основе S-2 характерно более быстрое и более полное возвращение сигнала при прекращении подачи водорода. Последний факт, вероятно, согласуется со значительно меньшей степенью агрегированности S-2 по сравнению с S-1. Можно предположить, что при наличии больших агломератов разной дисперсности (как в случае S-1) возникают диффузионные затруднения при отведении продукта реакции окисления водорода (H₂O), лежащей в основе чувствительности сенсоров [17], что приводит к медленному возвращению сигнала сенсора после прекращения подачи водорода на сенсор.

Зависимость величины сигнала сенсора (R_0/R_g) от концентрации водорода в водородно-воздушной смеси (ppm) при мощностях нагревателя 0.25 и 0.35 Вт

Концентрация H ₂ (ppm)	Чувствительность сенсоров (R_0/R_g)	
	Материал S-1	Материал S-2
Мощность — 0.25 Вт		
45	1.39	3.1
116	1.8	4.5
296	2.4	6.8
540	3.3	8.7
1145	3.7	11.7
Мощность — 0.35 Вт		
45	2.4	3.9
116	3.4	6.0
296	5.0	9.9
540	6.2	13.9
1145	8.0	19.4

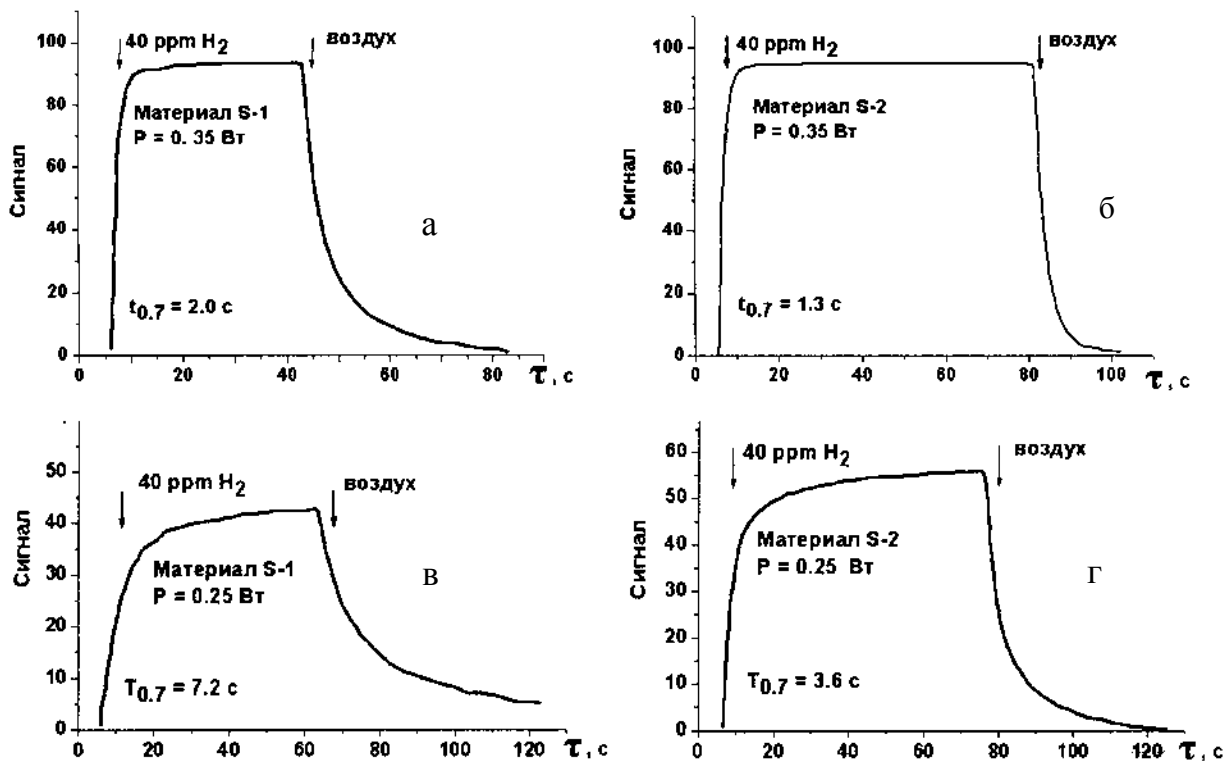


Рис. 2. Динамика сигнала сенсоров на основе материалов S-1 и S-2 при подаче 40 ppm H₂ (мощность нагревателя 0.35 (а, б) и 0.25 Вт (в, г)).

Таким образом, сравнение морфологии и сенсорных свойств синтезированных материалов позволяет сделать следующие выводы: благодаря применению золь-гель метода с использованием этиленгликоля в качестве реакционной среды можно получить материал с меньшей степенью агрегированности наночастиц и с меньшим их размером (в диапазоне от 5 до 25 нм); сенсор на основе материала, полученного с применением золь-гель метода (S-2), проявляет большую чувствительность по отношению к водороду, чем S-1, и обладает лучшим быстродействием.

РЕЗЮМЕ. Методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) досліджено структуру двох оксидних сенсорних матеріалів S-1 та S-2, отриманих за допомогою методу співосадження та із застосуванням золь-гель методу відповідно. Показано вплив умов отримання матеріалів на їх морфологію. Вивчено також сенсорну чутливість отриманих матеріалів по відношенню до водню та встановлено, що у випадку застосування золь-гель методу із використанням етандіолу-1,2 в якості реакційного середовища утворюється більш чутливий матеріал з кращими динамічними характеристиками.

SUMMARY. The structure of two oxide sensor materials S-1 and S-2, obtained by a co-precipitation method and a sol-gel method, respectively, was studied using transmission electron microscopy (TEM). Influence of the synthesis conditions on morphology of materials was shown. It was also studied sensitivity of the obtained materials towards hydrogen that evidenced formation of more sensitive material with better dynamic characteristics when ethanediol-1,2-assisted sol-gel method is used.

1. Maksymovych N., Ripko O., Maksymovych O. et al. // Sensors and Actuators B. -2003. -**93**. -P. 321—326.
2. Максимович Н.П., Каскевич О.К., Максимович Р.А. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 1. -С. 105—110.
3. Li G.-J., Zhang X.-H., Kawi S. // Sensors and Actuators B. -1999. -**60**. -P. 64—70.
4. J. van Lith, Lassesson A., Brown S.A. et al. // Appl. Phys. Lett. -2007. -**91**, №181910. -P. 1—3.
5. Nihonyahagi S., Eftekhari-Bafrooei A., Hines J., Borguet E. // Langmuir. -2008. -**24**, № 9. -P. 5161—5165.
6. Sberveglieri G. // Sensors and Actuators B. -1995. -**23**. -P. 103—109.
7. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. // Ibid. -1991. -**3**. -P. 147—155.

8. Scott R.W.J., Coombs N., Ozin G.A. // J. Mater. Chem. -2003. -13. -P. 969—974.
9. Zhang G., Liu M. // J. Mater. Sci. -1999. -34. -P. 3213—3219.
10. Khushalani D., Ozin G.A., Kuperman A. // J. Mater. Chem. -1999. -9. -P. 1483—1489.
11. Khushalani D., Ozin G.A., Kuperman A. // Ibid. -1999. -9. -P. 1491—1500.
12. Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -41, № 5. -С. 302—306.
13. Бувайло А.И., Максимович Н.П., Олексенко Л.П., Сколяр Г.И. // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Хімія. -2008. -46. -С. 25—26.
14. Пат. 34593А України. -Опубл. 2003; Бюл. № 2.
15. Gaiduk P.I., Kozievko A.N., Prokopiev S.L. et al. // Appl. Phys. A. -2008. -91. -P. 667—670.
16. Powder diffraction file, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1974, № 21-1250.
17. Vorotyntsev V., Maksimovich N., Yeremina L. et al. // Sensors and Actuators B. -1996. -35, № 36. -P. 333—337.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 28.09.2008

УДК 541.138.2

О.Л. Берсирова, В.С. Кублановский

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ СЕРЕБРА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ И ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ**

Исследованы функциональные свойства осадков электролитического серебра (микротвердость, коррозионная стойкость и удельное электросопротивление), полученных из боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) электролита, при различных плотностях тока. Показана взаимосвязь равномерности (шероховатости) поверхности осадка с функциональными свойствами покрытий. Установлена четкая параболическая зависимость для характеристик свойство—плотность тока осаждения, а также линейная зависимость характеристик свойство—шероховатость для осадков с R_a порядка 40—80 нм (11-й класс шероховатости поверхности). Это может свидетельствовать о том, что структура и морфология управляют функциональностью электролитических осадков серебра и зависят главным образом от кинетических параметров процесса осаждения — плотности тока, потенциала и общего перенапряжения процесса.

Наряду с такими широко исследуемыми свойствами электроосажденных покрытий, как внутреннее напряжение, микротвердость, износостойчивость и прочие, шероховатость является не менее важным объектом изучения [1—3]. Причем исследование влияния шероховатости (равномерности) поверхности на основные физико-механические, электрохимические и эксплуатационные свойства электроосажденных серебряных поверхностей имеет большое теоретическое и практическое значение для решения задачи получения покрытий с заранее заданными функциональными свойствами [4—11].

Цель работы — исследование таких важных функциональных свойств электролитического серебра, как микротвердость, коррозионная стойкость, удельное электросопротивление и шероховатость в связи с условиями осаждения.

В ходе исследований получали покрытия электролитического серебра в боратно-фосфатно-карбонатном (БФК) растворе на основе дицианоаргентатного комплекса с концентрацией $0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при различных плотностях поляризующего тока (в интервале от 0.3 до $1.0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$) и температуре $60 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ (рН 7.0). В качестве подложки использовали латунь. Толщина покрытий составляла 20 мкм и была рассчитана исходя из выхода по току и времени электролиза.

Морфологию полученных серебряных покрытий исследовали при помощи электронного сканирующего микроскопа LEO-435VP. Покрытия, по-

лученные в исследуемом диапазоне плотностей тока от 0.3 до $1.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, во всех случаях были серебристо-белого цвета, без пригаров и пятен, плотные и достаточно однородные.

Электролитические осадки металлов в большинстве случаев имеют значительно большую микротвердость, чем полученные из расплава, а покрытия, полученные из комплексного электролита, — еще более высокую.

Как известно, твердость осадков обуславливается их мелкокристалличностью [2]: чем мельче зерна — тем выше микротвердость. Это хорошо иллюстрирует рис. 1, а, на котором представлена зависимость микротвердости серебряных гальванопокрытий от плотности тока осаждения. Как видно, такая зависимость проходит через максимум: микротвердость увеличивается со $100 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$ (для осадков, полученных при плотности тока $0.3 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$) до $150 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$ (осаждение при плотности тока $0.6\text{—}0.8 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$), а затем снижается. На первом участке, по-видимому, микротвердость увеличивается в связи с уменьшением размера кристаллов с ростом плотности тока осаждения. Затем величина микротвердости практически не меняется, оставаясь максимальной на участке плотностей тока $0.6\text{—}0.8 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, соответствующем смешанной кинетике. Причем размеры зерен осадка, полученные в этих условиях устойчивого процесса электроосаждения, стабильно минимальны [12—14]. Дальнейший рост плотности тока приводит к выделению водорода и возникновению по-

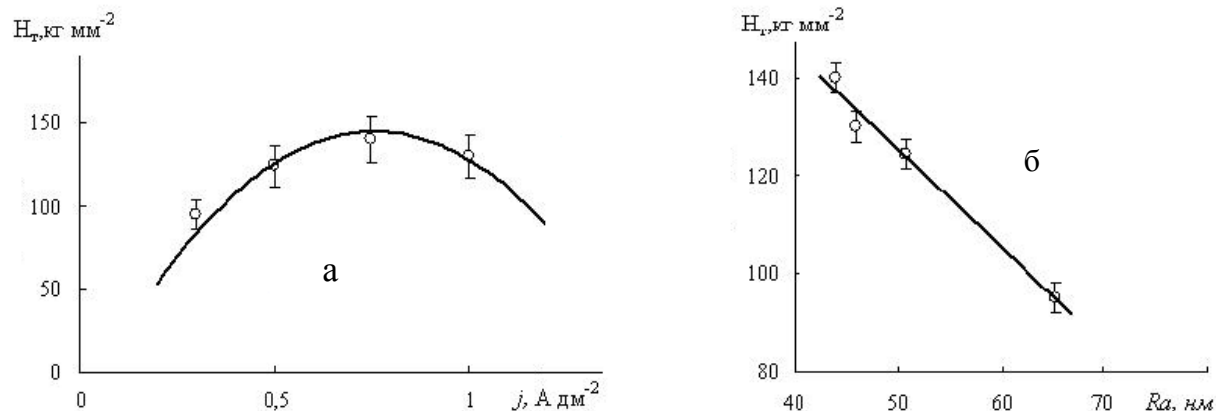


Рис. 1. Зависимость микротвердости серебряных осадков от величины плотности тока осаждения (а) и от величины их средней шероховатости (б).

ристых покрытий, что, естественно, уменьшает их микротвердость.

В случаях, когда средняя величина зерна и шероховатость связаны, от шероховатости должна зависеть и микротвердость. Нами установлено, что при электроосаждении серебра зависимость между шероховатостью и микротвердостью осадков проявляется весьма отчетливо. Обнаружено, что для всех исследуемых нами электроосажденных образцов шероховатость серебра при изменении условий электролиза или состава электролита меняется антибатно их микротвердости.

Для всех полученных электролитических осадков серебра была выявлена связь между шероховатостью R_a и микротвердостью покрытий H_T . На рис. 1, б приведен график зависимости H_T — R_a . Полученная зависимость линейна и наглядно показывает количественную связь между микротвердостью и шероховатостью.

Для подробного исследования влияния условий осаждения (плотности тока осаждения) и кристаллической шероховатости электролитических осадков серебра на их коррозионную стойкость мы изучали коррозионное поведение серебряных покрытий, полученных из раствора дицианоаргентатного комплекса на медной подложке, при разных плотностях тока. Применяли различные методы исследования коррозионной стойкости — вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии [15—17]. Эксперименты проводили в нейтральной коррозионной среде — смеси сульфатов и хлоридов (в присутствии хлорид-ионов).

Величины коррозионного сопротивления оса-

дков серебра, осажденных из боратно-фосфатно-карбонатного электролита при различных плотностях тока, представлены на рис. 2. Как видно, такая зависимость также имеет экстремум, причем для того же интервала плотностей тока осаждения. Максимально коррозионностойкие серебряные покрытия, с величиной коррозионной стойкости порядка 15—17 kOhm cm^2 , можно получать осаждением при рабочей плотности тока 0.5—0.75 A dm^{-2} .

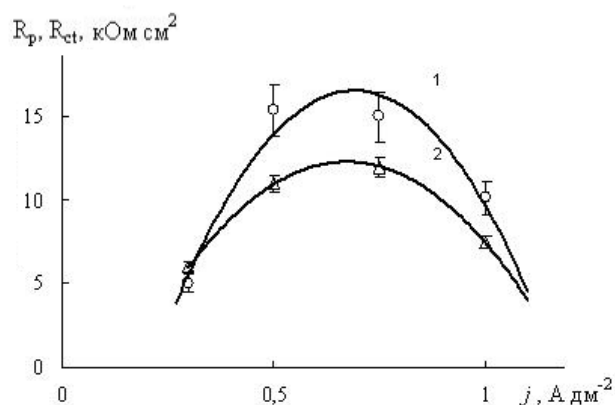


Рис. 2. Зависимость коррозионного сопротивления, полученного методами VAM (R_p) (1) и EIS (R_{ct}) (2) для образцов серебра, от плотности тока осаждения. Состав коррозионного раствора: 7 г·л⁻¹ Na_2SO_4 + 3 г·л⁻¹ NaCl .

Чаще всего ухудшение антикоррозионных свойств происходит вследствие неравномерности распределения покрытия по толщине на микрорельефе. Однако, кроме этого, шероховатость непосредственно также существенно сказывается на стойкости поверхности. Особенно велико влияние

шероховатости в коррозионных процессах с участием воды [2].

Нами исследована взаимосвязь между коррозионными характеристиками серебряных покрытий и их шероховатостью. На рис. 3. проиллюстрирована зависимость $R_{ct}-R_a$. Как видно из рисунка, с уменьшением шероховатости осадка электролитического серебра (в интервале R_a порядка 40—80 нм) линейно возрастает сопротивление коррозии. Причем, казалось бы незначительное,

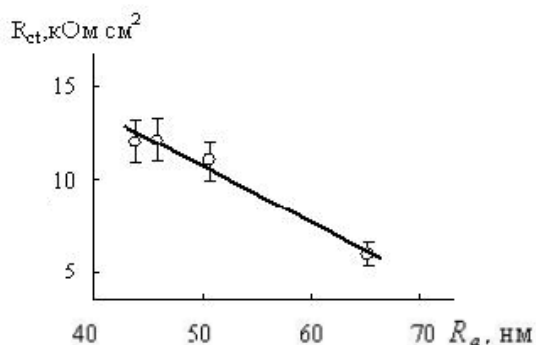


Рис. 3. Зависимость коррозионного сопротивления R_{ct} , полученного для исследуемых образцов серебра, осажденных при разных плотностях тока, от среднеарифметической шероховатости поверхности.

примерно на 20 нм, увеличение шероховатости поверхности приводит к уменьшению коррозионного сопротивления в 2 раза.

Установлено, что при одинаковой истинной поверхности серебряных покрытий коррозия их тем больше, чем больше средняя шероховатость R_a независимо от преимущественной текстуры осадка и условий, при которых он был получен. Увеличение шероховатости поверхности заметно снижает устойчивость к агрессивной среде, хотя осадок равномерно распределяется по толщине на микропрофиле.

В микро- и наноэлектронике гальванические осадки серебра используются в качестве высокопроводящих контактов. Поэтому переходное сопротивление также является одним из важнейших функциональных свойств серебряных электролитических покрытий [5—10, 18].

Нами исследовано влияние плотности тока осаждения на удельное электросопротивление серебряных осадков. Из рис. 4, а видно, что зависимость электрического сопротивления от плотности тока проходит через максимум, причем наибольшие значения электросопротивления (по-

рядка 0.05 мОм·м) также характерны для покрытий, полученных в интервале плотностей тока 0.6—0.8 А·дм⁻².

В образовании переходного сопротивления основную роль играет именно шероховатость [2, 19]. Поэтому нами была исследована связь между удельным электросопротивлением электролитического серебра и шероховатостью его поверхности в широком диапазоне значений (рис. 4, б). Установлено, что в интервале величин шероховатости порядка 40—80 нм зависимость удельного электрического сопротивления R_s от R_a линейна и со снижением шероховатости поверхности электрическое сопротивление серебряных контактов растет.

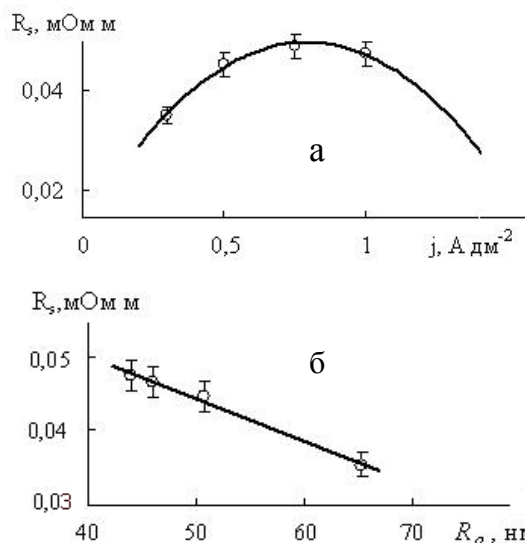


Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления серебряных покрытий от величины плотности тока осаждения (а) и от величины их средней шероховатости (б).

Необходимо отметить, что четко прослеживается зависимость исследованных функциональных свойств серебряных гальванопокрытий как от плотности тока осаждения, так и от шероховатости поверхности осадков.

Мы наблюдаем аналогию: параболическую зависимость для характеристик типа свойство—плотность тока и линейную зависимость для характеристик типа свойство—шероховатость. Это может свидетельствовать о том, что структура и морфология управляет функциональностью электролитических осадков серебра и зависит главным образом от кинетических параметров процесса оса-

ждения — от плотности тока и общего перенапряжения процесса.

РЕЗЮМЕ. Досліджено функціональні властивості осадів електролітичного срібла (мікротвердість, корозійна стійкість і питомий електричний опір), отриманих з боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) електроліту, при різних густинах струму. Показано взаємозв'язок рівномірності (шорсткості) поверхні осаду з функціональними властивостями покриттів. Встановлено чітку параболічну залежність для характеристик властивості—густина струму осадження, а також лінійна залежність характеристик властивості—шорсткість для осадів срібла 11-го класу шорсткості. Це може свідчити про те, що структура і морфологія керують функціональністю електролітичних осадів срібла й залежать, головним чином, від кінетичних параметрів процесу осадження: густини струму, потенціалу й загальної перенапруги процесу.

SUMMARY. Functional properties of silver electrolytic deposits (microhardness, corrosion stability and specific electroresistance), deposited from borate-phosphate-carbonate (BPC) electrolyte at various current density are investigated. The interrelation of uniformity (roughness) of a surface of a deposit with functional properties of coatings is shown. Accurate parabolic dependence for characteristics property—a current density of electrodeposition, and also linear dependence of characteristics property—a roughness for silver deposits of 11 class of a roughness is established. It can testify that the structure and morphology operates functionality electrolytic deposits of silver and depends mainly on kinetic parameters of process of deposition: current density, potential and the general overvoltage of process.

1. *Гальванотехника благородных и редких металлов* / Под ред. П.М.Вячеславова, С.Я.Гриликес, Г.К. Буркат, Е.Г. Кругловой. -Л.: Машиностроение, 1970.
2. *Гнусин Н.П., Коварский Н.Я.* Шероховатость электроосажденных поверхностей. -Новосибирск: Наука, 1970.

3. *Поветкин В.В., Ковенский И.М.* Структура электролитических покрытий. -М.: Металлургия, 1989.
4. *Берсирова О.Л., Кублановский В.С.* // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. -2008. -Вип. 399—400. Хімія. -С. 165—167.
5. *Берсирова О.Л., Кублановский В.С.* // Вестн. Харьк. политехн. ун-та. -2005. -№ 15. -С. 35—38.
6. *Бык С.В., Берсирова О.Л., Кублановский В.С.* // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2006. -№ 4. -С. 811—819.
7. *Хмель А.А., Кушнер Л.К., Богуш Н.В.* // Докл. БГУИР. -2004, № 5. -С. 88—89.
8. *Тоцицкий Т.А., Федосюк В.М.* Электролитически осажденные наноструктуры. -Минск: Изд. центр БГУ, 2002.
9. *Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко К.И. и др.* // Физико-химическая механика материалов. -2002. -№ 3. -С. 473—478.
10. *Bersirova O., Anufriyev L.* // Proceed. Int.Conf. "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials". -Kharkov, 2007. -P. 160—163.
11. *Bersirova O., Kublanovsky V., Emelianov V., Anufriev L.* // Chemija. -2003. -№ 1. -P. 16—21.
12. *Cesiulis H., Bersirova O., Valiuniene A. et al.* // Materials Science (Medziagotyra). -2004. -10, № 2. -P. 142—146.
13. *Cesiulis H., Bersirova O., Prosycevas I.* // Vestn. Khark. Nac. Univ. -2005. -648. Khimija. -Vyp. 12 (35). -P. 230—233.
14. *Берсирова О.* // Доп. НАН України. -2008. -№ 5. -С. 137—140.
15. *Cesiulis H., Bersirova O., Prosycevas I.* // Surface Engineering. -2005. -№ 12. -P. 139—145.
16. *Bersirova O., Kublanovsky V., Anufriev L., Rubtsevich I.* // Materials Science (Medziagotyra). -2004. -10, № 1. -P. 11—14.
17. *Bersirova O., Krolkowski A., Kublanovsky V.* // Ochrona przed korozja. -2002. -№ 11A. -P. 149—152.
18. *Беленький М.А., Иванов А.Ф.* Электроосаждение металлических покрытий. Справочник. -М.: Металлургия, 1985.
19. *Шнейдер Ю.* Назначение и технологическое обеспечение чистоты поверхности деталей машин. -Л.: Инф.-техн. листок ЛДНТП, № 56-58, 1956.

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

Поступила 24.01.2009

Р.Д. Апостолова, А.В. Тронь, А.С. Баскевич, Е.М. Шембель

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ ЖЕЛЕЗА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ, В МАКЕТЕ ЛИТИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА
С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

Для повышения эффективности циклирования электролитических сульфидов железа в макете литиевого аккумулятора с жидким электролитом (этиленкарбонат, диметилкарбонат, 1 М LiClO₄) поверхность тонкослойного железо-сульфидного электрода покрывали пленкой твердого стекловидного электролита. Результаты модификации зависят от интервала разрядно-зарядного напряжения макетов. Покрытие твердым электролитом можно рекомендовать для повышения адгезии электролитических металло-сульфидных катодных материалов в литиевых аккумуляторах, работающих в интервале напряжения 2.8—1.1 В. При потенциалах ниже 1 В относительно Li/Li⁺ твердый электролит участвует в электрохимическом необратимом процессе на FeS, Fe₃S₄ и стали 18Н12Х9Т и не может быть полезным для FeS, Fe₃S₄, используемых в качестве анодных материалов литий-ионных батарей.

Катодные и анодные материалы в результате химического и электрохимического взаимодействия с Li⁺-содержащими жидкофазными апротонными электролитами обычно покрыты поверхностными пленками (SEI-Solid electrolyte interface), играющими ключевую роль в преобразовании литиевых и литий-ионных батарей [1]. Снижению необратимой емкости батарей способствует модификация поверхностных пленок добавками, которые вводят либо в электролит, либо непосредственно на активный материал, что влечет за собой изменение морфологии и химического состава границы электрод—электролит [1, 2].

Электролитические сульфиды железа с условным обозначением (*e*-Fe_xS_y), представляющие интерес для тонкослойных электродов литиевых аккумуляторов, работоспособных при температуре окружающей среды, теряют разрядную емкость по мере циклирования по ряду причин [3]. Одной из них является паразитная реакция взаимодействия активного материала (*e*-Fe_xS_y)-электрода с алкилкарбонатным электролитом с образованием полимерной пленки на электроде. В данной работе для повышения эффективности циклирования электролитических сульфидов железа поверхность (*e*-Fe_xS_y)-электрода модифицировали, покрывая тонким слоем твердого стеклообразного электролита. Проведено сравнение результатов модификации (*e*-Fe_xS_y)-электрода в условиях электрохимического преобразования его в макетах литиевого аккумулятора в зависимости от интервала разрядно-зарядного напряжения.

Сульфиды железа (*e*-Fe_xS_y) получали на ка-

тоде из водных растворов сульфата железа (II) в присутствии тиосульфат-ионов, г·л⁻¹: FeSO₄·7H₂O — 13—15, Na₂S₂O₃·5H₂O — 5.0—5.5 (при комнатной температуре, pH 3.9—4.2, *i*_{катод} = 2—5 мА·см⁻²) [4]. На алюминиевой подложке были получены электролитические сульфиды железа (*e*-Fe_xS_y/Al), которые исследовали в интервале напряжения 2.8—1.1 В в качестве катодных материалов для литиевых аккумуляторов. Сульфиды (*e*-Fe_xS_y/SS) в качестве анодных материалов для литий-ионной системы осаждали на подложке из нержавеющей стали 18Н12Х9Т и исследовали в ряду напряжения 2.80—0.10 В.

В исследованиях использовали твердый неорганический электролит состава Li₂O—LiF—P₂O₅ (содержание Li₂O ≥ 40 % мол.). Синтез электролита проводили при температуре 950 °С в течение 30 мин [5]. Затем расплав быстро охлаждали методом прокатки между массивными металлическими валками. Электролит наносили на поверхность железо-сульфидного электрода равномерным слоем толщиной 5—20 мкм.

Для определения морфологии электролитических осадков сульфидных материалов проводили фоторегистрацию полученных образцов с объектива оптического микроскопа Optical microscope NU-2, Carl Zeiss при увеличении 312.5. Для получения фотоизображений использовали цифровую фотокамеру Canon Power Shot A530 с разрешающей способностью 5.0 megapixels в ручном режиме фотосъемки.

Фазовый состав осадков определяли по рентгеновской дифрактограмме, полученной на диф-

рактометре ДРОН-2.0 с использованием монокристалла LiF в качестве монохроматора в $\text{CoK}\alpha$ -излучении.

Электрохимические характеристики $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ исследовали в макете дискового ХИТ 2325 с литиевым противоэлектродом, а также в трехэлектродной ячейке с литиевым вспомогательным электродом и Li/Li^+ -электродом сравнения при комнатной температуре. Их заполняли электролитом состава 1:1 (объем.) этиленкарбонат : диметилкарбонат (ЭК : ДМК, Merck, Германия), 1 М LiClO_4 (Иодобром, Украина). Содержание воды в электролите, установленное по методу К. Фишера, не превышает 0.005 %. В анодах макетов литиевого ХИТ использовали пластины лития избыточной массы.

Сборку макетов и ячеек проводили в атмосфере сухого аргона в перчаточном боксе. Гальваностатическое циклирование макетов осуществляли на испытательном стенде с программным обеспечением. Регистрацию циклических вольтамперограмм проводили на аналитическом радиометре VoltaLab PJZ 301.

Физико-химические, структурные и электрохимические характеристики $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ зависят от технологических параметров синтеза, природы подложки и массы железо-сульфида в тонкослойном электроде. Поэтому вначале представлены структурные характеристики и морфология поверхности исследуемых железо-сульфидных соединений массой 5.0—6.0 мг/см^2 .

Морфология поверхности $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$ и $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$. Сравнение поверхности осадков $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$, полученных в данной работе на нержавеющей стали (рис. 1, а) и алюминии (рис. 1, б), показывает незначительную разницу в размерах образующих их сфероидных микрометрических зерен.

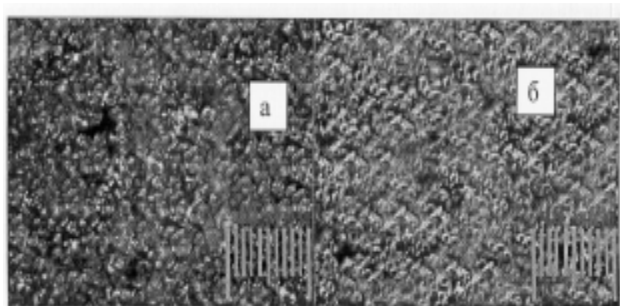


Рис. 1. Изображение поверхности осадков в оптическом микроскопе: $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ (а), $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$ (б).

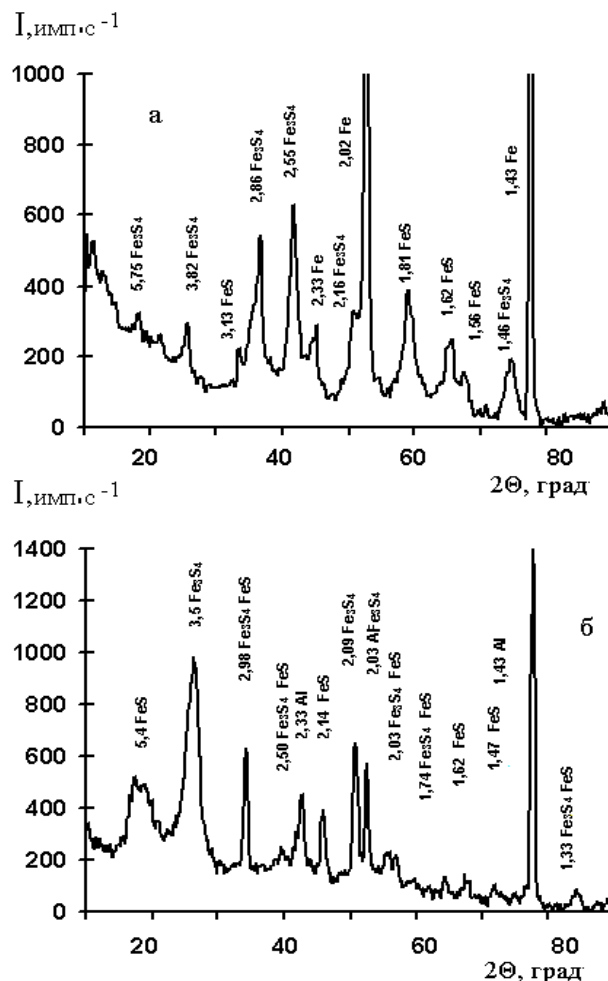


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы: $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ (а), $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$ (б). Fe, Al — рефлексы подложки из 18Н-12Х9Т и алюминия соответственно, I — интенсивность.

Фазовый состав $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ -осадков. Рентгенофазовый анализ показал наличие железо-сульфидных фаз FeS mackinawite (15-37) и Fe_3S_4 в составе $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$, осажденных на нержавеющей стали и алюминиевой подложке (рис. 2). Структура Fe_3S_4 зависит от структуры подложки. В составе осадков, полученных на подложке из нержавеющей стали, преобладает фаза Fe_3S_4 с гексагональной структурой smythite (10-437), тогда как в осадке на алюминии преобладающей структурой фазы Fe_3S_4 является кубическая структура greigite (23-1123). Размер кристаллитов осадка на алюминиевой подложке, определенный по индексам отражения фазы Fe_3S_4 (311), равен 32 нм, а в осадке на нержавеющей стали размер кристал-

литов в два раза меньше.

Электрохимические характеристики $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$. При сравнении электрохимических характеристик немодифицированных $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$ -электродов и аналогичных образцов, покрытых твердым электролитом, установлено, что модификация сульфидного материала не изменяет разрядно-зарядный профиль макетов литиевого аккумулятора в интервале напряжения 2.8—1.1 В. Разрядно-зарядные кривые модифицированного $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$ -электрода показаны на рис. 3. Подобие их разрядно-зарядным кривым немодифицированного железо-сульфидного электрода выражается в том, что разрядная кривая первого цикла отличается от таковых последующих циклов: разрядная емкость первого цикла выше, чем второго и последующих циклов; необратимая емкость — около 20—25 %; среднее разрядное напряжение — 1.45 В; зарядное — 1.80 В; нет заметной разницы в значениях разрядной емкости модифицированного и немодифицированного электродов в начале циклирования. Данные свидетельствуют о том, что твердый электролит не вступает в электрохимические реакции с активным электродным материалом $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$ в интервале напряжения 2.8—1.1 В.

Пленка твердого электролита массой 0.5 $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$ на поверхности $(\text{FeS}, \text{Fe}_3\text{S}_4)/\text{Al}$ -электрода массой 5.0—6.0 $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$ помогает поддерживать удовлетворительную адгезию сульфидов железа к

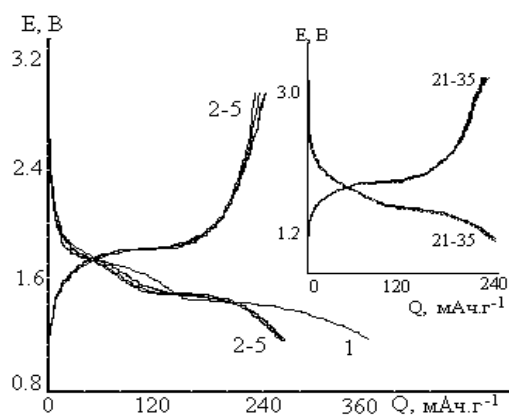


Рис. 3. Разрядно-зарядные кривые макета $(\text{FeS}, \text{Fe}_3\text{S}_4)/\text{Al}$ — твердый электролит / ЭК, ДМК, 1 М LiClO_4/Li в первых 5 циклах; $i_{\text{разр}} = 0.06$, $i_{\text{заряд}} = 0.05$ $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$. На вставке — то же для 21—35 циклов; E — напряжение, Q — емкость.

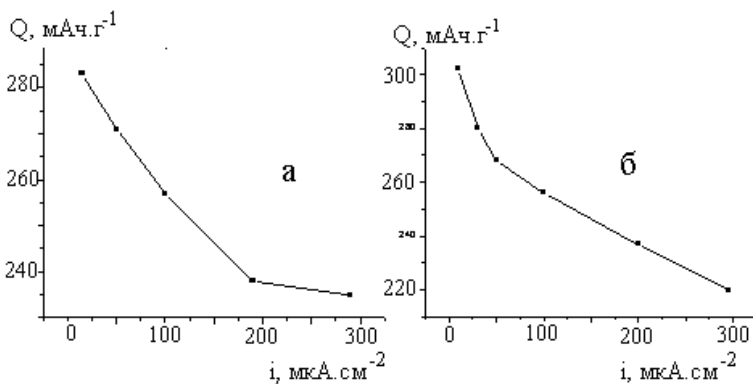


Рис. 4. Изменение разрядной емкости $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$ -электрода (Q) с изменением разрядной плотности тока ($i_{\text{разр}}$): а — модифицированный; б — немодифицированный электрод.

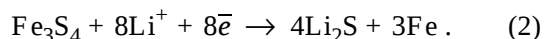
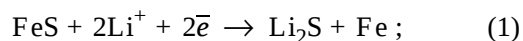
подложке при циклировании и способствует стабилизации разрядной емкости макетов. Падение разрядной емкости немодифицированного железо-сульфидного электрода составляет 0.50—0.75 %/цикл, модифицированного — 0.25 %/цикл на протяжении 60—80 циклов при плотности разрядного тока 0.06 $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$.

Зависимость разрядной емкости электролитических сульфидных материалов от скорости разряда электродов с тонкой пленкой твердого электролита (0.5 $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$) практически такая же, как без нее (рис. 4).

Электрохимические характеристики $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$. Разрядно-зарядные характеристики немодифицированного и модифицированного $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электродов в ряду напряжения 2.80—0.05 В имеют различия.

Разрядно-зарядные характеристики немодифицированного $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода представлены на рис. 5. Разрядная емкость в первом цикле может достигать 800 $\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и более и в последующих циклах теряется, составляя около 500 $\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на 35 цикле (рис. 5, а). Для электрода характерно наличие частных процессов в суммарной электрохимической катодной реакции вблизи 1.65—1.70, 1.40—1.45, 0.80—0.90 В и в анодной реакции — вблизи 1.00, 1.35, 1.80 В (рис. 5, б).

Электрохимическое взаимодействие сульфидных фаз с литием происходит в соответствии с реакциями (1), (2), и теоретическая удельная емкость для этих реакций составляет 610 и 725 $\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно:



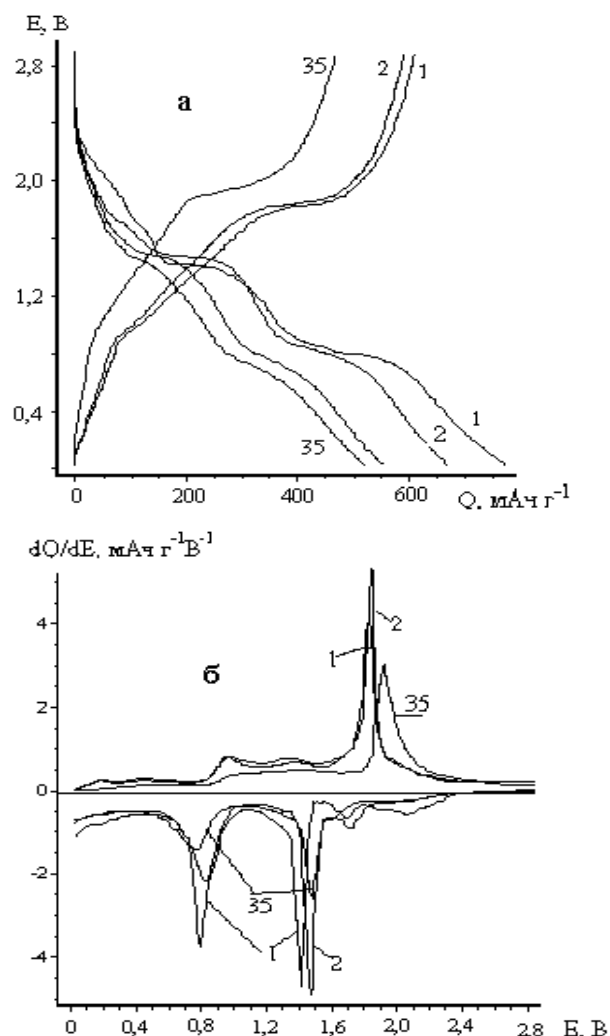


Рис. 5. Разрядно-зарядные характеристики немодифицированного $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода: *a* — изменение разрядной емкости в гальваностатическом процессе в 1, 2, 35 циклах; *б* — зависимость дифференциальной емкости dQ/dE от потенциала для 1, 2, 35 циклов. $i_{\text{разряд}}=0.0$, $i_{\text{заряд}}=0.03 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$.

Реакции (1), (2) осуществляются при потенциалах 1.40—1.45, 1.65—1.70 В в разрядном и 1.80 В — в зарядном процессах.

Катодные процессы, происходящие при потенциалах ниже 1.0 В, зависят от каталитической способности электродного материала к разложению электролита. Известно, что катодные процессы, протекающие в реакции сульфидов и оксидов переходных металлов с литием в алкилкарбонатных электролитах в области 0.90—0.01 В, связаны с электрохимическим взаимодействием этих сое-

динений с электролитом [6, 7]. В результате такого взаимодействия на поверхности электродного материала образуется полимерная пленка (SEI), способная к неоднократному электрохимическому преобразованию [6—8]. Исходя из интегральной интенсивности (катодной / анодной) реакций при потенциалах (0.90—0.2 / 0.2—1.4 В), установлено, что процесс формирования полимерной пленки в случае системы FeS , $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{ЭК}$, ДМК, LiClO_4 только частично обратим.

Разрядно-зарядные характеристики модифи-

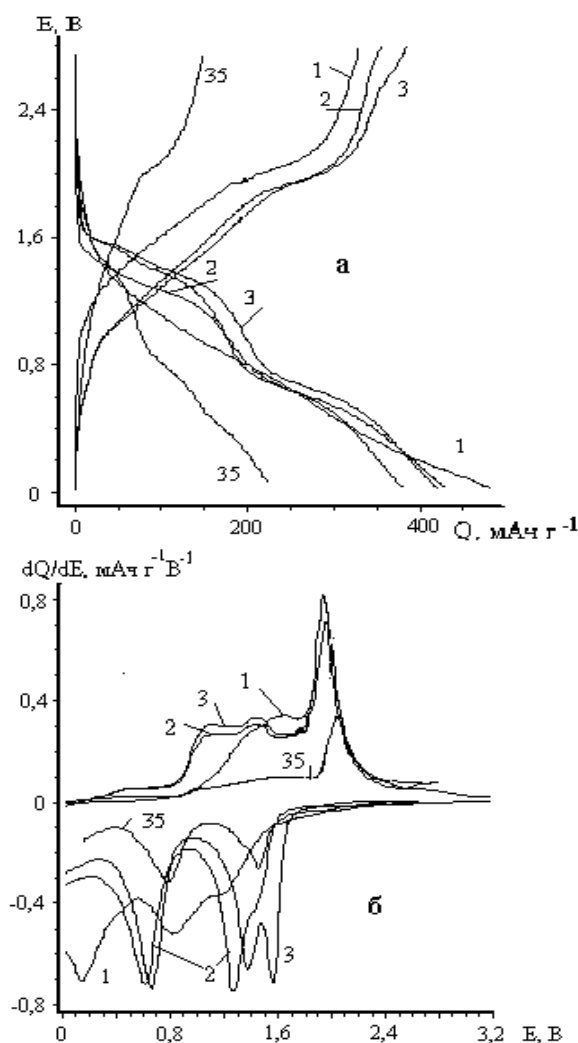


Рис. 6. Разрядно-зарядные характеристики модифицированного $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода: *a* — изменение разрядной емкости в гальваностатическом процессе в 1, 2, 3, 35 циклах; *б* — зависимость дифференциальной емкости dQ/dE от потенциала для 1, 2, 3, 35 циклов. $i_{\text{разряд}}=0.06$, $i_{\text{заряд}}=0.03 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$.

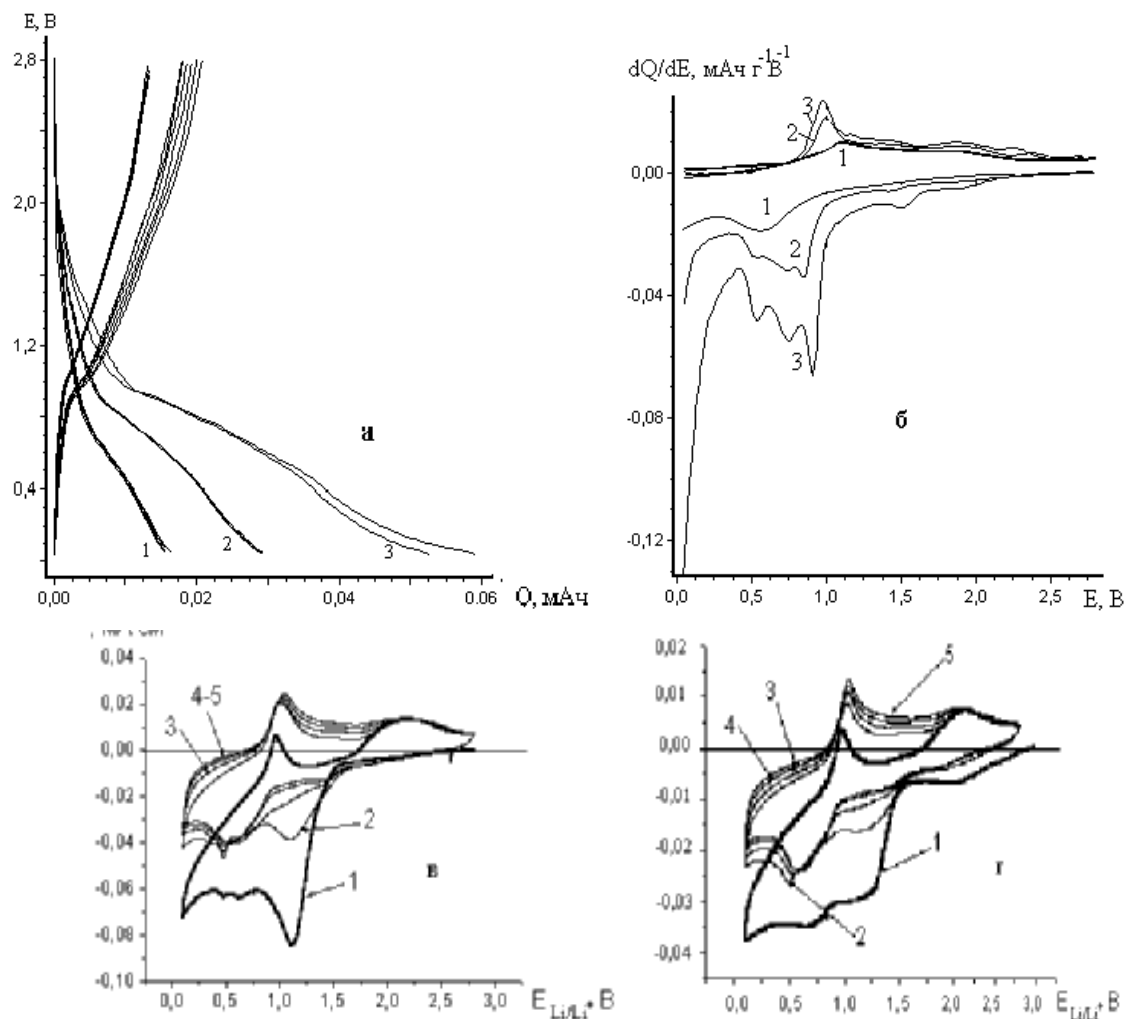


Рис. 7. Разрядно-зарядные характеристики SS-электрода: а — изменение разрядной емкости в гальваностатическом процессе. $i_{\text{заряда}} = 0.03$, $i_{\text{разряда}}$: 1 — 0.05; 2 — 0.01; 3 — 0.005 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (то же для рис. 7, б); б — изменение дифференциальной емкости dQ/dE в зависимости от потенциала; в, г — циклические вольтамперограммы (скорость развертки потенциала $0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$); а, б, в — модифицированный, г — немодифицированный электрод.

цированного $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода представлены на рис. 6. Его разрядная емкость в первом цикле и в 35 последующих ниже, чем немодифицированного $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода (рис. 6, а). В первом разрядном процессе модифицированного электрода отсутствуют характерные для немодифицированного железо-сульфидного электрода стадии при 1.65—1.70 и 1.40—1.45 В (рис. 6, б), и начало процесса восстановления соответствует 1.25—1.30 В. Все частные катодные процессы смещены в анодную область. В следующих 2–4 циклах происходит смещение их в обратном направлении к потенциалам, характерным для немодифицирован-

ного $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода. Такое поведение можно объяснить следующим образом. Низкая величина разрядного напряжения в первом цикле связана с падением напряжения в слое твердого электролита, проводимость которого ниже жидкого и составляет $\sim 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [5]. В дальнейшем циклировании проводимость твердого электролита повышается вследствие его электрохимической активности, проявляющейся при низких потенциалах. При циклировании на протяжении 35 циклов разрядная емкость $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода постепенно снижается, что в значительной степени определяется также электрохимической активностью тве-

рдого электролита в области низких потенциалов.

Электрохимическая активность твердого электролита в области 2.8—0.1 В была исследована на конструкционном материале стали 18Н12Х9Т с SS-электродом размером 10×10 мм. Результаты циклической вольтамперометрии модифицированного и немодифицированного SS-электродов, а также характеристики гальваностатического разрядно-зарядного процесса модифицированного SS-электрода в интервале 2.8—0.1 В представлены на рис. 7.

Они показывают, что на нержавеющей стали в жидком электролите и особенно в присутствии твердого электролита начинаются процессы восстановления при достижении потенциала 1.5 В. Они осуществляются с разной интенсивностью в интервале 1.2—0.1 В с определенной долей обратимости за счет анодных процессов вблизи 1.0 и 2.15 В. По данным рис. 7, в,г модификация SS-электрода способствует интенсификации процессов восстановления в интервале 1.2—0.1 В.

Установлено, что твердый стекловидный электролит состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiF}-\text{P}_2\text{O}_5$ (содержание $\text{Li}_2\text{O} \geq 40$ % мол.) электрохимически стабилен на поверхности электролитических сульфидов FeS, Fe_3S_4 , осажденных на алюминии, при взаимодействии их с литием в интервале напряжения 2.8—1.1 В в алкилкарбонатном электролите перхлората лития. Указанный твердый электролит можно рекомендовать как тонкослойное покрытие для стабилизации адгезии электролитических металло-сульфидных катодных материалов и повышения эффективности их циклирования в литиевых жидкофазных аккумуляторах. В отличие от этого при потенциалах ниже 1 В относительно Li/Li^+ твердый электролит участвует в электрохимическом необратимом процессе на FeS, Fe_3S_4 -электроде, а также на нержавеющей стали, являющейся конструкционным электродным материалом. Разрядные характеристики FeS, Fe_3S_4 -электрода ухудшаются вследствие электрохимической активности твердого электролита при низких потенциалах. Поэтому он не может быть полезным как покрытие металло-сульфидных соединений, используемых в качестве анодных материалов в литий-ионных системах.

РЕЗЮМЕ. Для підвищення ефективності циклування електролітичних сульфідів заліза в макеті літійового акумулятора з рідинним електролітом (етиленкарбонат, диметилкарбонат, 1 М LiClO_4) поверхню тонкошарового залізо-сульфідного електрода вкривали плівкою твердого склоподібного електроліту. Результати модифікації залежать від інтервалу зарядно-розрядної напруги макетів. Покриття твердим електролітом можна рекомендувати для підвищення адгезії електролітичних метало-сульфідних катодних матеріалів у літійових акумуляторах, що працюють в інтервалі напруги 2.8—1.1 В. При потенціалах нижче 1 В відносно Li/Li^+ твердий електроліт приймає участь в електрохімічному необоротному процесі на FeS, Fe_3S_4 та сталі 18Н12Х9Т і не може бути корисним при використанні FeS, Fe_3S_4 в якості анодних матеріалів літій-йонних батарей.

SUMMARY. For increasing the iron sulfide cycling efficiency in the model of lithium accumulator with a liquid electrolyte (ethylene carbonate, dimethyl carbonate, 1 M LiClO_4) the surface of thin layer iron sulfide electrode was coated with the film of solid glassy electrolyte. The modification results depend on the interval of discharge-charge voltage of the model. Thin layer coating with solid glassy electrolyte may be recommended for adhesion increase of the electrolytic Me-sulfide cathode materials in the lithium accumulators operating within the 2.8—1.1 V voltage range. At the potentials below 1 V relative to Li/Li^+ a solid electrolyte participates in the electrochemical irreversible process on FeS, Fe_3S_4 and 18Н12Х9Т steel and can not be useful in the anode materials of lithium-ion batteries.

1. Quatani L.El, Debryvure R., Siret C. et al. // J. Electrochem. Soc. -2009. -156, № 2. -P. A103—A113.
2. Yu-Chan Yen, Sung-Chieh Chao, Hung-Chun Wu, Nai-Lih Wu // Ibid. -2009. -156, № 2. -P. A95—A102.
3. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металло-оксидных и металло-сульфидных материалов для литиевых аккумуляторных систем. -Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ, 2008. -С. 260.
4. Шембель Е.М., Апостолова Р.Д., Нагирный В.М. и др. // Электрохимия. -2004. -40, № 7. -С. 843—851.
5. Тронь А.В., Носенко А.В., Шембель Е.М. // Там же. -2009. -45, № 5. -С. 562—568.
6. Gireaud G., Grugeon S., Laruelle S. et al. // J. Electrochem. Soc. -2005. -152, № 5. -P. A850—A857.
7. Novak P., Wursig A., Buqa H. et al. // Lithium Batteries Discussions. -Electrode materials. -Arcachon, France, 22—27 May 2005. -P. 178.
8. Apostolova R., Shembel E., Talyosef Y. et al. // Russian J. Electrochem. (Engl. Transl.). -2009. -45, № 3. -P. 311—319.

УДК 547.771 + 547.789.1

М.К. Братенко, А.М. Грозав, К.Г. Ташук, М.В. Вовк

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 3-[(4-ПІРАЗОЛІЛ)МЕТИЛ]-2-ФЕНІЛІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИНУ

Конденсацією 4-формілпіразолів з моноетаноламіном отримані відповідні азометини, відновлення яких з наступною взаємодією з фенілізотіоціанатом приводить до N-(2-гідроксиетил)-N-(4-піразолілметил)-N'-фенілтіосечовин, що при дії соляної кислоти циклізуються до похідних 3-[(4-піразоліл)метил]-2-феніліміно-1,3-тіазолідину.

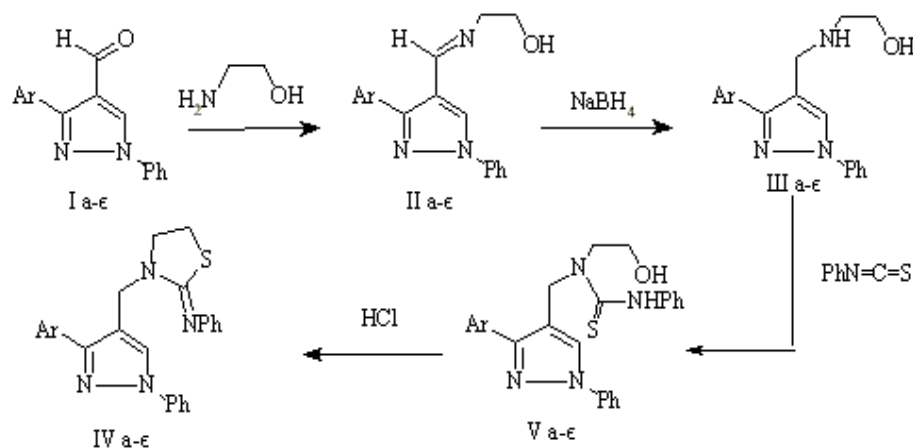
Наявність у структурі органічних сполук піразольного та тіазолідинового фрагментів часто є причиною їх вираженої біологічної дії. Зокрема, бактерицидні властивості характерні для 2-піразолілзаміщених 1,3-тіазолідин-4-онів [1] та азинів на основі 4-формілпіразолу і 1,3-тіазолідин-4-ону [2, 3]. В ряду останніх також виявлена протизапальна активність, яка наближається до відомого антибіотика ампіциліну [4]. У наведених типах сполук піразольний та 1,3-тіазолідиновий цикли зв'язані між собою безпосередньо або за допомогою азинового фрагмента, що є причиною їх відносної конформаційної стабільності. Разом з тим для прояву деяких видів активності важливою є гнучкість молекулярної структури і саме тому предметом нашого дослідження стали сполуки, в яких біоактивні фрагменти 4-заміщеного піразолу [5] та 3-заміщеного 2-імінотіазолідину [6–8] з'єднані метиленовим містком.

Нами розроблено препаративно зручний підхід до такого типу гетероциклічних ансамблів, який ґрунтується на низці відносно простих перетворень доступних 4-формілпіразолів (I а–є) [9]. Їх взаємодією з моноетаноламіном у киплячому толуолі отримані азометини (II а–є), відновлення яких борогідридом натрію в етанольному розчині приводить до (4-піразолілметил)аміноетанолів (III а–є) з виходами 74–87 % (табл. 1). Тіокарбомойлювання останніх фенілізотіоціанатом дає тіосечовини (IV а–є) (табл. 1), які в присутності соляної кислоти селективно (пор. [10]) циклізуються до 3-[(4-піразоліл)метил]-2-феніламіно-1,3-тіазолідинів (V а–є) з виходами 71–83 % (табл. 2).

Склад всіх проміжних та цільових продуктів доведений даними елементного аналізу, а структура — результатами вимірів ІЧ- та ЯМР¹H-спектрів. Зокрема, в ІЧ-спектрах сполук типу V екзоциклічна N-феніліміногрупа в положенні 2-тіазолідинового циклу характеризується смугами поглинання в області 1630–1635 см⁻¹.

У спектрах ЯМР¹H метиленові групи тіазолідинового циклу прописуються двома триплетами в діапазонах 3.04–3.36 та 3.41–3.92 м.ч. відповідно, а мостикова метиленова група — синглетом в інтервалі 4.56–5.38 м.ч.

З урахуванням того факту, що похідні 3-піридилметил-2-феніламінотіазолідину виявились ефективними гербіцидами [11, 12], нами досліджується гербіцидна дія їх структурних ана-



I–V: Ar = Ph (а), 2-ClC₆H₄ (б), 4-FC₆H₄ (в), 4-MeC₆H₄ (г), 4-EtC₆H₄ (д), 3-піридил (е), 2-тієніл (є).

© М.К. Братенко, А.М. Грозав, К.Г. Ташук, М.В. Вовк, 2009

Т а б л и ц я 1

2-[(3-Арил-1-феніл-1*H*-піразол-4-іл)метилен]аміноетаноли (II а-є), 2-[(3-арил-1-феніл-1*H*-піразол-4-іл)метил]аміноетаноли (III а-є) та N-(2-гідроксетил)-N-[(3-арил-1-феніл-1*H*-піразол-4-іл)метил]-N'-фенілтіосечовини (IV а-є)

Сполука	Вихід, %	$T_{\text{топл}}, ^\circ\text{C}$	Формула	Знайдено розраховано, %			Спектри ЯМР ^1H , δ , м.ч.*
				C	H	N	
II а	91	126–127	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$	$\frac{74.03}{74.20}$	$\frac{5.70}{5.88}$	$\frac{14.30}{14.42}$	3.58–3.68 м (4H, CH_2), 4.41 т (1H, OH), 6.27–7.43 м (6H _{Ar}), 7.66 д (2H _{Ar}), 7.89 (2H _{Ar}), 8.40 с (1H, H ⁵), 9.95 с (1H, CH=)
б	93	145–147	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$	$\frac{66.17}{66.36}$	$\frac{4.89}{4.95}$	$\frac{12.73}{12.19}$	3.52–3.59 м (4H, CH_2), 4.39 т (1H, OH), 7.32–7.51 м (7H _{Ar}), 7.92–7.97 м (3H, 2H _{Ar} +H ⁵), 9.30 с (1H, CH=O)
в	96	143–144	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FN}_3\text{O}$	$\frac{69.66}{69.89}$	$\frac{5.03}{5.21}$	$\frac{13.40}{13.58}$	3.59–3.68 м (4H, CH_2), 4.45 м (1H, OH), 7.25–7.55 м (5H _{Ar}), 7.81–7.96 м (4H _{Ar}), 8.31 с (1H, H ⁵), 8.86 с (1H, CH=)
г	90	111–112	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$	$\frac{74.51}{74.73}$	$\frac{6.13}{6.27}$	$\frac{13.58}{13.76}$	3.60–3.71 м (4H, CH_2), 4.46 т (1H, OH), 7.29–7.60 м (5H _{Ar}), 7.81 д (2H _{Ar}), 7.96 д (2H _{Ar}), 8.30 с (1H, H ⁵), 8.83 с (1H, CH=)
д	87	127–128	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$	$\frac{75.02}{75.21}$	$\frac{6.58}{6.63}$	$\frac{13.01}{13.16}$	1.29 т (3H, CH_3), 2.70 кв (2H, CH_2), 3.58–3.66 м (4H, CH_2), 4.45 т (1H, OH), 7.29–7.72 м (7H _{Ar}), 7.93 д (2H _{Ar}), 8.31 с (1H, H ⁵), 9.26 с (1H, CH=)
е	95	124–125	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$	$\frac{69.98}{69.85}$	$\frac{5.81}{5.52}$	$\frac{19.04}{19.17}$	3.61–3.67 м (4H, CH_2), 4.42 т (1H, OH), 7.34–7.60 м (4H _{Ar}), 7.97 д (2H _{Ar}), 8.21 д (1H _{Ar}), 8.34 с (1H _{Ar}), 8.64 д (1H _{Ar}), 8.98 с (1H, H ⁵), 9.10 с (1H, CH=)
є	89	93–94	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$	$\frac{64.43}{64.62}$	$\frac{4.95}{5.08}$	$\frac{14.27}{14.13}$	3.62–3.70 м (4H, CH_2), 4.48 т (1H, OH), 7.16 т (1H _{тієніл}), 7.35 т (1H _{тієніл}), 7.52–7.59 м (3H _{Ar}), 7.85 д (1H _{тієніл}), 7.95 д (2H _{Ar}), 7.48 с (1H, H ⁵), 8.89 с (1H, CH=)
III а	78	90–91	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$	$\frac{73.43}{73.69}$	$\frac{6.35}{6.53}$	$\frac{14.20}{14.32}$	2.74 т (2H, CH_2), 3.57 т (2H, CH_2), 3.81 с (2H, CH_2), 7.29–7.52 м (6H _{Ar}), 7.80–7.89 м (4H _{Ar}), 8.41 с (1H, H ⁵)
б	81	67–68	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}$	$\frac{65.74}{65.95}$	$\frac{5.64}{5.53}$	$\frac{12.90}{12.82}$	2.58 т (2H, CH_2), 3.44 т (2H, CH_2), 3.58 с (2H, CH_2), 7.29 т (1H _{Ar}), 7.39–7.52 м (6H _{Ar}), 7.84 д (2H _{Ar}), 8.44 с (1H, H ⁵)
в	87	97–98	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}$	$\frac{69.59}{69.44}$	$\frac{5.69}{5.83}$	$\frac{13.37}{13.50}$	2.72 т (2H, CH_2), 3.55 т (2H, CH_2), 3.78 с (2H, CH_2), 7.23–7.31 м (3H _{Ar}), 7.49 м (2H _{Ar}), 7.86 д (2H _{Ar}), 7.95 м (2H _{Ar}), 8.41 с (1H, H ⁵)
г	83	58–59	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$	$\frac{74.47}{74.24}$	$\frac{6.97}{6.89}$	$\frac{13.33}{13.67}$	2.40 с (3H, CH_3), 2.72 т (2H, CH_2), 3.55 т (2H, CH_2), 3.79 с (2H, CH_2), 7.26 м (3H _{Ar}), 7.48 м (2H _{Ar}), 7.75 д (2H _{Ar}), 7.86 д (2H _{Ar}), 8.40 с (1H, H ⁵)
д	80	89–90	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$	$\frac{74.49}{74.74}$	$\frac{7.08}{7.21}$	$\frac{12.90}{13.07}$	1.27 т (3H, CH_3), 2.68 кв (2H, CH_2), 2.73 т (2H, CH_2), 3.54 т (2H, CH_2), 3.79 с (2H, CH_2), 7.27 м (3H _{Ar}), 7.48 м (2H _{Ar}), 7.77 д (2H _{Ar}), 7.87 д (2H _{Ar}), 8.39 с (1H, H ⁵)

Продовження табл. 1

Сполука	Вихід, %	$T_{\text{топл}}, ^\circ\text{C}$	Формула	Знайдено розраховано, %			Спектри ЯМР ^1H , δ , м.ч.*
				C	H	N	
III е	74	87–88	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$	$\frac{69.19}{69.37}$	$\frac{5.81}{6.16}$	$\frac{18.93}{19.03}$	2.71 т (2H, CH_2), 3.53 т (2H, CH_2), 3.78 с (2H, CH_2), 7.29–7.59 м (4H _{Ar}), 7.86 д (2H _{Ar}), 8.27–8.55 м (3H _{Ar}), 9.07 с (1H, H ⁵)
е	76	69–71	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$	$\frac{64.03}{64.19}$	$\frac{5.89}{5.72}$	$\frac{13.90}{14.04}$	2.72 т (2H, CH_2), 3.54 т (2H, CH_2), 3.87 с (2H, CH_2), 7.11–7.63 м (6H _{Ar}), 7.83 д (2H _{Ar}), 8.39 с (1H, H ⁵)
IV а	81	121–122	$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{OS}$	$\frac{69.81}{70.07}$	$\frac{5.39}{5.64}$	$\frac{12.83}{13.07}$	3.63 т (2H, CH_2), 3.74 т (2H, CH_2), 5.22 с (2H, CH_2), 5.62 м (1H, OH), 7.08–7.53 м (11H _{Ar}), 7.72 д (2H _{Ar}), 7.86 д (2H _{Ar}), 8.32 с (1H ₁ , H ⁵), 9.80 с (1H, NH)
б	78	124–125	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{OS}$	$\frac{64.59}{64.85}$	$\frac{5.13}{5.01}$	$\frac{12.21}{12.10}$	3.51–3.59 м (4H, CH_2), 4.94 с (2H, CH_2), 5.69 м (1H, OH), 7.06–7.63 м (12H _{Ar}), 7.83 д (2H _{Ar}), 8.45 с (1H, H ⁵), 9.71 с (1H, NH)
в	83	137–138	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{FN}_4\text{OS}$	$\frac{67.01}{67.24}$	$\frac{5.07}{5.19}$	$\frac{12.40}{12.55}$	3.64 т (2H, CH_2), 3.74 т (2H, CH_2), 5.21 с (2H, CH_2), 5.65 м (1H, OH), 7.08–7.93 м (14H _{Ar}), 8.34 с (1H, H ⁵), 9.81 с (1H, NH)
г	84	126–127	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{OS}$	$\frac{70.33}{70.56}$	$\frac{5.84}{5.92}$	$\frac{12.47}{12.66}$	2.38 с (3H, CH_3), 3.63 т (2H, CH_2), 3.74 т (2H, CH_2), 5.21 с (2H, CH_2), 5.67 м (1H, OH), 7.08–7.53 м (10H _{Ar}), 7.59 д (2H _{Ar}), 7.85 д (2H _{Ar}), 8.46 с (1H, H ⁵), 9.82 с (1H, NH)
д	87	130–131	$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OS}$	$\frac{70.87}{71.02}$	$\frac{6.07}{6.18}$	$\frac{12.43}{12.27}$	1.28 т (3H, CH_3), 2.69 кв (2H, CH_2), 3.66 т (2H, CH_2), 3.77 кв (2H, CH_2), 5.19 с (2H, CH_2), 5.69 м (1H, OH), 6.89–7.50 м (10H _{Ar}), 7.67 д (2H _{Ar}), 7.90 д (2H _{Ar}), 8.33 с (1H, H ⁵), 9.82 с (1H, NH)
е	85	167–169	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{OS}$	$\frac{66.90}{67.11}$	$\frac{5.33}{5.40}$	$\frac{16.47}{16.30}$	3.68 т (2H, CH_2), 3.79 т (2H, CH_2), 5.27 с (2H, CH_2), 5.67 м (1H, OH), 7.31–7.54 м (9H _{Ar}), 7.92 д (2H _{Ar}), 8.12 д (1H _{Ar}), 8.41 с (1H _{Ar}), 8.60 д (1H _{Ar}), 8.95 с (1H, H ⁵), 9.82 с (1H, NH)
е	76	120–121	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{OS}_2$	$\frac{63.31}{63.57}$	$\frac{5.24}{5.10}$	$\frac{12.70}{12.89}$	3.70 т (2H, CH_2), 3.82 т (2H, CH_2), 5.26 с (2H, CH_2), 5.73 м (1H, OH), 6.91–7.51 м (11H _{Ar}), 7.86 д (2H _{Ar}), 8.32 с (1H, H ⁵), 9.90 с (1H, NH)

* Для сполук III а–е сигнали NH та OH протонів знаходяться в обміні з молекулами води, яка міститься в розчиннику.

логів — сполук V а–е. Отримані результати будуть предметом окремої публікації.

^1H -спектри записані на приладі UR-20 в табл. летках KBr. Спектри ЯМР ^1H отримані на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13 МГц) у розчинах $\text{DMSO}-d_6$, внутрішній стандарт — ТМС.

2-[(3-Арил-1-феніл-1H-піразол-4-іл)метил]-аміноетаноли (II а–е) (табл. 1). До розчину 0.02

моль 4-піразолкарбальдегіду (I а–е) в 20 мл толуолу додавали 1.25 г (0.0205 моль) етаноламіну, 3 краплі крижаної оцтової кислоти і кип'ятили впродовж 1 год. Відганяли розчинник до $\frac{1}{2}$ об'єму, реакційну суміш залишали на 12 год. Утворений осад відфільтровували, промивали гексаном, сушили на повітрі і кристалізували з етанолу.

2-[(3-Арил-1-феніл-1H-піразол-4-іл)метил]-

Т а б л и ц я 2

N-3-[(3-Арил-1-феніл-1H-піразол-4-іл)метил]-1,3-тіазолідин-2-іліденаніліни (V а-є)

Спо-лука	Вихід, %	T _{топл} , °C	Формула	Знайдено розраховано, %			ІЧ-спектр	Спектри ЯМР ¹ H, δ, м.ч.*
				C	H	N		
V а	74	108–109	C ₂₅ H ₂₂ N ₄ S	<u>72.91</u> 73.14	<u>5.31</u> 5.40	<u>13.43</u> 13.65	1630	3.37 т (2H, CH ₂), 3.92 т (2H, CH ₂), 5.36 с (2H, CH ₂), 7.29–7.54 м (11H _{Ar}), 7.76 д (2H _{Ar}), 7.94 д (2H _{Ar}), 8.78 с (1H, H ⁵)
б	77	122–123	C ₂₅ H ₂₁ ClN ₄ S	<u>67.63</u> 67.48	<u>4.92</u> 4.76	<u>12.31</u> 12.59	1630	3.04 т (2H, CH ₂), 3.41 т (2H, CH ₂), 4.56 с (2H, CH ₂), 6.74 д (2H _{Ar}), 6.99 т (1H _{Ar}), 7.21 т (1H _{Ar}), 7.31 т (2H _{Ar}), 7.42–7.57 м (6H _{Ar}), 7.87 д (2H _{Ar}), 8.54 с (1H, H ⁵)
в	83	135–136	C ₂₅ H ₂₁ FN ₄ S	<u>70.24</u> 70.07	<u>5.07</u> 4.94	<u>12.90</u> 13.07	1630	3.09 т (2H, CH ₂), 3.51 т (2H, CH ₂), 4.74 с (2H, CH ₂), 6.84–7.98 м (14H _{Ar}), 8.52 с (1H, H ⁵)
г	73	114–115	C ₂₆ H ₂₄ N ₄ S	<u>73.31</u> 73.35	<u>5.63</u> 5.70	<u>13.03</u> 13.20	1630	2.32 с (3H, CH ₃), 3.12 т (2H, CH ₂), 3.53 т (2H, CH ₂), 4.76 с (2H, CH ₂), 6.88 д (2H _{Ar}), 6.99 т (1H _{Ar}), 7.20–7.29 м (5H _{Ar}), 7.51 т (1H _{Ar})
д	79	220–223	C ₂₂ H ₂₇ ClN ₄ S	<u>68.02</u> 68.20	<u>5.45</u> 5.69	<u>11.55</u> 11.80	1635	1.26 т (3H, CH ₃), 2.71 кв (2H, CH ₂), 3.36 т (2H, CH ₂), 3.92 т (2H, CH ₂), 5.38 с (2H, CH ₂), 7.31–7.59 м (10H _{Ar}), 7.71 д (2H _{Ar}), 7.94 д (2H _{Ar}), 8.78 с (1H, H ⁵)
е	84	145–146	C ₂₄ H ₂₁ N ₅ S	<u>69.87</u> 70.05	<u>4.98</u> 5.14	<u>16.88</u> 17.02	1635	3.12 т (2H, CH ₂), 3.56 т (2H, CH ₂), 4.79 с, 6.88 д (2H _{Ar}), 6.99 т (1H _{Ar}), 7.26–7.55 м (4H _{Ar}), 7.92 д (2H _{Ar}), 8.19 д (2H _{Ar}), 8.57 д (1H _{Ar}), 8.62 с (1H _{Ar}), 9.02 с (1H, H ⁵)
є	71	162–163	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ S ₂	<u>66.49</u> 66.36	<u>5.47</u> 5.59	<u>12.77</u> 12.95	1630	3.14 т (2H, CH ₂), 3.55 т (2H, CH ₂), 4.77 с (2H, CH ₂), 6.87 д (2H _{Ar}), 6.96 т (2H _{Ar}), 7.01–7.58 м (8H _{Ar}), 7.87 д (2H _{Ar}), 8.52 с (1H, H ⁵)

* Сигнали NH та OH протонів знаходяться в обміні з молекулами води, яка міститься в розчиннику.

аміноетаноли (III а-є) (табл. 2). До розчину 0.01 моль іміну (II а-є) в 50 мл етанолу додавали 1 г борогідриду натрію, витримували при 40 °C впродовж 2 год, виливали в 100 мл холодної води і залишали при 5 °C на 12 год. Утворений осад відфільтровували, промивали водою, сушили на повітрі, кристалізували із суміші бензол : гексан, 3:1.

N-(2-Гідроксиетил)-N-[(3-арил-1-феніл-1H-піразол-4-іл)метил]-N'-фенілтіосечовини (IV а-є) (табл. 1). Суміш 0.005 моль аміну (III а-є) та 0.7 г (0.0052 моль) фенілізотиоціанату в 10 мл етанолу кип'ятили впродовж 2 год, розчинник випарювали на 1/2 об'єму і залишали при кімнатній температурі на 12 год. Утворений осад відфільтровували, сушили на повітрі і кристалізували з етанолу.

N-3-[(3-Арил-1-феніл-1H-піразол-4-іл)метил]-

1,3-тіазолідин-2-іліден-аніліни (V а-є) (табл. 2). Суспензію 0.001 моль тіосечовини (IV а-є) в 10 мл концентрованої соляної кислоти нагрівали впродовж 1 год. Реакційну суміш охолоджували, добавляли 50 мл холодної води, олієподібний продукт нейтралізували 10 %-м розчином гідроксиду натрію, утворений осад відфільтровували, сушили на повітрі і кристалізували з етанолу.

РЕЗЮМЕ. Конденсацией 4-формилпиразолов с моноэтаноламином получены соответствующие 4-(пиразолилметил)аминоэтанола, восстановление которых с последующим взаимодействием с фенилизотиоцианатом приводит к N-(2-гидроксиэтил)-N-(4-пиразолилметил)-N'-фенилтиомочевинам, при действии соляной кислоты циклизующимися в производные 3-[(4-пиразолил)метил]-2-фенилимино-1,3-тиазолидина.

SUMMARY. 4-(Pyrazolylmethyl)aminoethanols were synthesized by condensation of 4-formylpyrazoles with monoethanolamine. Title compounds were reduced and converted to the N-(2-hydroxyethyl)-N-(pyrazolylmethyl)-N'-phenylthioureas by action of phenylthioisocyanates. Heating the latter with hydrochloric acid is accompanied by cyclization to the 3-[(4-pyrazolyl)methyl]-2-phenylimino-1,3-thiazolidine derivatives.

1. Братенко М.К., Панімарчук О.І., Чорноус В.О. та ін. // Фарм. журн. -2007. - № 6. -С. 62—65.
2. Братенко М.К., Чорноус В.О., Волошин Н.П., Вовк М.В. // Фізiol. актив. речовини. -1999. -2, № 28. -С. 20—22.
3. Братенко М.К., Вовк М.В., Сидорчук І.Й. // Фарм. журн. -1999. -№ 1. -С. 68—71.
4. Fangholy A.A., Bekhit A.A., Park J.Y. // Arch. Pharm.

-2000. -333, № 2—3. -S. 53—57.

5. Вовк М.В., Братенко М.К., Чорноус В.О. 4-Функціонально заміщені піразоли. -Чернівці: Прут, 2008. -С. 203—220.
6. Bender P.E., Hill D.T., Offen P.H. et al. // J. Med. Chem. -1985. -28, № 5. -P. 1169—1177.
7. Caujolle R., Amarouch H., Payerd M. et al. // Eur. J. Med. Chem. -1989. -24. -P. 287—293.
8. Пат. ФРН 2741378. // Chem. Abstr. -1978. -89. 24290.
9. Братенко М.К., Чернюк І.Н., Вовк М.В. // Журн. орган. хімії. -1997. -33, вып. 9. -С. 1368—1370.
10. Мизрах Л.И., Полонская Л.Ю., Гвоздецкий А.И. и др. // Журн. общ. хімії. -1989. -59, вып. 5. -С. 1195—1196.
11. Li G., Quia X., Cui J. et al. // J. Fluor. Chem. -2006. -127. -P. 182—186.
12. Li G., Qian X., Yan S. et al. // Monatsh. Chem. -2008. -139. -P. 169—178.

Буковинський державний медичний університет, Чернівці
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 18.05.2009

УДК 66.095.1:543.632.545

Н.О. Риндич, О.С. Лявинець

АЦИЛЮВАННЯ ТРЕТ-БУТИЛГІДРОПЕРОКСИДУ БЕНЗОЇЛХЛОРИДОМ У СЕРЕДОВИЩАХ З ВИСОКОЮ ОСНОВНІСТЮ

Досліджено реакцію ацилювання трет-бутилгідропероксиду бензоїлхлоридом у надосновних середовищах. Вивчено вплив співвідношення та порядку додавання реагентів, природи лугу, розчинника на вихід пероксиестеру. Підбрані оптимальні умови для проведення реакції ацилювання. Запропоновано методику розділення реакційної суміші.

Органічні пероксиди знаходять широке застосування в багатьох галузях промисловості, що обумовлює постійну потребу в удосконаленні вже відомих та розробці нових процесів одержання пероксидних сполук.

Серед багатьох способів отримання органічних пероксидних сполук важливе місце займає процес ацилювання. Ацилювання гідропероксидів відноситься до реакцій нуклеофільного заміщення, тому доцільно було б використати для його проведення надосновні середовища.

Надосновні середовища є ефективними системами для здійснення різноманітних нуклеофільних реакцій. Їх використання у багатьох випадках дозволяє оптимізувати вже відомі хімічні реакції, а також здійснити ряд нових хімічних перет-

ворень [1—5]. У застосуванні до органічних пероксидів надосновні середовища можуть сприяти як їх розкладу, так і перебігу реакцій зі збереженням пероксидної групи (тобто синтезу пероксидних сполук інших класів). Реакції розкладу гідропероксидів та їх поведінки у таких системах досить докладно досліджені у роботах [6—13]. Вивчена кінетика, склад проміжних продуктів, запропоновано механізм процесу, виявлені умови їх максимальної стійкості.

У даній роботі ми застосували надосновні середовища для проведення реакції ацилювання трет-бутилгідропероксиду (ТБГП) бензоїлхлоридом, яка перебігає зі збереженням пероксидної групи. Дана реакція є одним із методів одержання пероксиестерів. Цей процес на практиці здійсню-

© Н.О. Риндич, О.С. Лявинець, 2009

ється у дві стадії. Перша — синтез натрієвих солей гідропероксидів, друга — власне їх ацилювання. Обидві стадії апаратурно розділені, досить тривалі у часі [14]. Незважаючи на це вихід пероксиестерів у залежності від їх будови не перевищує 56 % [15].

Реакції гідропероксидів у надосновних середовищах перебігають за йонно-ланцюговим механізмом через проміжне утворення пероксианіонів [12]. При наявності нуклеофільного субстрату утворений пероксианіон вступає в реакцію зі збереженням пероксидної групи. За його відсутності, при взаємодії з наступною молекулою гідропероксиду, зазнає розкладу з утворенням відповідного спирту та молекулярного кисню [8].

Реакцію ацилювання *трет*-бутилгідропероксиду досліджували у таких дипольних апротонних розчинниках (ДАР): триметилфосфат (ТМФ), гексаметилфосфортриамід (ГМФА), диметилформамід (ДМФА) і діоксан. Їх основні фізико-хімічні характеристики наведені в табл. 1.

В якості основи використано гідроксид натрію, гідроксид калію і *трет*-бутилат натрію, ацилюючого агента — бензоїлхлорид (BzCl).

Досліди проводили в термостатованих реакторах з магнітною мішалкою в інтервалі температур 290—298 К. Гідроксиди натрію і калію попередньо подрібнювали в ступці в атмосфері аргону. Розчинники для вилучення вологи сушили над СаО, переганяли у вакуумі і зберігали над молекулярними ситами (4 Å) [17]. У реактор вносили необхідну кількість основи, розчинник. Реакційну суміш термостатували при заданій температурі протягом 30 хв. Потім додавали визначену кількість гідропероксиду і знову термостатували впродовж 5—10 хв (для утворення лужної солі). Після цього вносили ацилюючий агент. Момент його додавання приймали за початок реакції. Контроль процесу здійснювали йодометричним методом, а також за допомогою газорідинної хроматографії. Розділення реакційних сумішей і виділення цільових продуктів при вивченні реакції ацилювання *трет*-бутилгідропероксиду бензоїлхлоридом у надосновних середовищах здійснювали наступним чином. Реакційну суміш після закінчення досліду розводили водою в об'ємному співвідношенні 1:1 і обробляли діетиловим ете-

Т а б л и ц я 1

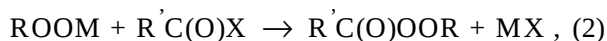
Фізико-хімічні характеристики використаних дипольних апротонних розчинників

Розчинник	DN (донорне число)	AN (акцептор- не число)	ε (діелект- рична про- никність)	Υ (поляри- зність)	P (поляри- зованість)
ГМФА	38.8	10.6	29.6	0.4751	0.3606
ДМФА	26.6	16.0	36.7	0.4798	0.3475
ТМФ	23.0	16.3	20.6	0.4645	0.3220
Діоксан	10.8	14.8	2.21	0.2232	0.3385

ром. В етерну витяжку переходять одержаний продукт, гідропероксид, що не прореагував, продукти побічних реакцій і частково розчинник. Оскільки ДАР і ТБГП добре розчинні у воді, а пероксиестер — ні, то подальша обробка етерної витяжки 5 %-м розчином гідрокарбонату натрію (для видалення карбонової кислоти) і водою дозволяє отримати індивідуальний кінцевий продукт. Далі синтезований пероксиестер за допомогою трифенілфосфіну відновлювали до відповідного естеру, який ідентифікували газохроматографічним методом.

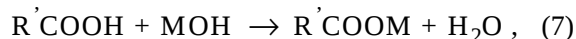
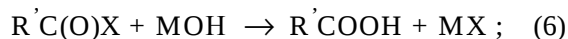
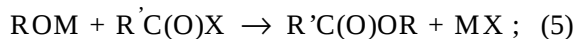
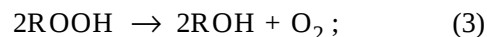
Основна увага була зосереджена на вивченні впливу співвідношення реагентів, природи розчинника, основи, ацилюючого агента.

Хімізм досліджуваного процесу описується такими рівняннями:

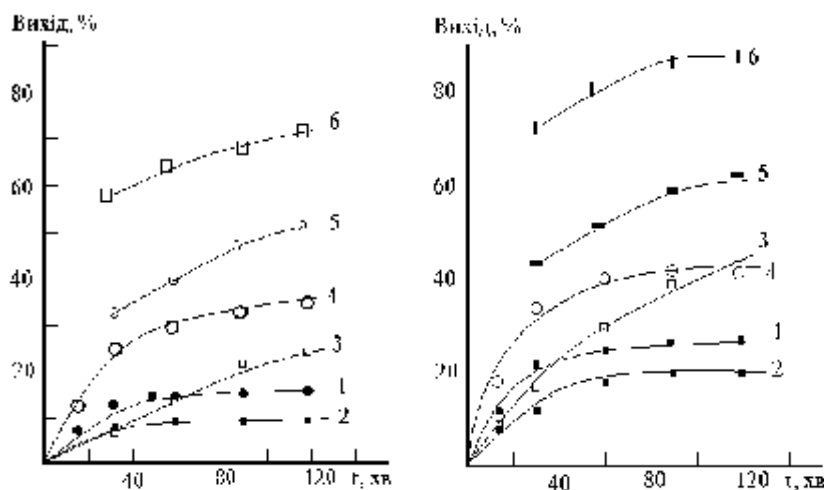


де $\text{M}=\text{K}, \text{Na}$; $\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{C}$; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X}=\text{Cl}$.

Оскільки можливе проходження таких побічних реакцій:



то були проведені попередні дослідження по вивченню реакції ацилювання *трет*-бутилового спирту бензоїлхлоридом, яка була обрана модельною, у надосновних середовищах складу ГМФА—NaOH і ДМФА—NaOH. Результати досліджень (рису-



Кінетика нагромадження трет-бутилбензоату в реакції ацилювання *трет*-бутилового спирту BzCl у системах ДМФА—NaOH (а) і ГМФА—NaOH (б). $\nu \cdot 10^2$ моль: 1 — 1.3 NaOH, 1.0 *t*-BuOH, 1.0 BzCl; 2 — 1.0 NaOH, 1.0 *t*-BuOH, 0.5 BzCl; 3 — 0.5 NaOH, 0.8 *t*-BuOH, 0.5 BzCl; 4 — 1.0 NaOH, 1.0 *t*-BuOH, 1.3 BzCl; 5 — 0.75 NaOH, 0.5 *t*-BuOH, 0.75 BzCl; 6 — 0.6 NaOH, 0.5 *t*-BuOH, 0.75 BzCl. $T = 298$ К.

нок) показали, що швидкість процесу і вихід естеру суттєво залежить від природи розчинника, співвідношення та способу додавання реагентів.

Кінетичні закономірності нагромадження естеру в обох розчинниках схожі. Відмінності носять тільки кількісний характер, за рахунок вищої основності ГМФА порівняно з ДМФА, оскільки досліджуваний процес відбувається переважно за йонним механізмом.

З рисунку також видно, що вихід естеру залежить від кількісного співвідношення реагентів (лугу, ацилюючого агенту, спирту) та від способу додавання ацилюючого агенту (відразу або дробне додавання). Найкращим розчинником із досліджених для одержання *трет*-бутилбензоату є ГМФА; найбільш оптимальним є співвідношення реагентів: 20 % надлишок лугу і 50 % надлишок BzCl по відношенню до *трет*-бутанолу, а також дробне додавання ацилюючого агенту.

Далі вивчено реакцію ацилювання *трет*-бутилгідропероксиду бензоїлхлоридом у надосновних середовищах. Найбільш докладно ці дослідження проведені в системі ДМФА—NaOH (табл. 2).

Як видно із табл. 2, зміна кількості тих чи інших компонентів у даній реакції в одних випадках практично не впливає на вихід пероксиестеру (№ 2, 4, 6), а в інших — дозволяє підвищити цей показник (№ 3 і 7). Найкращі результати одержані при використанні 25 %-го надлишку лугу і 50 %-го

надлишку BzCl по відношенню до ТБГП (№ 7). Підвищенню виходу пероксиестеру сприяє повільне прикапування розчину бензоїлхлориду в ДМФА до реакційної суміші, що обумовлено ефективнішим відведенням реакційного тепла і зниженням вкладу конкуруючої реакції лужного гідролізу BzCl.

Далі досліджено вплив природи розчинника на реакцію ацилювання ТБГП бензоїлхлоридом при різних співвідношеннях і порядку додавання реагентів. Результати подані в табл. 3, з якої видно, що надлишок гідропероксиду по відношенню до гідроксиду і ацилюючого агента (№ 1, 4, 7, 10), надлишок лугу і BzCl по відношенню до ТБГП (№ 2, 5, 8, 11), а також дробне додавання BzCl у більшості випадків приводить до

підвищення виходу пероксиестеру. Вихід *трет*-бутилпербензоату зростає в ряду розчинників: діоксан < ДМФА < ГМФА.

У цьому ж ряду зростає основність розчинників [16], яка характеризується їх донорним числом. Кореляція з іншими їх фізико-хімічними ха-

Т а б л и ц я 2

Вихід *трет*-бутилпербензоату в реакції ацилювання ТБГП бензоїлхлоридом у системі ДМФА—NaOH у залежності від співвідношення реагентів ($V(\text{розчинник}) = 15$ мл, $T = 289$ К, тривалість процесу — 2 год)

№ п/п	ν (ТБГП)	ν (NaOH)	ν (BzCl)	Вихід перестеру, %
	·10 ³ , моль			
1	4.0	3.0	3.0	40
2	4.0	3.0	4.3	37
3	4.0	4.5	4.3	47
4	4.0	4.5	3.0	40
5	5.7	3.0	3.0	45
6	5.7	4.5	3.0	35
7	4.0	5.0	6.0	53
8	4.0	5.0	6.0*	64

* Розчин бензоїлхлориду в ДМФА був прикапаний до реакційної суміші.

Т а б л и ц я 3

Вплив природи розчинника на вихід *трет*-бутилпербензоату в реакції ацилювання ТБГП бензоїлхлоридом у надосновних середовищах складу ДАР—NaOH ($T=292$ К, ν (ТБГП)= $4 \cdot 10^{-3}$ моль, тривалість процесу — 2 год)

№ п/п	Розчинник	ν (NaOH)	ν (BzCl)	Вихід перокси-естеру, %
		$\cdot 10^3$, моль		
1	Діоксан	3.0	3.0	27
2	Діоксан	5.0	6.0	35
3	Діоксан	5.0	6.0*	54
4	ТМФ	3.0	3.0	40
5	ТМФ	5.0	6.0	18
6	ТМФ	5.0	6.0*	13
7	ДМФА	3.0	3.0	40
8	ДМФА	5.0	6.0	53
9	ДМФА	5.0	6.0*	64
10	ГМФА	3.0	3.0	55
11	ГМФА	5.0	6.0	76
12	ГМФА	5.0	6.0*	83

* Розчин BzCl в ДАР був прикапаний до реакційної суміші.

рактеристиками відсутня. Отже, висока основність середовища сприяє перебігу нуклеофільної реакції ацилювання, за рахунок полегшення утворення лужної солі гідропероксиду (реакція (1)) та подальшої її взаємодії з бензоїлхлоридом (реакція (2)).

Під впливом надосновних середовищ може перебігати побічна реакція розкладу вихідного гідропероксиду, вклад якої залежить від реакційної здатності використаної основи. Тому проведена серія дослідів по вивченню кінетики розкладу (тобто стійкості) ТБГП у надосновних системах складу ДАР—основа. Встановлено, що у присутності NaOH і *t*-BuONa у таких розчинниках, як ГМФА, ДМФА і діоксан, ТБГП досить стійкий. Його витрата внаслідок розкладу за дві години дослідів не перевищує 5—8 %. При використанні ТМФ цей показник зростає до 13—15 % у системах за участю *t*-BuONa і до 35—37 % у системах за участю NaOH. У надосновних середовищах складу ДАР—KOH стійкість ТБГП значно знижується. У цьому випадку ступінь витрати активного кисню внаслідок розкладу гідропероксиду під впливом середовища зростає зі збільшенням його основності в

такому ряду: діоксан < ТМФ < ДМФА < ГМФА.

Одержані нами експериментальні дані добре узгоджуються з результатами по вивченню розкладу гідропероксиду кумолу в надосновних системах за участю KOH [8].

Вплив природи основи на досліджуваний процес залежить від природи розчинника (табл. 4). У діоксані, основність якого (або DN) серед усіх використаних розчинників найнижча, зміна природи основи мало впливає на вихід пероксиестеру. У ТМФ, основність якого значно вища, задовільний результат спостерігається тільки у присутності *t*-BuONa. При використанні мінеральних основ перебігає побічна реакція розкладу вихідного гідропероксиду, тому ефективність процесу ацилювання дуже низька. У ДМФА і ГМФА, основність яких ще вища, процес ацилювання ТБГП бензоїлхлоридом відбувається тільки у присутності гідроксиду натрію. У присутності KOH і *t*-BuONa *трет*-бутилпербензоат майже не утворюється. У системі за участю KOH це зумовлено розкладом вихідного гідропероксиду, а у системах за участю *t*-BuONa — частковим розкладом ТБГП, але основна причина — перебіг побічної реакції ацилювання *трет*-бутилату натрію з утворенням відповідного естеру. На це вказують значні кількості активного кисню у промивних водах після роз-

Т а б л и ц я 4

Вплив природи основи на вихід *трет*-бутилпербензоату в реакції ацилювання ТБГП бензоїлхлоридом у надосновних середовищах ($T=292$ К, ν (ТБГП)= $4 \cdot 10^{-3}$; ν (основа)= $5 \cdot 10^{-3}$, ν (BzCl)= $6 \cdot 10^{-3}$ моль)

Розчинник	Основа	Вихід перокси-естеру, %
Діоксан	NaOH	54
Діоксан	KOH	53
Діоксан	<i>t</i> -BuONa	60
ТМФ	NaOH	13
ТМФ	KOH	9
ТМФ	<i>t</i> -BuONa	51
ДМФА	NaOH	64
ДМФА	KOH	7
ДМФА	<i>t</i> -BuONa	5
ГМФА	NaOH	83
ГМФА	KOH	3
ГМФА	<i>t</i> -BuONa	5

ділення реакційної суміші, а також результати хроматографічного аналізу.

З даних табл. 4 можна зробити деякі практичні висновки. Найзручнішою й ефективною основою для проведення реакції ацилювання ГП у надосновних середовищах є гідроксид натрію. Застосування активніших основ можливе при використанні розчинників з низькою основністю (наприклад, діоксану). Використання активних основ і високодонорних розчинників для здійснення реакцій гідропероксидів із збереженням пероксидної групи недоцільно, оскільки конкуруюча реакція їх розкладу перебігає значно швидше.

Таким чином, надосновні середовища показали свою високу ефективність у реакції ацилювання *трет*-бутилгідропероксиду бензоїлхлоридом. Їх використання дозволило суттєво підвищити вихід пероксиестеру в порівнянні з відомими літературними даними, а також значно спростити цей процес, сумістивши дві основні його стадії в одному реакторі.

РЕЗЮМЕ. Застосування надосновних середовищ дозволило вдосконалити метод одержання пероксиестерів шляхом ацилювання *трет*-бутилгідропероксиду бензоїлхлоридом. Дві стадії процесу суміщені в одному реакторі, швидкість процесу значно збільшилась і виходи пероксиестерів перевищують 80 %. Запропоновано методику розділення реакційної суміші.

SUMMARY. The use of extra basic medium permits to improve the method of obtaining of peroxide of esters by acylation of *tret*-butyl hydroperoxide by benzoyl chloride. Both stages of the process proceed in one reactor,

the rate of the process significantly increases and the yield of peroxyesters is rather high up to 80 %. The methods of reaction mixture separation is proposed.

1. Трофимов Б.А. // Успехи химии. -1981. -4, № 2. -С. 248—272.
2. Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. -1986. -22, № 9. -С. 1991—2006.
3. Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-Винилпирролы. -Новосибирск: Наука, 1984.
4. Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. -М.: Наука, 1983.
5. Трофимов Б.А., Амосова С.В. Дивинилсульфид и его производные. -Новосибирск: Наука, 1984.
6. Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Червинский К.А. // Журн. физ. химии. -1993. -67, № 7. -С. 1364—1368.
7. Чобан А.Ф., Лявинец О.С. // Укр. хім. журн. -1997. -63, № 2. -С. 117—122.
8. Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Слипченко Е.К., Червинский К.А. // Нефтехимия. -1993. -33, № 5. -С. 445—450.
9. Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Червинский К.А. // Там же. -1995. -35, № 5. -С. 448—454.
10. Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Червинский К.А. // Журн. общ. химии. -1998. -68, № 7. -С. 1169—1173.
11. Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Червинский К.А. // Журн. физ. химии. -1995. -69, № 5. -С. 802—806.
12. Лявинец А.С. // Там же. -2000. -74, № 7. -С. 1198—1202.
13. Лявинец О.С., Абрам'юк І.С., Червінський К.О. // Укр. хім. журн. -1994. -60, № 8. -С. 587—588.
14. Рахимов А.И. Химия и технология органических соединений. -М.: Химия, 1979.
15. Пучин В.А., Осецкая В.А., Юрженко Т.И., Мамчур Л.П. // Журн. орган. химии. -1967. -3, № 7. -С. 1168—1170.
16. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. -М.: Мир, 1971.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.