

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 10

Том 74
октябрь
2008

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ОРИСИК С.І. Дослідження будови координаційних сполук Ru (III), Rh (III) та Pd (II) з амбідентними O-,N-,S-вмісними лігандами методом рентгенофотоелектронної спектроскопії 67
- БРИЧКА С.Я., ПАЛЯНИЦЯ Б.Б., КУЛИК Т.В., БРИЧКА А.В., КОВАЛЬСЬКА Є.О. Термічна деструкція функціональних груп модифікованих вуглецевих нанотрубок 77
- МАТУШКО І.П., ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., МАКСИМОВИЧ Н.П., НІКІТИНА Н.В., ІЩЕНКО В.Б., СИЛЕНКО П.М., РУЧКО В.П., СКОЛЯР Г.І. Чутливість до монооксиду вуглецю промотованих 3d-металами сенсорних матеріалів на основі SnO₂ 82

Аналітична хімія

- ТРОХИМЕНКО О.М. Сорбція відновленого молібдофосфату пінополіуретанами на основі етерів і естерів та їх сополімерів 87
- КОРМОШ Ж.О., ГУНЬКА І.П., БАЗЕЛЬ Я.Р. Сенсор для визначення диклофенаку 91

Органічна хімія

- ВОДЗІНСЬКИЙ С.В., ГАНЕВИЧ В.М., КИРИЧЕНКО Г.М., ІШКОВ Ю.В. Синтез 2-ацетил-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину 96
- ДЯЧЕНКО В.Д. Кросс-рециклізація 2,6-діаміно-4-арил-4*H*-піопіран-3,5-дикарбонітрилів у синтезі функціонально заміщених тазолів 100
- ДУДКО А.В., БОНЬ В.В., КОЗАЧКОВА О.М., ЦАРИК Н.В., ПЕХНЬО В.І. Синтез та структура 1-аміно-етиліден-1,1-дифосфонові кислоти 104

Хімія високомолекулярних сполук

- МЕНЖЕРЕС Г.Я., ЧОРНА В.М., ТОДОСІЙЧУК Т.Т., КОНОВАЛЮК В.Д. Використання методу ІЧ-спектроскопії для вивчення адсорбції з розчинів сумішей полімерів 109
- СУБЕРЛЯК О.В., ГРИЦЕНКО О.М., ГІЩАК Х.Я. Перспективи одержання високогідрофільних наповнених полімерів із специфічними властивостями 117

Інформація. Хроніка

- СЬОГОДЕННЯ НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ В УКРАЇНІ (по матеріалам XVII Української конференції з неорганічної хімії) 122
- М.О. ЛОЗИНСЬКОМУ — 75 років 126

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ОРЫСЫК С.И. Исследование строения координационных соединений Ru (III), Rh (III) и Pd (II) с амбидентными O-,N-,S-содержащими лигандами методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии	67
БРИЧКА С.Я., ПАЛЯНИЦА Б.Б., КУЛИК Т.В., БРИЧКА А.В., КОВАЛЬСКАЯ Е.А. Термическая деструкция функциональных групп модифицированных углеродных нанотрубок	77
МАТУШКО И.П., ЯЦИМИРСКИЙ В.К., МАКСИМОВИЧ Н.П., НИКИТИНА Н.В., ИЩЕНКО В.Б., СИЛЕНКО П.М., РУЧКО В.П., СКОЛЯР Г.И. Чувствительность к монооксиду углерода промотированных 3d-металлами сенсорных материалов на основе SnO ₂	82

Аналитическая химия

ТРОХИМЕНКО О.М. Сорбция восстановленного молибдофосфата пенополиуретанами на основе простых и сложных эфиров и их сополимеров	87
КОРМОШ Ж.О., ГУНЬКА И.П., БАЗЕЛЬ Я.Р. Сенсор для определения диклофенака	91

Органическая химия

ВОДЗИНСКИЙ С.В., ГАНЕВИЧ В.Н., КИРИЧЕНКО А.М., ИШКОВ Ю.В. Синтез 2-ацетил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина	96
ДЯЧЕНКО В.Д. Кросс-рециклизация 2,6-диамино-4-арил-4H-тиопиран-3,5-дикарбонитрилов в синтезе функционально замещенных тиазолов	100
ДУДКО А.В., БОНЬ В.В., КОЗАЧКОВА А.Н., ЦАРИК Н.В., ПЕХНЬО В.И. Синтез и структура 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой кислоты	104

Химия высокомолекулярных соединений

МЕНЖЕРЕС Г.Я., ЧОРНАЯ В.Н., ТОДОСИЙЧУК Т.Т., КОНОВАЛЮК В.Д. Применение метода ИК-спектроскопии для изучения адсорбции из растворов смесей полимеров	109
СУБЕРЛЯК О.В., ГРИЦЕНКО А.Н., ГИЩАК Х.Я. Перспективы получения высокогидрофильных наполненных полимеров со специфическими свойствами	117

Информация. Хроника

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В УКРАИНЕ СЕГОДНЯ (по материалам XVII Украинской конференции по неорганической химии)	122
М.О. ЛОЗИНСКОМУ — 75 лет	126

Contents № 10

Inorganic and Physical Chemistry

ORYSYK S.I. The study of the structure of Ru (III), Rh (III) and Pd (II) coordination compounds with ambidentate O-,N-,S-containing ligands by X-ray photoelectron spectroscopy	67
BRICHKA S.Ya., PALYANITSA B.B., KULIK T.V., BRICHKA A.V., KOVALSKAYA Ye.A. Thermal destruction of functional groups of modified carbon nanotubes	77
MATUSHKO I.P., YATSIMIRSKY V.K., MAKSYMIVYCH N.P., NIKITINA N.V., ISCHENKO V.B., SILENKO P.N., SKOLYAR G.I. Sensitivity to carbon monoxide of SnO ₂ -based sensor materials promoted with 3d-metals	82

Analytical Chemistry

TROKHYMENKO O.M. Sorption of reduced molybdophosphate on polyurethane foam on basis of ethers, esters and its copolymer	87
KORMOSH Zh.O., GUNKA I.P., BAZEL Ya.R. Sensor for the determination of diclofenac	91

Organic Chemistry

VODZINSKII S.V., GANEVICH V.N., KIRICHENKO A.M., ISHKOV Yu.V. Synthesis of the 2-acetyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrine	96
DYACHENKO V.D. Cross-recyclization of 4-aryl-2,6-diamino-4 <i>H</i> -thiopyran-3,5-dicarbonitriles in the synthesis of functionally substituted thiazoles	100
DUDKO A.V., BON' V.V., KOZACHKOVA A.N., TSARYK N.V., PEKHNYO V.I. Synthesis and structure of 1-aminoethylidenediphosphonic acid	104

Chemistry of High-Molecular Compounds

MENZHERES G.Ya., CHORNAYA V.N., TODOSIYCHUK T.T., KONOVALJUK V.D. Using of IR-spectroscopy for studying of adsorption from solutions of polymer mixtures	109
SUBERLIJAK O.V., GRITSENKO O.N., GISHCHAK X.Ya. The perspectives of high hydrophilic filled polymers with specific characteristics formation	117

Information. News Items

INORGANIC CHEMISTRY IN UKRAINE TODAY (based on the materials of the XVIIth Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry)	122
M.O.LOZINSKII is 75 years of age	126

УДК 54-386:546.96+546.97+546.98

С.І. Орисик

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Ru(III), Rh(III) ТА Pd(II) З АМБІДЕНТНИМИ O-, N-, S-ВМІСНИМИ ЛІГАНДАМИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФОТОЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії встановлено ступінь окиснення металу, таутомерні форми координованих лігандів, склад сформованих координаційних вузлів та положення йонів хлору в комплексах Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з гідрозонами карбонових кислот, саліцилальдімінами та похідними карботіоаміду.

Синтезу та дослідженню координаційних сполук металів з O-, N-, S-вмісними органічними лігандами присвячено багато робіт, що зумовлено різними особливостями їх природи (йонні, молекулярні), будовою (моно-, бі-, гетероядерні, кластерні, місткові) та перспективою застосування.

Одним із наукових напрямів, що розвивається в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, є синтез, дослідження будови та фізико-хімічних властивостей сполук металів платинової групи з амбідентними O-, N-, S-вмісними органічними лігандами, такими як гідрозони карбонових кислот, саліцилальдіміни, похідні карботіоаміду (табл. 1) [1—11].

Слід відмітити, що платинові метали (ПМ) є досить складними об'єктами досліджень, оскільки відрізняються електронною будовою, координаційною здатністю та спорідненістю до донорних атомів.

Суттєве ускладнення при вивченні будови нових сполук вносять і лігандні системи. В залежності від рН середовища $HL^{(I)}$ та $HnL^{(III)}$ можуть перебувати в тійній чи тіольній таутомерній формі, а для H_4L можливий одночасно кето-енольний та тіон-тіольний вид таутомерії (табл. 1). Наявність рухливого атома водню біля карбонільної групи забезпечує можливість цілеспрямованого синтезу стійких різнотипних комплексів з прогнозованими властивостями, що є складовою частиною основних питань сучасної координаційної хімії платинових металів. Окрім того, приведені в табл. 1 лігандні системи відносяться до полідентатних, оскільки до їх складу входять два, три і більше донорних центри, здатність яких до комплексоутворення залежить як від гео-

метричного їх розміщення в молекулі, так і від рН середовища синтезу, природи металу-комплексотворювача та форми його знаходження в розчині, що приводить до конкуренції при формуванні ближнього координаційного оточення центрального йона металу.

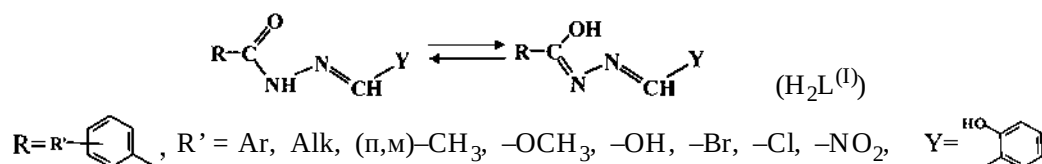
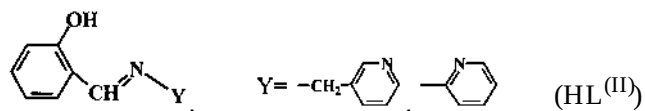
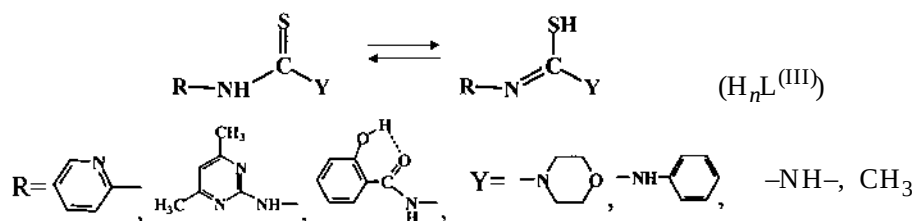
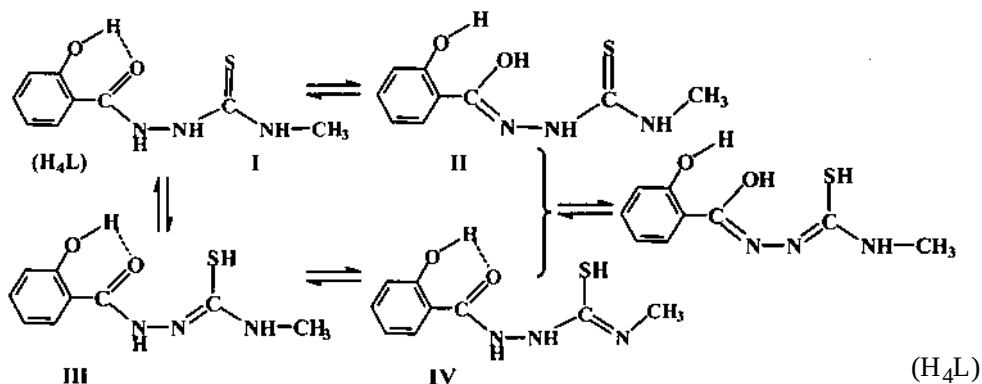
Таким чином, при тонкому регулюванні умов синтезу можна одержати цілий ряд нових координаційних сполук, дослідження будови яких потребує використання широкого спектру взаємодоповнюючих фізико-хімічних методів дослідження.

Одним з достовірно інформативних методів встановлення ступеня окиснення металу та способу координації лігандів у комплексах є рентгенофотоелектронна спектроскопія (РФС), що дає змогу дослідити хімічний зв'язок у сполуках, валентні та внутрішні електронні рівні атомів, а також з'ясувати рівноцінність, гомо- чи гетерогенне їх оточення в координаційному вузлі [12—19]. Положення спектральної лінії досліджуваного елемента дає змогу розрізнити не тільки його валентний стан, але і характер його координації. Інтенсивність кожного максимуму пропорційна кількості таких груп елементів у сполуці.

У даній роботі показано можливість використання методу РФС для вивчення будови комплексних сполук Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з O-, N-, S-вмісними гідрозонами карбонових кислот, саліцилальдімінами, похідними карботіоаміду. Інтерпретація наведених експериментальних даних проводилась після дослідження комплексів методами елементного хімічного аналізу, ЕСП, ІЧ, ЯМР H^1 , C^{13} та РСА [1—11]. Метою ж цієї роботи було показати, як методом РФС можна одержати важливі дані про будову координаційних сполук.

Т а б л и ц я 1

Лігандні системи комплексних сполук Ru (III), Rh (III) та Pd (II)

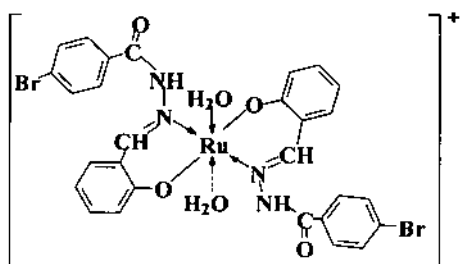
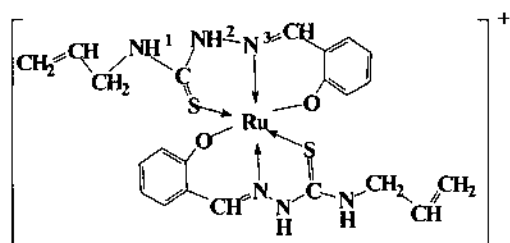
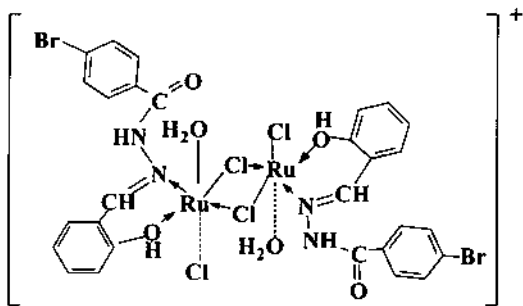
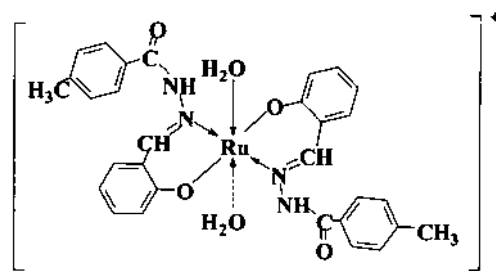
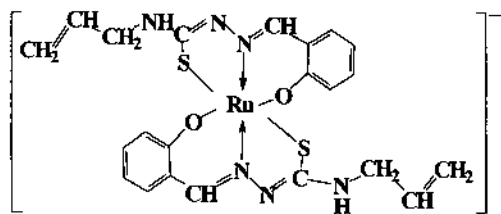
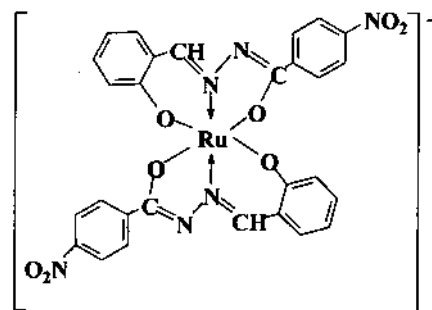
Гідразони
карбонових
кислотСаліцил-
альдіміниПохідні
карботіоамідуТаутомерні
форми
карботіоаміду
 H_4L 

Рентгенівські фотоелектронні спектри записані на електронному спектрометрі ЭС-2402 з енергоаналізатором PNOIBOS-100_SPECS ($E_{MgK\alpha} = 1253.6$ eV, $P=200$ W, робочий вакуум складав $2 \cdot 10^{-7}$ Pa). Спектрометр обладнаний йонною гарматою IQE-11/35 і гарматою повільних електронів FG-15/40 для компенсації ефектів зарядження поверхні. Калібрування спектрів здійснювалось по $C1s$ -лінії ($E_{3B}=285.0$ eV). Спектри Rh3d і Pd3d рівнів було розкладено на пари компонентів з параметрами $Id_{3/2}/Id_{5/2}=0.66$, $\Delta E_{3B}(3d_{3/2}-3d_{5/2})=4.6$ і 5.3 eV відповідно. ПШПВ складала 1.2 і 1.0 eV. Для $S2p$ -рівня $Ip_{1/2}/Ip_{3/2}=0.5$, ПШПВ= 1.2 eV, $\Delta E_p(2p_{1/2}-2p_{3/2})=1.0$ eV. Спектри N1s-рівня розкладені на компоненти з ПШПВ= 1.3 eV. Розклад проводився методом Гауса-Ньютона. Площа ком-

понент визначалася після віднімання фону за методом Ширлі [20]. Зразки готували у вигляді тонких плівок на алюмінієвій підложці (10×10 мм) шляхом випаровування ацетонової суспензії.

Аналіз літературних даних свідчить, що інформація щодо РФС-спектроскопії сполук рутенію досить обмежена, в той час як для інших сполук платинових металів приведено ряд експериментальних даних та встановлено певні закономірності [12–19, 21]. Одним із завдань, що можна вирішити при дослідженні комплексів РФС, є встановлення формального ступеня окиснення металу.

Відомо, що із збільшенням позитивного ступеня окиснення елементу спостерігається загальна тенденція до зростання енергії зв'язку електронів внутрішніх рівнів [12–14]. Однак на величину

[Ru(HL)₂(H₂O)₂](Cl·H₂O) (III)[Ru₂(H₂L)₂Cl₄(H₂O)₂](Cl₂·H₂O) (V)[Ru(HL)₂(H₂O)₂](Cl·H₂O) (IV)K₂[RuL₂](H₂O) (VI)

E_{3v} значною мірою впливає і ближнє оточення (ліганди) центрального елемента, при чому ліганди-акцептори (F, NO₂, C₂H₂) відтягують електронну густину від центрального атома (М), що приводить до збільшення E_{3v} (M3d_{5/2}). Для Ru(III) E_{3v} M3d_{5/2} знаходиться в межах 281–283 eV [15], для Rh(III) — 310–312 eV, для Pd(II) — 337–339 eV [12–14]. Виходячи із зазначеного та одержаних нами експериментальних даних, можна стверджувати, що в сполуках I–VI (табл. 2) рутеній, для якого найбільш характерне явище відновлення та окиснення, перебуває у формальному ступені окиснення +3 (табл. 3).

Відомо, що в деяких випадках взаємодія солей Rh(III) з органічними системами може супроводжуватися відновленням центрального йона до двовалентного стану [16]. Однак положення максимумів Rh3d_{5/2}-ліній у РФС комплексів VII (E_{3v}

Rh3d_{5/2}=311.9 eV) та IX, X (E_{3v} Rh3d_{5/2}=311.4, 311.1 eV) (табл. 4, 5) дозволяє стверджувати про тривалентний стан центрального атома. Не відбулось відновлення родію і в умовах синтезу комплексів XIII, XIV, оскільки значення E_{3v} Rh3d_{5/2} виділених комплексів складає 310.6 і 310.3 eV, що відповідає його тривалентному стану. Різниця (ΔE_{3v} Rh3d_{5/2}=0.3 eV) в значеннях для комплексів XIII та XIV обумовлена різним донорним оточенням центрального йона в координаційному вузлі.

Кожна сполука в залежності від природи ліганду та способу його координації до металу має свої особливості. Згідно з експериментальними даними (табл. 3), значення енергії зв'язку максимуму Ru3d_{5/2}-ліній у досліджуваних координаційних сполуках коливається в межах 281.3–282.65 eV. Збільшення E_{3v} Ru3d_{5/2} до 282.65 eV ($\Delta E_{Ru3d_{5/2}}$ =1.2 eV) обумовлене зміною природи та способу

Т а б л и ц я 3

Значення енергії зв'язку (eV) $Ru3d_{5/2}$, $N1s$, $Cl2p$ та $S2p$ у координаційних сполуках $Ru(III)$ з ГСА*

Сполука	$E_{3B} Ru3d_{5/2}$		$E_{3B} N1s$		$E_{3B} Cl2p$		$E_{3B} S2p$
	а	б	а	б	а	б	а
I	281.3 (1369.4)	280.4 (220.28) 281.15 (1090.75) 282.2 (583.17)	400.0 (1884.9)	399.1 (823.31) 399.9 (1067.68) 400.7 (685.76)	197.9 (208.7)	—	162.8 (950.2)
II	281.5 (549.21)	280.45 (41.49) 281.25 (360.51) 282.3 (231.34)	400.2 (653.31)	399.0 (179.44) 399.8 (364.87) 400.4 (355.50)	—	—	162.35 (950.1)
III	282.35 (2074.41)	281.65 (453.25) 282.20 (1364.57) 283.0 (839.11)	400.1 (976.0)	399.0 (678.93) 400.4 (702.46)	197.8 (210.0)	—	—
IV	282.65 (1431.3)	281.65 (105.20) 282.35 (795.87) 282.85 (708.08)	400.7 (1337.52)	399.35 (368.25) 400.8 (1069.68)	198.0 (225.3)	—	—
V	282.4 (1490.27)	280.5 (107.45) 281.15 (882.87) 281.65 (985.3) 283.0 (524.27)	401.0 (1032.60)	399.9 (549.05) 401.1 (789.50)	197.8 (209.2) 199.3 (147.85)	197.5 (157.92) 198.2 (63.72) 199.3 (37.85) 199.6 (84.26)	—
VI	282.45 (2564.82)	281.65 (207.75) 282.15 (1790.75) 282.85 (1266.25)	399.4 (1160.7) 400.3 (1190.61) 405.9 (1002.55)	399.1 (887.83) 400.5 (849.72) 406.0 (795.23)	—	—	—

* а — Максимуми основних ліній $E_{3B} Ru3d_{5/2}$, $N1s$, $Cl2p$ та $S2p$; б — окремих компонент; в дужках наведено інтегральні інтенсивності в імп/с.

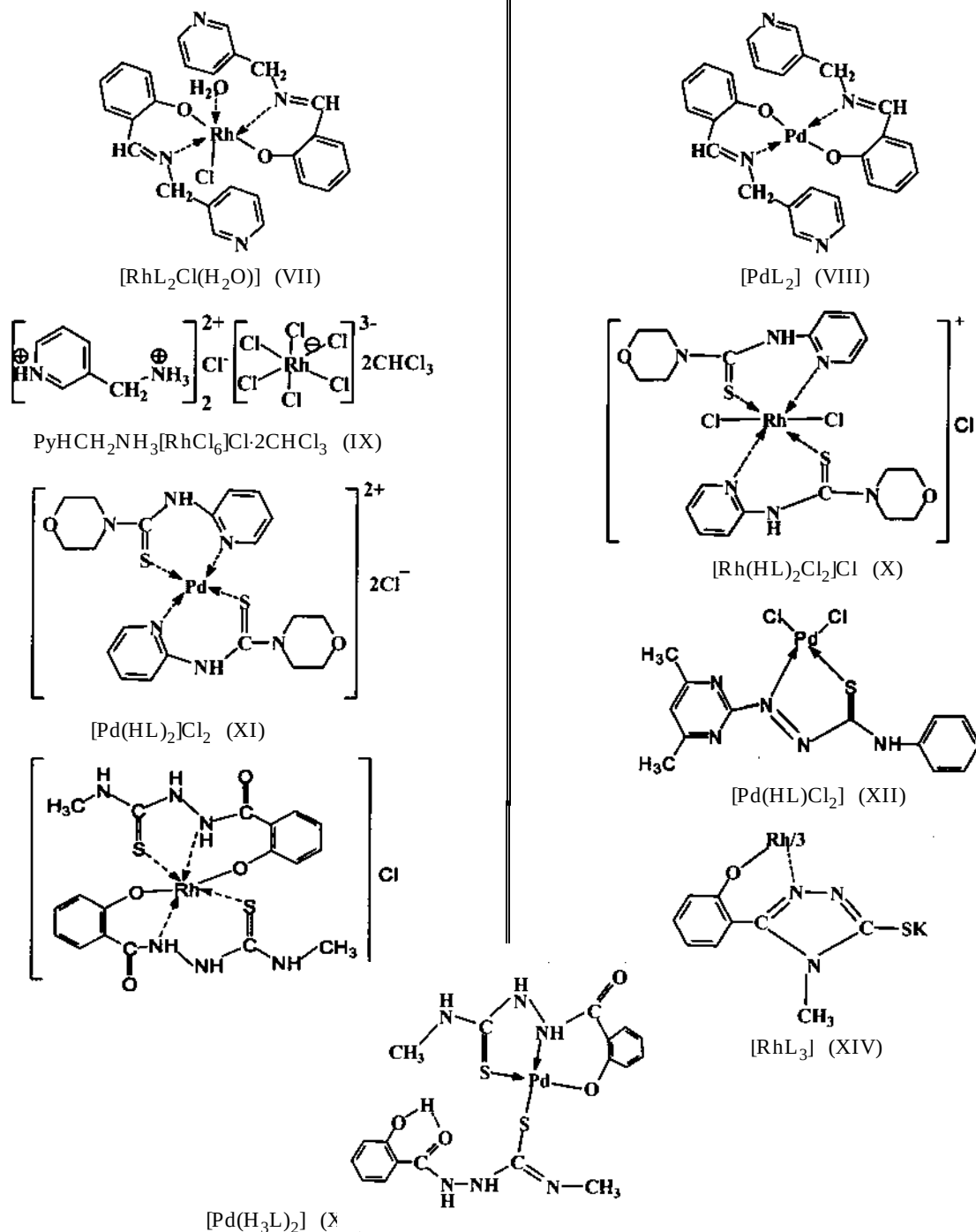
координації ліганду. При координації до рутенію сірковмісного гідразону — саліциліденгідразону алілтіосемікарбазону (СГАТСК) (сполуки I, II) величина $E_{3B} Ru3d_{5/2}$ становить 281.3—281.5 eV (табл. 3, рис. 1, а). При координації до рутенію гідразонів з акцепторними ($C=O$ та NO_2) групами атомів (сполуки III—VI) $E_{3B} Ru3d_{5/2}$ зростає до 282.35—282.65 eV, що узгоджується з літературними даними [12, 22]. Слід відмітити, що вода, яка входить до складу координаційного вузла комплексних сполук (з потенціалом йонізації 12.6 eV, а для порівняння, потенціал йонізації CO складає 14.0 eV), хоч і є донором в утворенні координаційного зв'язку $M \leftarrow OH_2$, також здатна відтягувати електронну густину з атома металу, в результаті чого може спричинювати зростання значення $E_{3B} Ru3d_{5/2}$, що добре узгоджується з літературними даними [12—14]. Відмінність у $E_{3B} Rh3d_{5/2}$ сполук VII та IX також пов'язана з різним координаційним оточенням родію в зазначених комплексах. У РФС комплексу VIII максимум $Pd3d_{5/2}$ -лінії зафіксовано при $E_{3B} Pd3d_{5/2} = 338.6$ eV, що відповідає двовалентному стану

йона паладію [24].

Результати аналізу РФС-спектрів дають змогу вирішити ще одне завдання при дослідженні будови комплексів — це встановлення складу координаційного вузла в комплексі. Відомо, що при координації до металу ліганду атомом азоту з утворенням координаційного зв'язку $M \leftarrow N_{(L)}$ величина $E_{3B} N1s$ зростає, оскільки відбувається зміщення електронної густини ліганду-донору до метала-комплексоутворювача. При розкладанні ліній спектру $N1s$ сірковмісних комплексних сполук I та II на компоненти отримано три значення енергій зв'язку $N1s$ 399.2, 399.9, 400.7 та 399.0, 399.8, 400.4 eV, зумовлені наявністю трьох атомів азоту $NH(1)$, $NH(2)$ та $-N(3)$ у сполуках. У випадку комплексу I смуга поглинання $N1s$ має характер дублету з більшою інтенсивністю при $E_{3B} N1s$ 399.9 eV. Значення $E_{3B} N1s$ 399.2, 399.9 eV відповідають протонуваним атомам азоту $NH^{(1,2)}$ сполуки I, більше значення $E_{3B} N1s = 400.7$ eV обумовлене наявним у сполуці непротонуваним атомом азоту $-N(3)$, яким гідразон координований до металу. У випадку комплексу II зафіксовано зростання

Т а б л и ц я 4

Комплекси Rh(III) та Pd(II) з саліцилальдімінами та похідними карботіоаміду



інтенсивності лінії N1s та відповідних компонент при 399.8, 400.4 еВ, які роблять внесок в її формування, що обумовлено збільшенням кількості непротонуваних атомів азоту в комплексі внаслідок

координації ліганду до рутенію в тіюльній депротонуваній формі.

У спектрі вільного саліциліденгідрозону алілтіюсемикарбазону (СГАТСК) значення $E_{3B}S2p$

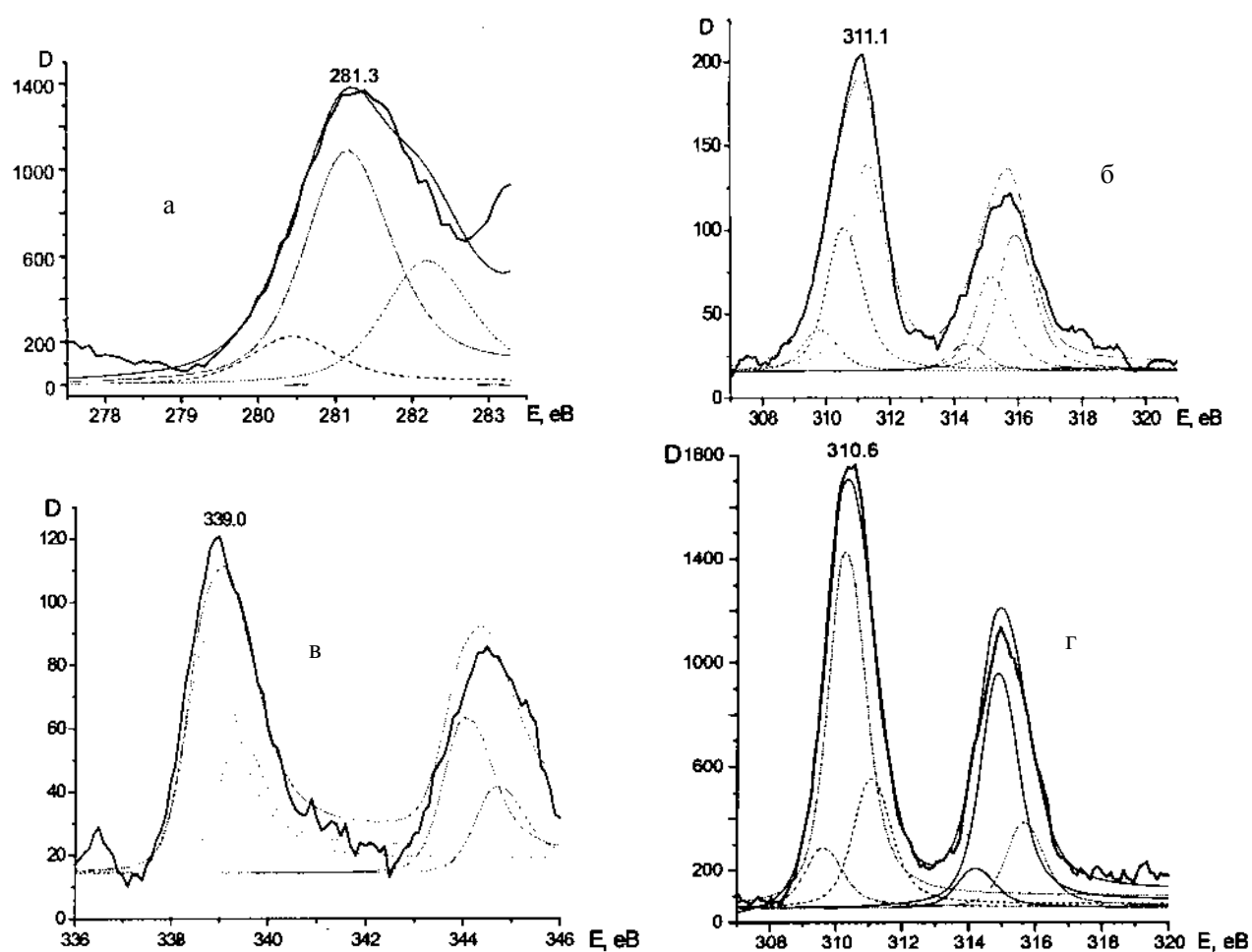


Рис. 1. РФС комплексних сполук I (а — $\text{Ru}3d_{5/2}$), X (б — $\text{Rh}3d_{5/2}$), XI (в — $\text{Pd}3d_{5/2}$), XIII (г — $\text{Rh}3d_{5/2}$).

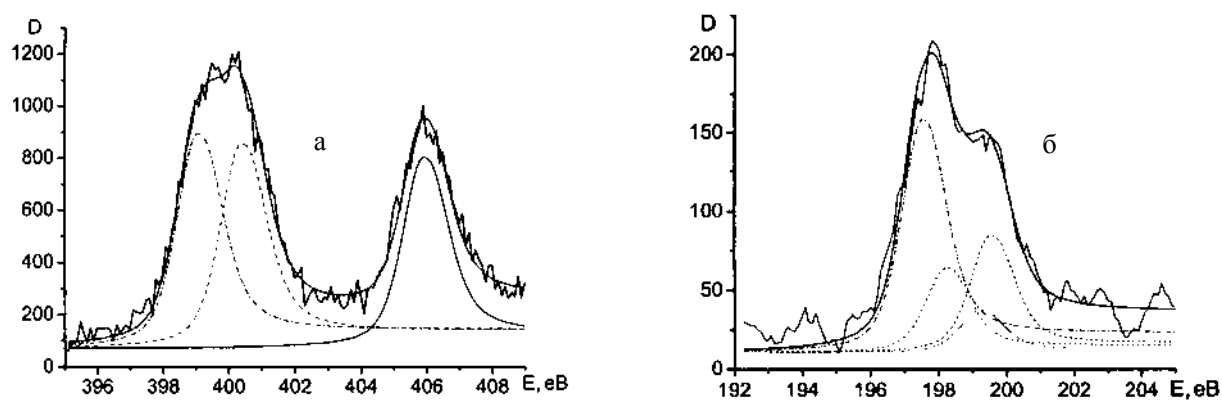


Рис. 2. РФС комплексних сполук VI (а — $\text{N}1s$), V (б — $\text{Cl}2p$).

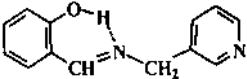
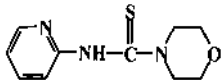
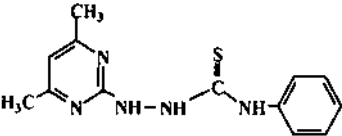
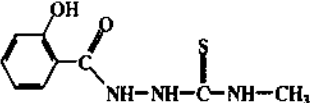
дорівнює 162.2 еВ. При координації ліганду до металу в тій формі завдяки утворення зв'язку $\text{S} \rightarrow \text{Ru}$ (комплекс I) енергія $\text{S}2p$ зростає до 162.8 еВ. У випадку комплексу II $E_{3\text{в}} \text{S}2p$ становить 162.35 еВ. Значення $E_{3\text{в}} \text{S}2p$ координованого від-

носно некоординованого СГАТСК практично не змінюється, що свідчить про утворення внаслідок координації ліганду ковалентного зв'язку $\text{S}-\text{Ru}$.

Аналіз РФС-ліній $\text{N}1s$ комплексів III—V свідчить про наявність у сполуках атомів азоту в

Т а б л и ц я 5

Значення $E_{зв}$ максимумів (а) та окремих компонент (б) РФС-спектрів комплексів Rh(III) та Pd(II) з саліцилальдімінами та похідними карботіоаміду *

Сполука	N1s, eB		S2p, eB3	Rh3d _{5/2} , eB		Pd3d _{5/2} , eB	
	а	б		а	б	а	б
	399.6 (401.76)	399.1 (220.35), 400.1 (217.57)	—	—	—	—	—
VII	400.2 (875.42)	399.2 (382.56), 400.6 (556.07)	—	311.9 (1569.89)	310.8 (272.43), 311.4 (647.50), 312.1 (1114.2)	—	—
VIII	400.7 (285.36)	399.2 (78.76), 401.2 (154.46)	—	—	—	338.6 (442.1)	337.7 (129.15), 338.7 (339.20)
IX	400.6 (157.0)	400.1 (79.50), 402.2 (80.55)	—	311.4 (214.6)	311.55 (123.00)	—	—
	400.3 (111.97)	399.2 (51.42), 400.1 (62.60), 400.6 (48.71)	163.6 (75.37)	—	—	—	—
X	400.3 (679.76)	399.2 (222.98), 400.1 (417.78), 400.6 (308.68)	164.4 (79.22)	311.1 (204.00)	309.9 (42.82), 310.6(101.21), 311.3 (138.74)	—	—
XI	400.4 (72.86)	399.4 (43.56), 400.1 (50.00), 400.6 (28.65)	164.1 (75.17)	—	—	339.0 (121.00)	338.7 (88.55), 339.4 (55.50)
	400.5 (2188.54)	399.2 (1470.7), 400.6 (1347.5)	162.4 (504.35)	—	—	—	—
XII	400.5 (1823.62)	399.2 (1119.9), 400.6 (989.03), 401.2 (604.30)	163.4 (680.59)	—	—	338.3 (1815.35)	337.3 (401.20), 338.1 (1370.3), 338.8 (723.50)
	400.6 (2745.0)	400.1 (1210.6), 400.6 (1465.9), 401.2 (1169.7)	162.4 (808.27)	—	—	—	—
XIII	400.7 (2657.6)	400.2 (1676.0), 400.7 (853.31), 401.3 (1302.0)	163.7 (697.0)	310.6 (1775.43)	309.7 (283.4), 310.4 (1425.3), 11.2 (563.15)	—	—
XIV	400.5 (1281.33)	400.1 (823.38), 400.6 (430.52), 401.2 (636.08)	163.6 (489.79)	310.3 (1411.52)	309.6 (460.79), 310.3 (1054.1), 310.9 (388.37)	—	—
XV	400.5 (2724.54)	400.1 (1217.8), 400.6 (1456.5), 401.2 (1190.2)	163.3 (1046.65)	—	—	338.3 (3476.93)	337.3 (486.21), 338.1 (2635.9), 338.8 (1318.5)

* В дужках наведено інтегральні інтенсивності в імп/с.

двох нееквівалентних станах (NH та $-N=$). У випадку комплексу VI (рис. 2, а), крім двох непротонованих атомів азоту з $E_{3B} N1s$ 399.2, 400.5 eB у спектрі зафіксовано лінію з $E_{3B} N1s$ 406.0 eB, яка обумовлена присутністю в сполуці атома азоту у формі NO_2 -групи.

При розкладанні $N1s$ -лінії саліцилальдіміну (HL^{II}) (табл. 1) на гаусові компоненти отримано два максимуми з $E_{3B} N1s$ — 399.1 та 400.1 eB, що відповідають двом нееквівалентним станам атомів азоту в його складі: піридиновому та азометиновому відповідно (табл. 5). При комплексотворенні внаслідок часткового переносу електронної густини з ліганду на метал значення $E_{3B} N1s$ основної лінії в комплексі VII зростає на $\Delta E_{3B} N1s = 0.6$ eB. При цьому зростає значення E_{3B} лише однієї з двох компонент $N1s$ відповідно до 400.6 eB, що вказує на участь у координації до металу тільки одного з двох наявних у молекулі ліганду атомів азоту, а саме азометинового. У випадку спектра комплексу VIII спостерігається аналогічна картина з ще більшим зміщенням максимуму основної лінії $\Delta E_{3B} N1s$ 1.1 eB, що може бути пов'язано з особливістю природи центрального атома та повним насиченням координаційної ємності атома паладію молекулами ліганду. Аналогічного зміщення зазнає компонента, яка відповідає азометиновому атому азоту в ліганді, що підтверджує даний спосіб координації HL^{II} до Pd^{II} . Значне зміщення максимуму $N1s$ -лінії, в порівнянні зі спектром ліганду, спостерігається у РФС комплексу IX: $\Delta E_{3B} N1s = 1.0$ eB. Основний внесок в її формування вносять дві компоненти з максимумами при $E_{3B} N1s$ 400.1 та 402.2 eB, наявність та зміщення яких у бік більших енергій обумовлено різними атомами азоту — піридиновим з приєднаним протоном та аміним, сформованим внаслідок гідролізу ліганду при комплексотворенні [4].

$N1s$ -лінія РФС ліганду HL^{III} характеризується максимумом при E_{3B} 400.3 eB (табл. 5) та складається з трьох компонент ($E_{3B} = 399.2, 400.1$ та 400.6 eB), які відповідають трьом нееквівалентним станам атомів азоту в молекулі ліганду — піридиновому, карботіоамідному та морфоліновому. Максимум $S2p$ -лінії в спектрі індивідуальної сполуки розміщений в області енергії 163.6 eB, що, згідно з літературними даними [12, 13], відповідає карботіоамідному угрупованню.

Положення максимумів компонент $N1s$ -лінії комплексу X залишається незмінним (табл. 5), що може бути пов'язано зі слабкою донорно-акцепторною взаємодією, яка суттєво не впливає на пере-

розподіл електронної густини в молекулі комплексу. На відміну від сполуки родію максимум $N1s$ -лінії в РФС комплексу XI знаходиться при E_{3B} 400.4 eB і складається з компонент з енергіями E_{3B} 399.4, 400.1 та 400.6 eB. Незначне зміщення першої компоненти зумовлене стабілізуючим ефектом π -системи піридинового ядра при комплексотворенні, в результаті чого перенесення електронної густини з піридинового азоту на центральний атом паладію майже не відбувається [24].

При порівнянні РФС $S2p$ -лінії вихідного реагенту та комплексів X і XI слід відмітити значне зміщення максимуму лінії $S2p$ на ΔE_{3B} 0.8 та 0.5 eB відповідно, що обумовлено утворенням в обох випадках зв'язку $M \leftarrow S$ за донорно-акцепторним механізмом. Положення максимумів ліній $Rh3d_{5/2}$ ($E_{3B} = 311.1$ eB) та $Pd3d_{5/2}$ ($E_{3B} = 339.0$ eB) дозволяє стверджувати, що в процесі синтезу їх ступінь окиснення не змінюється (рис. 1, б, в, табл. 5).

У РФС некоординованого ліганду H_3L^{III} $N1s$ -лінія розкладається на дві компоненти при 399.2 та 400.6 eB, що відповідає двом типам атомів азоту — піримідиновому та тіосемикарбазидному (табл. 5). Максимум лінії сірки в $S2p$ -спектрі ліганду знаходиться при E_{3B} 162.4 eB, що відповідає його тіонній формі.

У РФС комплексу XII максимум $E_{3B} Pd3d_{5/2}$ розташований при 338.3 eB, що свідчить про двовалентний стан центрального йона в молекулі комплексу. Як і в спектрі ліганду, дві компоненти $N1s$ -лінії спектра комплексу XII зберігаються, однак при її розкладанні з'являється додаткова компонента при 401.2 eB, яка відповідає атомам азоту в депротонованому стані. Зміщення максимуму лінії в $S2p$ -спектрі сполуки XII на ΔE_{3B} 1.0 eB, порівняно зі спектром ліганду, в бік більших енергій вказує на зменшення електронної густини на атомі сірки, обумовленого утворенням координаційного зв'язку $M \leftarrow S$.

Наявність у молекулі ліганду акцепторної карбонільної групи $C=O$ може привести до збільшення E_{3B} металу в комплексах до 1 eB. Деякою мірою така тенденція спостерігається в комплексах XIII та XV, хоч $C=O$ і не приймає безпосередньої участі в донорно-акцепторній взаємодії з центральним йоном металу. $E_{3B} Rh3d_{5/2}$ та $Pd3d_{5/2}$ у комплексах XIII, XV збільшується порівняно з вихідними хлоридами металів відповідно на $\Delta E_{3B} Rh(Pd)3d_{5/2} = 0.6$ (0.7) eB [23]. У комплексі XIV, який не містить акцепторну групу, $E_{3B} Rh3d_{5/2}$ значно нижча за $E_{3B} Rh3d_{5/2}$ комплексу VII, що містить координовану молекулу води, яка, як і у випадку комплексів рутенію, підви-

щуче $E_{3\text{в}} \text{Rh}3d_{5/2}$ на $\Delta E_{3\text{в}} \text{Rh}3d_{5/2} = 1.9$ eВ порівняно з трихлоридом родію та на $\Delta E_{3\text{в}} \text{Rh}3d_{5/2} = 1.6$ eВ порівняно з комплексом XIV (табл. 5). Однак ні паладій, ні родій не зазнають окисно-відновного перетворення в умовах синтезу комплексів, приведених у табл. 5.

При розкладанні N1s-спектрів H_4L на компоненти отримано три значення $E_{3\text{в}} \text{N}1\text{s}$ — 400.1, 400.6 і 401.2 eВ (з рівним співвідношенням вкладів), які відповідають трьом нееквівалентним станам атомів азоту у вільному ліганді. У всіх трьох досліджуваних комплексах XIII—XV $E_{3\text{в}} \text{N}1\text{s}$ відносно $E_{3\text{в}} \text{N}1\text{s}$ некоординованого ліганду практично не змінюються (табл. 5), що свідчить про слабку донорно-акцепторну взаємодію між атомами азоту ліганда та центральним іоном металу. Однак енергії зв'язку S2p-ліній спектрів некоординованого ліганду та комплексів XIII і XV відрізняються. Спостерігається зміщення максимуму S2p-лінії у відповідних комплексах у бік більших енергій на 1.3 та 0.9 eВ відповідно, що свідчить про участь атому сірки в утворенні координаційного зв'язку. Комплекс XIV було отримано темплатним синтезом при взаємодії H_4L з тетрааквахлоридом родію (III) [25], тому, якщо порівнювати $E_{3\text{в}} \text{S}2\text{p}$ некоординованого карбонітоаміду H_4L з $E_{3\text{в}} \text{S}2\text{p}$ комплексу XIV, то можна відмітити, що $\Delta E_{3\text{в}} \text{S}2\text{p} = 1.2$ eВ. Таке зміщення пов'язане з внутрішньомолекулярним перегрупуванням у молекулі комплексу та утворенням триазольного кільця, в результаті чого атом сірки зв'язаний із спряженою системою триазольного кільця, що і викликає таку зміну величини енергії S2p-лінії. Однак якщо б в якості вихідного ліганду було застосовано уже сформований триазол, то картина зміщення $E_{3\text{в}} \text{S}2\text{p}$ була б іншою. Тому порівнювати величини $E_{3\text{в}} \text{S}2\text{p}$ H_4L з $E_{3\text{в}} \text{S}2\text{p}$ комплексу XIV в даному випадку недоцільно.

На основі РФС-спектрів можна розрізнити зовнішньосферні, кінцеві та місткові атоми хлору, що також входить у завдання дослідження будови комплексних сполук. Зовнішньосферні атоми хлору несуть негативний заряд, тому значення величини їх енергії в координаційних сполуках складає ≤ 198.4 eВ [12—14]. Всі внутрішньосферні атоми хлору сполук, в яких метал не зв'язаний з сильним донорним лігандом (наприклад PPh_3 або Ru), мають значення $E_{3\text{в}} \text{Cl}2p_{3/2} > 198.4$ eВ [12].

Стосовно $E_{3\text{в}}$ внутрішньосферних кінцевих $\text{Cl}_\text{к}2\text{p}$ та місткових $\text{Cl}_\text{м}2\text{p}$ атомів хлору в багатьох роботах приведені цілком суперечливі дані. Одні автори вважають, що місткові атоми хлору в сполуці зв'язані сильніше з металом, ніж кінцеві, на-

віть якщо довжина $\text{M}-\text{Cl}_\text{м} > \text{M}-\text{Cl}_\text{к}$, і тому $E_{3\text{в}} \text{Cl}_\text{м}2\text{p}$ має бути більшою за $E_{3\text{в}} \text{Cl}_\text{к}2\text{p}$ з відповідною трактовкою експериментальних даних. В інших публікаціях показано, що $E_{3\text{в}} \text{Cl}_\text{к}2\text{p} > E_{3\text{в}} \text{Cl}_\text{м}2\text{p}$. Однак в обох випадках енергія внутрішніх електронів є більшою за 198.4 eВ [12—14].

При розкладанні на компоненти “основної” лінії хлору комплексу V, яка має два максимуми при 197.8, 199.3 eВ, отримано складові з $E_{3\text{в}}$ 197.5, 198.2, 199.3, 199.6 eВ (табл. 3, рис. 2, б), які характеризують нееквівалентний стан атомів хлору в цій сполуці. Аналіз літературних та отриманих експериментальних даних дозволяє припустити, що компоненти з високими значеннями $E_{3\text{в}}$ 199.3 та 199.6 eВ відповідають атому хлору, зв'язаному з рутенієм у кінцевому положенні, а компоненти з більш низькими значеннями енергії зв'язку, швидше за все, можуть бути віднесені до місткових (198.2 eВ) та зовнішньосферних (197.5 eВ) атомів хлору. Наявність двох компонент $\text{Cl}_\text{к}2\text{p}$ при 199.3 та 199.6 eВ може бути пов'язана з різним просторовим розміщенням атомів хлору в молекулі комплексу V.

Присутність хлору в координаційній сфері комплексів VII, IX, X, XII підтверджується наявністю $\text{Cl}2\text{p}$ -лінії з максимумом при $E_{3\text{в}} = 201.1$ —201.2 eВ, що відповідає внутрішньосферному його розміщенню. А значення $E_{3\text{в}} \text{Cl}2\text{p}$ 198.3 eВ комплексу XIII однозначно характеризує зовнішньосферне розташування йонів Cl . У комплексах II, VI, VIII, XIV сигнал в області $E_{3\text{в}} \text{Cl}2\text{p}$ рівня не зареєстровано, що вказує на відсутність у них хлору.

Таким чином, на основі даних рентгенівської фотоелектронної спектроскопії встановлено, що в досліджуваних комплексах I—XV атом центрального йона металу знаходиться в тривалентному (рутений, родій) або двовалентному (паладій) станах. У спектрах комплексів I, X, XI—XIII, XV спостерігався зсув електронної густини по зв'язку $\text{M} \leftarrow \text{S}$, що викликає збільшення $E_{3\text{в}} \text{S}2\text{p}$ на величину $\Delta E_{3\text{в}} \text{S}2\text{p} = 0.6$ —1.3 eВ, яке характеризує координацію ліганду в тіольній формі. Одночасно з цим координація ліганду до металу азометиним атомом азоту за донорно-акцепторним механізмом викликає зміщення величини $E_{3\text{в}} \text{N}1\text{s}$ на $\Delta E_{3\text{в}} \text{N}1\text{s} = 0.6$ —1.1 eВ, тоді як утворення зв'язку $\text{NH} \rightarrow \text{M}$ майже не спричиняє зміщення величини енергії зв'язку $\text{N}1\text{s}$, що характеризує слабку донорно-акцепторну взаємодію між протонуваними атомами азоту та центральним іоном металу. Встановлено розташування йонів хлору як у внутрішній (кінцеве та місткове положення),

так і зовнішній сфері комплексів. Доведено, що ближнє оточення металу в координаційних полідрах формують атоми азоту, сірки, кисню, хлору та молекули води.

Автор висловлює подяку співробітнику Інституту металофізики НАН України О.М. Кордубану за реєстрацію РФС спектрів досліджуваних комплексів та лігандних систем.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлены степень окисления металла, способ координации лигандов, состав сформированных координационных узлов и положение ионов хлора в комплексах Ru (III), Rh (III) и Pd (II) с гидразонами карбоновых кислот, салицилальдимидами и производными карботиоамида.

SUMMARY. The oxidation number of metal, the tautomeric forms of coordinated ligands, the composition of coordination units formed and the position of chlorine ions in Ru (III), Rh (III) and Pd (II) complexes with carboxylic acid hydrazones, salicylaldimines and carbothioamides derivatives have been determined by X-ray photoelectron spectroscopy.

1. Волков С.В., Рыбачук Л.Н., Орысык С.И., Пехньо В.И. // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 5. -С. 770—778.
2. Орысык С.И., Рыбачук Л.Н., Пехньо В.И., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 11. -С. 102—108.
3. Пехньо В.И., Бонь В.В., Орысык С.И. и др. // Там же. -2005. -**69**, № 11—12. -С. 5—15.
4. Pekhnyo V.I., Orysyk S.I., Bon V.V., Orysyk V.V. // Polish J. Chem. -2006. -**80**, № 11. -Р. 1767—1179.
5. Пехньо В.И., Бонь В.В., Орысык С.И., Волков С.В. // Журн. неорган. химии. -2007. -**52**, № 3. -С. 409—417.
6. Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I. et al. // Polyhedron. -2007. -**26**, № 13. -Р. 2935—2941.
7. Bon V.V., Pekhnyo V.I., Orysyk S.I., Volkov S.V. // The Younger Europ. Chemists' Conf. Highlights of Europ. Chem. Research and R&D. -Brno, 2005. № 3.
8. Орысык С.И., Пехньо В.И., Бонь В.В., Волков С.В. // XVIII Международ. Черняев. конф. по хи-

мии, аналитике и технологии платиновых металлов. -Москва, 2006. -Ч. I. -С. 36.

9. Бонь В.В., Орысык С.И., Пехньо В.И., Волков С.В. // XVIII Международ. Черняев. конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. -Москва, 2006. -Ч. I. -С. 136.
10. Volkov S.V., Pekhnyo V.I., Orysyk S.I., Bon V.V. // Abstr. 13th Int. Conf. on Biological Inorganic Chemistry. -July – 15–20, 2007. -Vienna, Austria. -Р. 090, release in JBIC. -2007. -Vol. 12, Suppl. 1, July 2. -Р. 49.
11. Орысык С. И., Пехньо В.И., Бонь В.В. и др. // XXIII Международ. Чугаев. конф. по координац. химии. -Одесса, 2007. -С. 203—205.
12. Нефедов В.И. // Координац. химия. -1975. -**1**, № 3. -С. 291—318.
13. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
14. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. -М.: Наука, 1989. -С. 167, 168.
15. Citrin P.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -**95**, № 19. -Р. 6472—6473.
16. Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.Ш., Валямова Ф.Г., Васильева Е.В. // Журн. неорган. химии. -1999. -**44**, №2. -С. 226—232.
17. Clark D.T., Briggs D., Adams D.B. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1973. -2. -Р. 169—172.
18. Нефедов В.И., Прокофьева И.В., Буканова А.Е. и др. // Журн. неорган. химии. -1974. -**19**, № 6. -С. 1578—1580.
19. Нефедов В.И., Салынь Я.В., Захарова И.А., Банковский Ю.А. // Координац. химия. -1975. -**1**, № 11. -С. 1545—1551.
20. Идье В., Драйард Д., Джеймс Ф. и др. Статистические методы в экспериментальной физике. -Женева: ЦЕРН, 1976.
21. Казимиров В.П., Степаненко И.Н., Роик А.С. и др. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 1. -С. 3—7.
22. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
23. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. -М.: Мир, 1966.
24. Schroder U., Richter R., Beyer L. et al. // Anorg. Allg. Chem. -2003. -**629**, № 6. -Р. 1051—1058.
25. Бонь В.В., Орысык С.И., Пехньо В.И. // XXIII Международ. Чугаевская конф. по координационной химии. -Одесса, 2007. -С. 79—82.

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

Надійшла 06.11.2007

С.Я. Бричка, Б.Б. Паляница, Т.В. Кулик, А.В. Бричка, Е.А. Ковальская

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Синтезирован ряд углеродных нанотрубок с различной концентрацией хемосорбированного кислорода и удельной поверхностью 176—637 м²/г. Методом температурно-программированной десорбции с масс-спектрометрическим контролем в образцах окисленных нанотрубок установлено наличие функциональных групп: карбоксильных, ангидрида карбоновой кислоты, лактонных, фенольных, эфирных, карбонильных и хинонных. Показано, что после прокаливания образцов в инертной атмосфере при 800 °С с поверхности углеродных образцов полностью исчезли карбоксильные, ангидрида карбоновой кислоты и лактонные функциональные группы. В прокаленных при 1200 °С углеродных нанотрубках выявлены следовые количества кислорода в виде карбонильных и хинонных функциональных групп.

Модифицирование поверхности углеродных нанотрубок (УНТ) условно разделяют на две категории — адсорбционное и с образованием химических связей [1]. Прививка функциональных групп на поверхность УНТ позволяет эффективно решать задачи по улучшению их физико-химических свойств. Синтез модифицированных УНТ несомненно расширяет круг областей потенциального использования наноразмерных углеродных материалов.

В работе [2] авторами выявлено, что УНТ, модифицированные аминогруппами, имеют большую адгезионную способность к матрице эпоксидной смолы. Для приготовленных на основе УНТ композиционных материалов наблюдается увеличение термической стойкости и механической износостойкости. Важную роль играют кислородсодержащие функциональные группы УНТ, используемые в качестве носителей катализаторов [3]. При нанесении металлической фазы катализатора на подложку функциональные группы УНТ способствуют равномерному покрытию ею, увеличению дисперсности и сродства к поверхности. УНТ, модифицированные хитозаном, рассматриваются как перспективные лекарственные препараты [4]. УНТ с иммобилизированной на их поверхности ДНК обладают характеристиками, которые идеально подходят для создания наноразмерных биосенсоров [1]. Адсорбционные свойства функционализированных УНТ могут существенно отличаться. В зависимости от условий синтеза нанотрубки обладают гидрофильными, гидрофобными или смешанными свойствами [5]. В работе [6] изучена зависимость адсорбции холевой кислоты на поверхности УНТ от равновесной концентрации раствора и рН среды. Показано, что физическая адсорбция кислоты осуществляется в основном на гидрофобных участках поверхности. С другой сто-

роны, было установлено [7], что энергия Гиббса взаимодействия воды с поверхностью образцов модифицированных кислородом УНТ имеет значительную величину — 542 Дж/г. Высокая энергия взаимодействия воды с гидрофильными центрами первичной адсорбции УНТ объяснена большой концентрацией кислородсодержащих функциональных групп.

Как правило, первым этапом модифицирования УНТ с образованием химических связей является формирование кислородсодержащих функциональных групп. При обработке кислотами-окислителями на поверхности углерода образуются разнообразные функциональные группы [8]. Часто используют процедуру одновременной обработки УНТ ультразвуком и окислителями, что приводит не только к функционализации поверхности УНТ, но и к получению их укороченной фракции. Механическим перетиранием УНТ также удается достичь эффекта их модифицирования кислородом воздуха [9]. Высокую реакционную способность карбоксильных групп в основном используют в химических реакциях поверхности УНТ. Одним из реализованных подходов является проведение реакций этерификации и амидирования [10]. На наш взгляд, вышеописанные аргументы свидетельствуют о необходимости всестороннего изучения кислородсодержащих функциональных групп УНТ, относящегося к фундаментальным проблемам химии их поверхности.

Цель работы заключается в синтезе углеродных нанотрубок с разной концентрацией хемосорбированного кислорода и детальном изучении функциональных групп поверхности УНТ методом температурно-программированной десорбции (ТПД) с масс-спектрометрическим контролем.

Синтез УНТ осуществляли по методике, подробно описанной в публикациях [11, 12]. Образец

кремнезема МСМ-41 прокаливали на воздухе при 250 °С на протяжении 1 ч. Потом ацетилацетонат железа наносили на поверхность МСМ-41 при 150 °С на протяжении 30 мин. Образец модифицированного мезопористого кремнезема использовали в качестве катализатора роста углеродных нанотрубок. Через кварцевый реактор, в который предварительно помещали катализатор, пропускали ацетилен на протяжении 40 мин при 700 °С. Синтезированный углеродсодержащий композит обрабатывали 44 %-м раствором HF при комнатной температуре для удаления кремнеземной фазы. Для очистки УНТ от других фаз углерода и катализатора образцы обрабатывали концентрированной HNO₃ при 80 °С и прокаливали при 580 °С на протяжении 0.5 ч. При этом потеря массы углеродного образца составляла более 60 %, а количество аморфного углерода по данным электронно-микроскопических исследований уменьшилось до 5—10 %. Модифицирование синтезированных образцов нанотрубок проводилось их ультразвуковой обработкой в течение 12 ч в растворе концентрированной азотной кислоты (УНТ_{исх}). С целью получения УНТ с разной концентрацией кислорода на поверхности образцы прокаливались в инертной атмосфере аргона при температурах 500 (УНТ⁵⁰⁰), 800 (УНТ⁸⁰⁰) и 1200 (УНТ¹²⁰⁰) °С на протяжении 1 ч.

УНТ идентифицировали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ, прибор JEM-100SX-II) (рис. 1). Адсорбционные характеристики синтезированных УНТ, предварительно прокаленных 7 ч при 110 °С в токе гелия, рассчитывали из изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, измеренных на установке Kelvin 1042 (Costech Microanalytical). Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу БЭТ [13]. Исследование газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании синтезированных образцов, производили методом ТПД с масс-спектрометрическим контролем. Образцы нанотрубок массой около 3 мг помещали в кварц-молибденовую кювету и откачивали до остаточного давления 10⁻⁴ Па. Далее кювету присоединяли к напускной системе масс-спектромет-

ра MX 730 4A (ПО Селми, Сумы, Украина). Скорость температурной развертки составляла 0.17 °С/с, а масс-спектры записывали в диапазоне 2—250 Дальтон. Для качественной оценки гидрофильно-гидрофобных параметров модифицированных УНТ были проведены эксперименты по десорбции воды с их поверхности. Образцы УНТ прокаливали при 150 °С в вакууме на протяжении 0.5 ч. Далее проводилась адсорбция паров H₂O 0.5 ч, после откачки образцов в вакууме при комнатной температуре записывались ТПД-спектры десорбции H₂O.

При анализе пиков ТПД для расчета кинетических параметров при программированном нагреве образцов используют уравнение $E/RT_{max} = \ln(B/\ln B)$, где $B = (nk^0 T_{max} C_{max}^{n-1})/b$; E — энергия активации десорбции; T_{max} — температура максимума скорости десорбции; n — кинетический порядок десорбции; k^0 — предэкспоненциальный множитель; C_{max} — концентрация адсорбата при максимальной скорости десорбции; b — скорость нагревания образца. Величина E слабо зависит от параметра B , поэтому для приближенных оценок нами использовано соотношение $E/RT_{max} \approx 25$ [14].

Для достижения максимальной концентрации кислорода на поверхности УНТ необходимо комплексное физико-химическое воздействие на

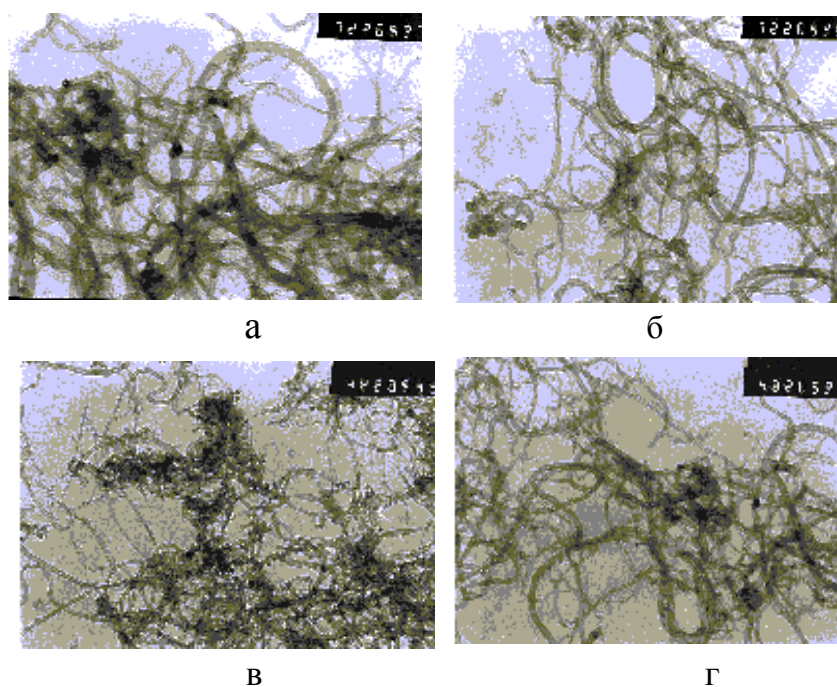


Рис. 1. Электронные фотографии на просвет углеродных нанотрубок: исходных (а), прокаленных при 500 (б), 800 (в), 1200 °С (г).

углерод. Одним из распространенных подходов окисления УНТ является их взаимодействие с азотной кислотой. Воздействие ультразвука на УНТ в жидкой среде кислоты способствует доступу окислителя к их поверхности. Под воздействием ультразвука происходит поперечный разрыв УНТ, что увеличивает концентрацию хемосорбированного кислорода на концах нанотрубок, а также проникновение кислоты в полости нанотрубок. В результате на поверхности формируются карбоксильные, ангидрида карбоновой кислоты, лактонные, фенольные, эфирные, карбонильные и хинонные группы [15]. Удельная поверхность УНТ ($S_{уд}$) с ростом температуры термообработки уменьшается от значений 637 до 176 м²/г (таблица). Это связано с прохождением ряда физико-химических процессов при повышенных температурах в инертной атмосфере, которые приводят к уменьшению поверхности. Происходит спекание и агрегация нанотрубок, частиц образцов, возможно, протекают реакции между различными боковыми и торцевыми функциональными группами поверхности УНТ.

Распространенный метод идентификации функциональных групп — ИК-спектроскопия, имеет недостатки, связанные с неоднозначностью отнесения полос поглощения для углеродных материалов. Большинство исследователей полагает, что только полоса при 1740—1745 см⁻¹ относится к карбонильной группе [15]. В то же время отличить полосы индивидуальных карбонильных групп от таковых в составе карбоксильных, лактонных или ангидрида карбоновой кислоты проблематично. Метод ТПД, основанный на различной термической стабильности кислородсодержащих функцио-

нальных групп углерода, может оказаться более информативным по сравнению с другими физическими методами [16].

Масс-спектры УНТ_{исх} показаны на рис. 2, а. Профиль выделения CO₂ имеет ряд максимумов при 259, 423 и 553 °С. Высокие температуры термической десорбции свидетельствуют о прохождении химических реакций. Реакции, связанные с деструкцией карбоксильных функциональных групп, приводят к образованию газообразного CO₂ при температурах ниже 350 °С. Поэтому максимум выделения CO₂ при 259 °С с энергией активации 110.6 кДж/моль нами отнесен к разложению карбоксильных групп. Широкую область с большей интенсивностью в области температур 330—700 °С, как правило, относят к деструкции ангидрида карбоновой кислоты и лактонных функциональных групп. Ангидрид карбоновой кислоты разрушается с выделением CO₂ и CO, и температурный максимум десорбции CO₂ при 423 °С с энергией 144.7 кДж/моль связывают именно с данным типом функциональных групп. Следовательно, лактонные группы ответственны за максимум на профиле выделения CO₂ при 553 °С с энергией 171.7 кДж/моль. Для определения вклада каждой группы в общий профиль десорбции CO₂ было использовано математическое разложение кривой с помощью функции Гаусса. Выявлено, что относительное количественное соотношение следующее: карбоксильных — 24.4 %, ангидрида карбоновой кислоты — 42.1 %, лактонных — 33.5 %. Выделение газообразного CO для УНТ_{исх} наблюдается в диапазоне 330—850 °С с одним интенсивным максимумом при 620 °С. Функциональные группы ангидрида карбоновой кислоты, фенольные, эфирные, карбонильные и хинона в приведенной последовательности при нагревании образуют молекулы CO [3].

После прокаливании в инертной атмосфере УНТ_{исх} при 500 °С и охлаждения до комнатной температуры ожидалось полное разрушение карбоксильных и ангидрида карбоновой кислоты функциональных групп. На масс-спектрах УНТ⁵⁰⁰ наблюдаются кривые выделения газообразных CO₂, CO и H₂O, которые имеют много общего со спектрами УНТ_{исх}, а полуколичественная оценка свидетельствует об общем уменьшении интенсивности сигнала CO₂ (рис. 2, б). Максимумы выделения CO₂ наблю-

Результаты разложения спектров выделения CO₂ по функции Гаусса для образцов модифицированных углеродных нанотрубок *

Температура модифицирования УНТ, °С	$S_{уд}$, м ² /г	$E_{дес\ CO_2}$ для групп А, В, С, кДж/моль (T_{max} , °С)			А:В:С, %
Исходные	637	110.6 (259)	144.7 (423)	171.7 (553)	24.4:42.1:33.5
500	453	87.5 (148)	128.9 (347)	180.9 (597)	19.8:25.9:54.3
800	219	—			—
1200	176	—			—

* $E_{дес\ CO_2}$ — энергии активации десорбции CO₂; T_{max} — температура максимумов выделения CO₂; А — карбоксильные, В — ангидрида карбоновой кислоты, С — лактонные функциональные группы.

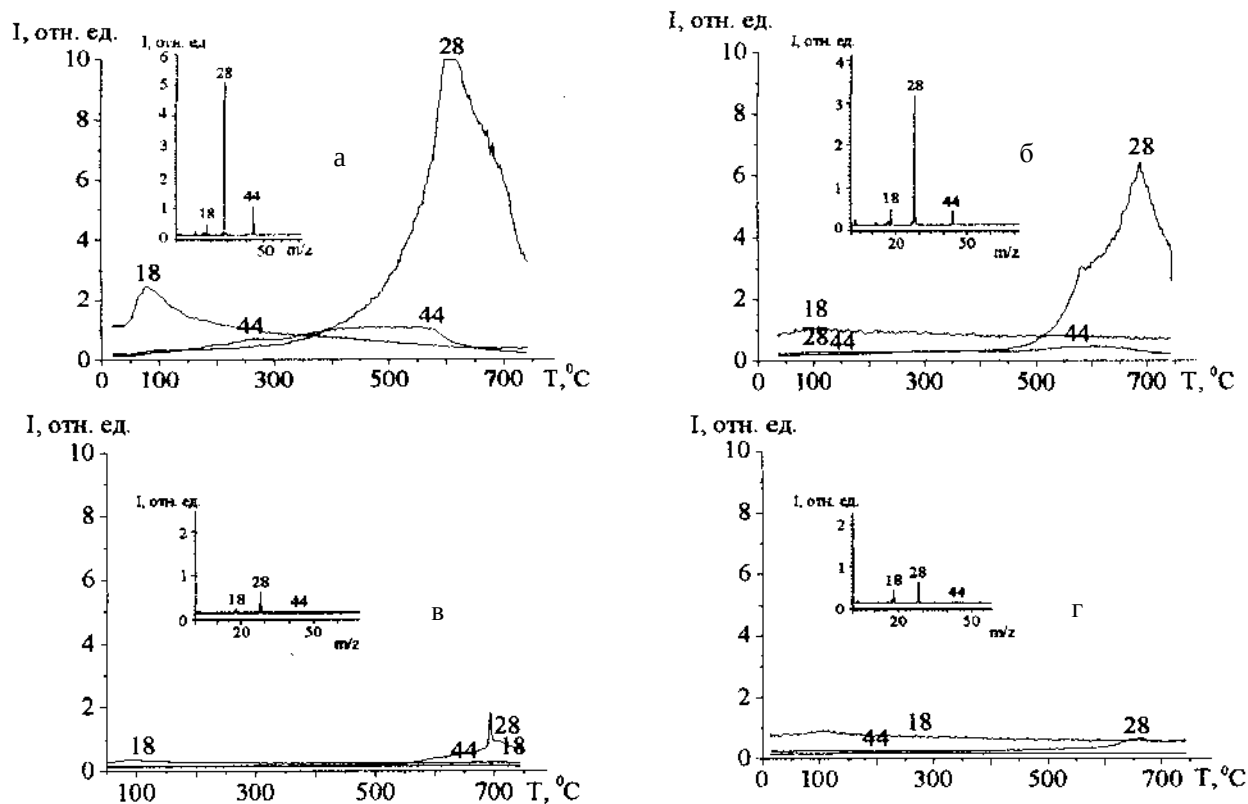


Рис. 2. ТПД-профили выделения H_2O ($m/z=18$ а.е.м.), CO ($m/z=28$ а.е.м.) и CO_2 ($m/z=44$ а.е.м.) углеродных нанотрубок и их типичные масс-спектры: исходных (а), прокаленных при 500 (б), 800 (в), 1200 °C (г).

даются при 148, 347 и 597 °C и относятся к карбоксильным (возможно, к физически адсорбированному CO_2 на основных центрах УНТ), ангидрида карбоновой кислоты и лактонным группам. Обнаруженный факт может быть объяснен тем, что после деструкции карбоксильных и ангидрида карбоновой кислоты групп на поверхности углерода формируются активные реакционные центры, которые при комнатной температуре реагируют с кислородом воздуха и парами воды, что приводит к восстановлению меньшего количества исходных функциональных групп. Вероятно, для образования цельного графенового слоя на местах дефектов необходима более высокая температура прокалывания, а степень графитизации УНТ при термообработке при 500 °C недостаточна для “залечивания” дефектов, которые при контакте с кислородом частично формируют кислородсодержащие функциональные группы. Количественное соотношение функциональных групп следующее: карбоксильных — 19.8 %, ангидрида карбоновой кислоты — 25.9 % и лактонных — 54.3 %, а энергии активации десорбции — 87.5, 128.9 и 180.9 кДж/моль соответственно. При сравнении коли-

чественных соотношений кислородсодержащих функциональных групп, полученных из разложения спектров по функции Гаусса образцов УНТ_{исх} и УНТ⁵⁰⁰, отмечено существенное снижение содержания карбоксильных и ангидрида карбоновой кислоты групп для УНТ⁵⁰⁰, кроме того, в этом образце уменьшается соотношение ангидридных групп к карбоксильным (от 1.7 до 1.3). Энергии активации деструкции групп УНТ⁵⁰⁰ уменьшаются по сравнению с УНТ_{исх}. Десорбция CO с поверхности образца УНТ⁵⁰⁰ наблюдалась в температурном интервале 390—850 °C с максимумом при 690 °C. Сдвиг начала выделения CO в высокотемпературную область на 60 °C по сравнению с УНТ_{исх} можно объяснить термической обработкой нанотрубок при 500 °C, которая приводит к уменьшению вклада ангидрида карбоновой кислоты функциональных групп в профиль максимума.

В спектрах десорбции образца УНТ⁸⁰⁰ сигнал CO_2 отсутствует, что мы связываем с разрушением карбоксильных, ангидрида карбоновой кислоты и лактонных функциональных групп при прокалывании УНТ при 800 °C (рис. 2, в). Такая обработка образца позволяет необратимо удалять с

поверхности группы, при разложении которых образуется углекислый газ. Температурный интервал десорбции CO 460—850 °C свидетельствует о присутствии на поверхности нанотрубок всех типов функциональных групп, которые при деструкции образуют монооксид углерода (кроме ангидрида карбоновой кислоты). Максимум выделения оксида для УНТ⁸⁰⁰ при 690 °C совпадает с максимумом для образца УНТ⁵⁰⁰, а интенсивность сигнала меньше в 2—3 раза.

Для образцов УНТ¹²⁰⁰ профиль десорбции CO в диапазоне 585—850 °C с очень низкой интенсивностью свидетельствует о присутствии на поверхности следовых количеств хемосорбированного кислорода. Вероятно, он принадлежит к наиболее устойчивым карбонильным и хинонным функциональным группам. Термообработка УНТ при 1200 °C приводит к полному разрушению фенольных и эфирных групп.

Поверхность УНТ представляет собой графеновую плоскость, содержащую дефекты, в основном, в виде кислородсодержащих функциональных групп. Гидрофильно-гидрофобные свойства таких материалов, в первую очередь, будут зависеть от концентрации хемосорбированного кислорода на их поверхности. С графеновым слоем, который является гидрофобным центром адсорбции, вода взаимодействует за счет слабых диссипативных сил. Кислород, который является гидрофильным центром адсорбции, образует водородные связи с молекулами воды.

Профиль десорбции H_2O с УНТ¹²⁰⁰ имеет ярко выраженный фоновый характер, что свидетельствует о гидрофобности образца (рис. 2, з). В связи с остаточной концентрацией кислорода на поверхности УНТ¹²⁰⁰ вода практически не образует водородных связей. Вероятно, она десорбируется при комнатной температуре при предварительном вакуумировании УНТ. В образце УНТ⁸⁰⁰ присутствуют фенольные, эфирные, карбонильные и хинона функциональные группы, которые влияют на адсорбцию воды. ТПД-спектры H_2O для УНТ⁸⁰⁰ показывают выделение ее незначительного количества с поверхности образца с максимумом при 90 °C. Образцы УНТ_{исх} и УНТ⁵⁰⁰, содержащие на поверхности все типы функциональных групп, имеют подобные профили десорбции воды с выраженными максимумами при 90—100 °C. Для двух образцов УНТ со значительной концентрацией кислорода профиль десорбции H_2O имеет выраженный высокотемпературный “хвост”. Полимерная природа УНТ, межтрубное пространство, места контакта нанотрубок, полости нано-

трубок вносят свой вклад в кинетические параметры десорбции воды. Для образцов углеродных нанотрубок, синтезированных матричным методом, температурный максимум десорбции воды составляет 85—90 °C [17, 18].

Окисление УНТ азотной кислотой или перекисью водорода производилось для синтеза катализаторов гидрогенизации [3, 19, 20]. При изучении ТПД окисленных нанотрубок, как и в случае УНТ_{исх}, были обнаружены вышеописанные функциональные группы. По расчетам профиля десорбции CO_2 [20] относительное количество кислородсодержащих функциональных групп следующее: ангидрида карбоновой кислоты — 62 %, карбоксильных — 26 %, лактонных — 12 %, а из ТПД кривой CO были получены такие данные: фенольных — 79 %, ангидрида карбоновой кислоты — 13 %, карбонильной/хинонной — 7 %.

Таким образом, ТПД-профили CO_2 и CO окисленных углеродных нанотрубок свидетельствуют о термической деструкции карбоксильных, ангидрида карбоновой кислоты, лактонных, фенольных, эфирных, карбонильных и хинонных функциональных групп. Образцы нанотрубок, обработанные в инертной атмосфере при 500 °C, имели все вышеуказанные типы функциональных групп, но интенсивность сигнала от CO_2 значительно уменьшилась. Температура прокаливания 800 °C позволяет необратимо удалять с поверхности нанотрубок карбоксильные, ангидрида карбоновой кислоты и лактонные функциональные группы. Образец приобретает ярко выраженные гидрофобные характеристики. На поверхности углеродных нанотрубок, обработанных при 1200 °C, выявлено остаточное содержание кислорода. Профиль десорбции H_2O с образца имеет ярко выраженный фоновый характер, что свидетельствует об очень высокой степени гидрофобности образца.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано ряд вуглецевих нанотрубок з різною концентрацією хемосорбованого кисню з питомою поверхнею 176—637 м²/г. Методом температурно-програмованої десорбції з мас-спектрометричним контролем у зразках окислених нанотрубок встановлено присутність функціональних груп: карбоксильних, ангідриду карбонової кислоти, лактонних, фенольних, ефірних, карбонільних та хінонних. Показано, що після прожарювання зразків в інертній атмосфері при 800 °C з поверхні вуглецевих зразків повністю зникли карбоксильні, ангідриду карбонової кислоти та лактонні функціональні групи. У прожарених при 1200 °C вуглецевих нанотрубках виявлено слідові кількості кисню у вигляді карбонільних та хінонних функціональних груп.

SUMMARY. The series of carbon nanotubes with various concentration of chemisorbed oxygen and specific surface at 176–637 m²/g has been synthesized. By means of the temperature-programming desorption with mass-spectrometry control in the samples of oxidated nanotubes has been established such functional groups: carboxylic, carboxylic acid anhydride, lactone, phenolic, etheric, carbonyl and hinone. It is shown that after thermal heating of the samples in inert atmosphere at 800 °C carboxylic, carboxylic acid anhydride and lactone functional groups have been disappeared. The residual number of oxygen was discovered as carbonyl and hinone functional groups in the heated at 1200 °C carbon nanotubes.

1. Daniel S., Rao T.P., Rao K.S. et al. // Sensors and Actuators. -2007. -**122**, № 2. -P. 672—682.
2. Shen J., Huang W., Wu L et al. // Composites Pt A: Appl. Science and Manufacturing. -2007. -**38**, № 5. -P. 1331—1336.
3. Liang Y., Zhang H., Yi B. et al. // Carbon. -2005. -**43**. -P. 3144—3152.
4. Ke G., Guan C.W., Tang C.Y. et al. // Chinese Chem. Lett. -2007. -**18**, № 3. -P. 361—364.
5. Vermisoglou E.C., Georgakilas V., Kouvelos E. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. -2007. -**99**, № 1–2. -P. 98—105.
6. Бричка С.Я., Белякова Л.А., Приходько Г.П., Роик Н.В. // Изв. Акад. YFY. Сер. Хим. -2006. -№ 10. -С. 1712—1715.
7. Туров В.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Цапко

М.Д. // Журн. физ. химии. -2006. -**80**, № 4. -С. 689—694.

8. Grobert N. // Materials Today. -2007. -**10**, № 1–2. -P. 28—35.
9. Ahn J.H., Shin H.S., Kim Y.J., Chung H. // J. Alloys and Comp. -2007. -**434–435**. -P. 428—432.
10. Yang D., Hu J., Wang C. // Carbon. -2006. -**44**, № 15. -P. 3161—3167.
11. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P. // J. Thermal Anal. and Calorimetry. -2006. -**86**, № 1. -P. 109—114.
12. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P. // Mater. Chem. Phys. -2006. -**96**, № 2–3. -P. 396—401.
13. Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // J. Amer. Chem. Soc. -1951. -**73**. -P. 373—380.
14. Кислюк М.У., Розанов В.В. // Кинетика и катализ. -1995. -**36**. -С. 89—98.
15. Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Sementsov Yu.I. et al. // Carbon. -2004. -**42**, № 12–13. -P. 2581—2587.
16. Belin T., Epron F. // Mater. Science and Engineer. B. -2005. -**119**. -P. 105—118.
17. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В. и др. // Журн. физ. химии. -2004. -**78**, № 1. -С. 133—138.
18. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В., Кислый Ю.А. // Неорган. материалы. -2004. -**40**, № 12. -С. 1455—1458.
19. Gomes H.T., Samant P.V., Serp Ph. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. -2004. -**54**. -P. 175—182.
20. Pawelec B., Parola V.La., Navarro R.M. et al. // Carbon. -2006. -**44**. -P. 84—98.

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

Поступила 07.02.2008

УДК 543.272.2

**И.П. Матушко, В.К. Яцимирский, Н.П. Максимович,
Н.В. Никитина, В.Б. Ищенко, П.М. Силенко, В.П. Ручко, Г.И. Сколяр**

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К МОНООКСИДУ УГЛЕРОДА ПРОМОТИРОВАННЫХ 3d-МЕТАЛЛАМИ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SnO₂

Изучена чувствительность к СО сенсорных материалов на основе диоксида олова с добавками кобальта, никеля, железа или меди. Показано, что чувствительность проходит через максимум при увеличении концентрации каждой из добавок. По влиянию добавок 3d-металла на чувствительность сенсоры образуют следующий ряд: Co > Fe ≥ Ni > Cu.

Для измерения концентрации горючих и токсичных газов в воздухе широкое распространение получили адсорбционно-полупроводниковые сенсоры на основе оксидов металлов [1]. При высоких температурах сенсоры реагируют

на присутствие газа изменением своей проводимости, что связано с протеканием на поверхности полупроводника-оксида гетерогенно-каталитических окислительных реакций с участием анализируемого газа [2, 3].

© И.П. Матушко, В.К. Яцимирский, Н.П. Максимович, Н.В. Никитина, В.Б. Ищенко, П.М. Силенко, В.П. Ручко, Г.И. Сколяр, 2008

Цель настоящей работы — исследование чувствительности к монооксиду углерода сенсорных материалов на основе диоксида олова, легированного сурьмой, с добавками 3d-металлов (Co, Cu, Ni, Fe).

Сенсорные материалы готовили соосаждением гидроксидов олова и сурьмы с последующим высушиванием и спеканием осадка на воздухе при 973 К. Осадок тщательно растирали до размеров зерна 40 мкм. Далее образцы пропитывали солянокислыми растворами хлоридов кобальта, железа, никеля или меди разных концентраций ($1.6 \cdot 10^{-2}$ — $10 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Co, $1.6 \cdot 10^{-2}$ — $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Fe, $0.025 \cdot 10^{-2}$ — $0.4 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Cu и $0.05 \cdot 10^{-2}$ — $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Ni) и спекали при 863 К на воздухе. Содержание переходного металла в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Величину удельной поверхности образцов ($S_{уд}$) устанавливали методом тепловой десорбции аргона. Рентгенофазовый анализ показал наличие только фазы SnO_2 .

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что $S_{уд}$ исследованных образцов приблизительно одинаковы (20—22 м²/г) и близки к $S_{уд}$ сенсорного материала без добавок (22 м²/г). С ростом концентрации пропиточного раствора (C) количество металла (g) в образцах увеличивается. Это увеличение имеет тенденцию к насыщению (g_m). Расчет величины g_m показал, что она отвечает не скольким процентам заполнения поверхности SnO_2 .

Конструктивно сенсор представлял собой плоскую керамическую плату с платиновым нагревателем и измерительными электродами, между которыми находился газочувствительный слой [4] на основе пасты из мелкодисперсного порошка сенсорного материала. Пасту наносили на платы с последующим спеканием при 863 К в атмосфере воздуха.

В качестве меры чувствительности сенсоров в работе использован “отклик сенсорного покрытия” (R_O/R_{CO}) — отношение электрического сопротивления сенсора на воздухе (R_O) к его сопротивлению в смеси воздуха с монооксидом углерода (R_{CO}) при постоянной концентрации CO в воздухе (1000 ± 50 ppm). Данная характеристика (R_O/R_{CO}) является распространенной [1, 2, 5, 6] для сравнения чувствительности адсорбционно-полупроводниковых сенсоров. Ею можно пользоваться при условии, что между отношением сопротивлений и концентрацией определяемого газа существует линейная зависимость, что и выполняется в наших условиях. Для исследования отклика сенсоров применяли специально приготовленные в баллонах под давлением и аттестованные в Ук-

Т а б л и ц а 1

Содержание металла в исследованных образцах (g, % мас.) в зависимости от концентрации пропиточного раствора ($C \cdot 10^2$, моль/л) и величина удельной поверхности ($S_{уд}$, м²/г) образцов

Добавка	Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$C \cdot 10^2$, моль/л	% мас.	
				g	g_m
Без добавок	1	22.0	0	0	0
Кобальт	2	20.8	1.6	0.086	0.300
	3	21.7	3.2	0.111	
	4	24.8	6.0	0.153	
	5	22.4	10.0	0.225	
	6	22.2	0.05	0.004	
Никель	7	21.7	0.2	0.014	0.120
	8	21.4	0.8	0.044	
	9	24.8	1.5	0.065	
	10	20.3	1.6	0.176	
Железо	11	20.2	3.2	0.261	0.600
	12	20.8	4.0	0.313	
	13	21.1	6.0	0.366	
	14	21.2	0.025	0.018	
Медь	15	20.4	0.10	0.034	0.093
	16	21.1	0.15	0.039	
	17	20.1	0.40	0.083	

раинском национальном центре стандартизации, метрологии и сертификации газовые смеси.

Изменение R_O/R_{CO} в зависимости от содержания добавки в сенсорном материале 3d-металла изучали на электрическом испытательном стенде при значениях мощности нагревателя сенсора 0.3—0.45 Вт и постоянном содержании CO в воздухе 0.1 % об. Для получения достоверных результатов с учетом естественного разброса характеристик полупроводниковых сенсоров одного состава для каждой концентрации пропиточного раствора было исследовано не менее 5 сенсоров. Масса газочувствительного материала сенсоров была одинакова и составляла в среднем $3 \cdot 10^{-4}$ г.

Для определения доли кислорода, участвующего в формировании величины R_O , сенсор прогревали в течение 1 ч в атмосфере воздуха при рабочей температуре T_1 , отвечающей мощности нагревателя сенсора 0.4 Вт, и измеряли величину его электрического сопротивления. Далее замещали воздух азотом особой чистоты и снова измеряли сопротивление сенсора. Изменение электрического сопротивления сенсора (λ_1) рассчитывали по

следующей формуле:

$$\lambda_1 = \frac{R_O^{T_1}}{R_{N_2}^{T_1}}, \quad (1)$$

где $R_O^{T_1}$ и $R_{N_2}^{T_1}$ — электрическое сопротивление сенсора в воздухе и в азоте соответственно при температуре T_1 .

Процесс замещения газовой среды осуществляли не менее 5 раз для подтверждения стационарности величин $R_O^{T_1}$ и $R_{N_2}^{T_1}$.

Для доказательства полноты десорбции кислорода с поверхности сенсора при замене воздуха на азот сенсор прогревали в азоте при более высокой температуре (T_2) до установления постоянного значения сигнала сенсора и затем возвращали его в предыдущий температурный режим. Изменение электрического сопротивления сенсора (λ_2) рассчитывали в этом случае по формуле:

$$\lambda_2 = \frac{R_{N_2}^{T_1}}{R_{N_2}^{T_2}}, \quad (2)$$

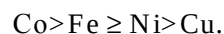
где $R_{N_2}^{T_2}$ — сопротивление сенсора в азоте при температуре T_2 .

Опыты повторяли не менее 5 раз для выяснения равновесности сигналов сенсора при смене температурного режима его работы.

На рисунке представлены зависимости чувствительности сенсоров к монооксиду углерода от количества введенных в них добавок Co, Fe (рисунк, а) и Ni, Cu (б). Видно, что добавки 3d-металлов увеличивают чувствительность сенсоров

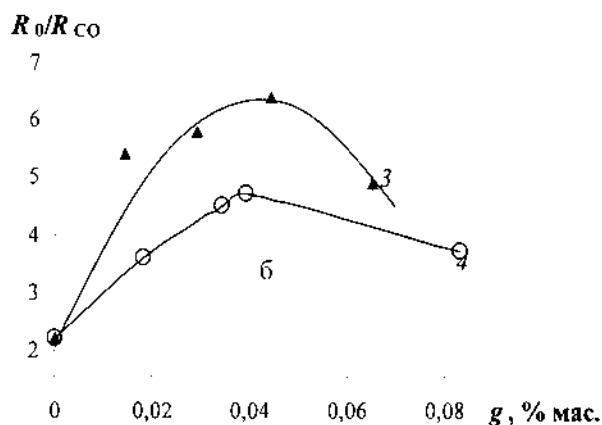
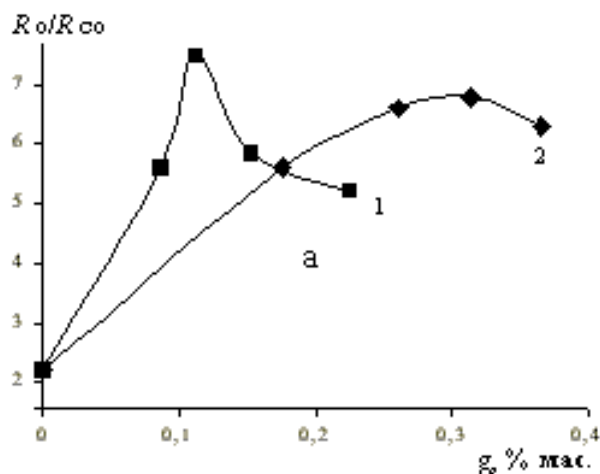
к CO по сравнению с материалом без добавок, при этом зависимость чувствительности от количества каждой из введенных добавок проходит через максимум. Следует отметить, что максимум наблюдается при всех рабочих температурах сенсоров (при всех значениях мощности тока, потребляемого нагревателями сенсоров). Кроме того, при повышении температуры сенсоров чувствительность их к CO также проходит через максимум для каждой из введенных добавок 3d-металлов.

По чувствительности к монооксиду углерода наиболее активным является сенсор с добавкой Co, а наименее активным — с добавкой Cu. Наиболее чувствительные в концентрационных пределах данной добавки сенсоры образуют следующий ряд:



Установлено также, что введение добавок Co, Ni и Fe увеличивает величину R_O по сравнению с сенсором без добавок. При этом величина R_O проходит через максимум при увеличении количества каждой из этих добавок.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании сенсоров, можно объяснить следующим образом. Количество кислорода в поверхностном слое сенсора отражается на величине R_O . Результаты опытов, в которых воздушное окружение находящегося в рабочем режиме сенсора заменяли на азот особой чистоты, приведены в табл. 2. Изменение электрического сопротивления сенсора (λ_1 и λ_2) фиксировали в зависимости от количества введенных добавок. Установлено, что величина λ_2 повторялась с циклами прогрева сенсоров и, как это видно из табл. 2, имела небольшое значение по сравнению с λ_1 . Это позволяет утверждать, что



Зависимость чувствительности сенсоров (R_O/R_{CO}) к CO от содержания добавок Co (1), Fe (2) (а) и Ni (3), Cu (4) (б) в составе сенсорного материала при мощности нагревателя сенсора 0.4 Вт.

Т а б л и ц а 2

Электрическое сопротивление сенсоров в воздухе (R_O), изменение электрического сопротивления сенсоров (λ_1 , λ_2) и чувствительность (R_O/R_{CO}) к СО сенсоров на основе SnO_2 с добавками оксидов 3d-металлов

Добавка	Образец	g^* , % мас.	Среднее R_O , кОм	Среднее, %		Среднее R_O/R_{CO}
				λ_1	λ_2	
Без добавок	1	0	12	28	1.1	2.2
Кобальт	2	0.086	26	57	1.1	5.6
	3	0.111	225	110	1.3	7.5
	4	0.153	220	100	1.3	5.8
	5	0.225	27	70	1.1	5.2
Никель	6	0.004	18	34	1.2	3.2
	7	0.014	31	62	1.2	5.4
	8	0.044	51	70	1.1	6.4
	9	0.065	38	55	1.4	4.9
Железо	10	0.176	790	53	1.4	5.6
	11	0.261	940	87	1.5	6.6
	12	0.313	780	80	1.6	6.8
	13	0.366	640	55	1.4	6.2
Медь	15	0.034	8	25	1.4	4.5
	17	0.083	7	21	1.1	3.7

* g — содержание добавки в сенсорном материале.

величина λ_1 действительно коррелирует с количеством кислорода в поверхностном слое сенсоров.

Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о следующем: количество кислорода, хемосорбированное поверхностью сенсора с кобальтом, железом и никелем при любом количестве добавки больше, чем для сенсора без добавок; при увеличении количества добавки в сенсорном материале величина λ_1 проходит через максимум и симбатно с ней изменяется величина R_O и чувствительность сенсоров к СО.

Поскольку сенсор реагирует на кислород, удаленный из матрицы (SnO_2) [7], то решающую роль в чувствительности сенсоров должна играть граница раздела фаз между матрицей диоксида олова и частицами нанесенных оксидов переходных металлов. Именно эта граница является наиболее благоприятным местом для хемосорбции кислорода [8], который вступает в реакцию с СО на поверхности сенсорного материала. Повышение количества кислорода в поверхностном слое способ-

ствует увеличению сопротивления сенсоров и возрастанию скорости реакции окисления СО, что приводит, соответственно, к повышению чувствительности сенсора (табл. 2). Наблюдаемый максимум на кривых зависимости R_O и чувствительности сенсора от количества добавок Со, Ni и Fe можно объяснить изменением длины границы раздела фаз между зернами введенного оксида металла и диоксида олова. При введении добавок начальное увеличение длины границы раздела фаз вызывает увеличение количества реакционноспособного кислорода, что отражается в увеличении величины R_O и чувствительности сенсоров к СО. При дальнейшем увеличении количества добавки возможна агрегация зерен нанесенной добавки, что должно уменьшать длину границы и приводить как к уменьшению R_O , так и к снижению чувствительности сенсоров к СО, что и наблюдается экспериментально. Возможность уменьшения чувствительности сенсоров под влиянием укрупнения размеров зерен чувствительного материала сенсора отмечали и другие исследователи [9]. Факт влияния количества добавок на размеры зерен и, соответственно, на длину границ между ними и зернами SnO_2 был установлен нами на примере образцов с добавками оксидов кобальта при исследовании их микроструктуры.

Экспериментально установлено, что для сенсоров с добавками меди величина R_O уменьшается при добавлении Си, а чувствительность сравнительно мало зависит от содержания введенной меди (табл. 2). Аномальное поведение сенсоров с добавками меди становится понятным, если учесть возможность замещения медью ионов олова в регулярной решетке SnO_2 при прибавлении меди и последующем высокотемпературном спекании материала. Эта возможность возникает, прежде всего, из-за близости размеров ионов меди (+2) и олова (+4), радиусы которых равны 0.72 и 0.71 Å соответственно. При этом, поскольку валентность меди (+2) меньше, чем валентность олова (+4), в процессе замещения освобождаются свободные электроны, которые увеличивают электрическую проводимость материала, что наблюдается и в нашей работе, и в работах других авторов [10]. Большая проводимость сенсора делает его нечувствительным к электронным процессам на поверхности, вследствие чего сенсоры с добавками меди обладают самой малой чувствитель-

ностью к СО из всех исследованных.

Прохождение чувствительности сенсора через максимум при увеличении температуры, что наблюдалось для всех введенных добавок 3d-металлов (рисунок), можно объяснить тем, что с увеличением температуры скорость реакции окисления монооксида углерода возрастает настолько, что процесс окисления сосредоточивается на внешней поверхности газочувствительного материала, не затрагивая при этом внутреннюю активную поверхность материала-полупроводника. За счет этого при повышении температуры чувствительность сенсора уменьшается. Аналогичное поведение сенсоров было отмечено и в работе [11].

РЕЗЮМЕ. Вивчено чутливість до СО сенсорних матеріалів на основі діоксиду олова з добавками кобальту, нікелю, заліза або міді по відношенню до карбон монооксиду. Показано, що чутливість проходить через максимум при збільшенні концентрації кожної з добавок. За впливом добавки 3d-металу на чутливість сенсори утворюють такий ряд: $\text{Co} > \text{Fe} \geq \text{Ni} > \text{Cu}$.

SUMMARY. Carbon monoxide sensitivity of SnO_2 -based sensor materials doped with Co, Ni, Fe or Cu was investigated. It was shown that the sensitivity of sensor

materials passed through the maximum with increasing of the quantity of each doped elements. Corresponding the influence of the doped 3d-metals the sensors formed the following series of their sensitivity: $\text{Co} > \text{Fe} \geq \text{Ni} > \text{Cu}$.

1. *Prudenziati M.* // Handbook of sensors and actuators 1. -Elsevier Science, 1994.
2. *Ivanovskaya M., Kotsikau D., Faglia G. et al.* // Sensors and Actuators. -2003. -**B93**. -P. 422—423.
3. *Vorotyntsev V., Maximovich N., Yermolina L. et al.* // Ibid. -1996. -**B35–36**. -P. 333—337.
4. *Maksymovych P., Maksymovych N.* // Ibid. -2000. -**B65**. -P. 310—311.
5. *Ивановская М.И., Орлик Д.П.* // Журн. физ. химии. -1995. -**69**, вып. 5. -С. 1827—1830.
6. *Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**, вып. 5. -С. 302—306.
7. *Maximovich N.* // Sensors and Actuators. -1993. -**B13–14**. -P. 600—601.
8. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. -М.: Академ-книга, 2004. -С. 679.
9. *Kapler J., Barsan N., Weimar U. et al.* // Fresenius J. Anal. Chem. -1998. -**361**. -P. 110—114.
10. *Pagnier T., Boulova M., Galerie A. et al.* // Sensors and Actuators . -2000. -**B71**. -P. 134—139.
11. *Hirokyi Yamaura, Koji Moriya, Norio Miura, Noboru Yamazoe* // Ibid. -2000. -**B65**. -P. 39—40.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

Поступила 24.01.2008

УДК 543.4:543.721

О.М. Трохименко

СОРБЦИЯ ВОССТАНОВЛЕННОГО МОЛИБДОФОСФАТА ПЕНОПОЛИУРЕТАНАМИ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ

Изучена сорбция восстановленных молибдофосфатов пенополиуретанами на основе простых и сложных полиэфиров, а также их сополимеров. В качестве восстановителей использованы Sn (II), аскорбиновая кислота, аскорбиновая кислота в присутствии антимонитартрата калия. Сделаны выводы о влиянии на сорбцию типа сорбента и химической природы восстановителя.

Для определения малых количеств фосфатов физико-химическими методами, как правило, осуществляют их предварительное концентрирование в форме молибдофосфатов. Наиболее распространена жидкостная экстракция кислородсодержащими растворителями, а также малополярными растворителями в виде ионных ассоциатов с высокомолекулярными аминами и основными красителями [1, 2]. В последнее десятилетие получили распространение сорбционные методы концентрирования, отличающиеся большей эффективностью. Одним из сорбентов, особенно эффективным для концентрирования гетерополикомплексов, являются пенополиуретаны (ППУ). ППУ содержат в своем составе функциональные группы органических растворителей [3], которые экстрагируют гетерополикомплексы и поэтому эффективно их сорбируют [4]. Сорбцию на ППУ изучали преимущественно на препаративно полученных гетерополикомплексах [5]. Однако при получении разбавленных водных растворов эти формы в отсутствие минеральных кислот и избытка изополимолибдатов, необходимых для образования и существования гетерополикомплексов в водных растворах, подвергаются ряду кислотно-основных превращений с образованием ненасыщенных комплексов. Следует отметить, что восстановленные комплексы более устойчивы к такого рода превращениям по сравнению с окисленными формами. В зависимости от соотношения окислительно-восстановительных потенциалов гетерополикомплексов и восстановителя могут образовываться не только продукты с разным количеством введенных электронов, но и разного химического состава и заряда. Последнее возможно вследствие дополнительного комплексообразова-

ния между восстановленным гетерополикомплексом и избытком восстановителя или продуктом его окисления. Сорбция восстановленных молибдофосфатов в присутствии избытка изополимолибдатов исследовалась в работах [6, 7]. Однако влиянию природы восстановителя и типа ППУ на процесс сорбции уделялось незначительное внимание.

Цель данной работы — изучение сорбции молибдофосфата, восстановленного Sn (II), аскорбиновой кислотой, аскорбиновой кислотой в присутствии антимонитартрата калия с использованием ППУ различного типа.

Исходный водный раствор дигидрофосфата калия (х.ч.) с концентрацией 0.5 мг PO_4^{3-} в см^3 готовили растворением точной навески препарата. Растворы меньшей концентрации получали разбавлением исходного раствора. Водные растворы восстановленных молибдофосфатов (ВМФ) готовили согласно [8—10]. Для десорбции комплексов с поверхности ППУ использовали ацетон (х.ч.). ППУ на основе простых полиэфиров марки 5-30 (ППУ-1), сложных полиэфиров марки 35-98 (ППУ-2) и их сополимера марки ЭР (ППУ-3) производства Киевского завода "Радиал" нарезали кубиками размером $\sim 3 \times 3 \times 3$ мм и последовательно промывали раствором разбавленной серной кислоты, водой и ацетоном согласно [11].

Спектры ЯМР ^{31}P записаны на приборе Varian 400 МГц с использованием датчика диаметром 5 мм, эталоном служила 85 %-я H_3PO_4 . Электронные спектры поглощения растворов и спектры диффузного отражения сорбатов на ППУ получены на спектрофотометре Specord M-40. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2МП.

Сорбцию изучали в статическом режиме. Для

этого в стаканы соответствующей емкости вносили 25—250 см³ исследуемого раствора ВМФ и навески ППУ массой 0.100 ± 0.001 г, удаляли шпателем из сорбента пузырьки воздуха и перемешивали магнитной мешалкой 1—30 мин. Остаточную или равновесную концентрацию исследуемых комплексов в растворе определяли фотометрически. После процесса сорбции ППУ отделяли от раствора, промывали водой и отжимали между листами фильтровальной бумаги. Сорбент с сорбатом использовали для получения спектров диффузного отражения и ацетоновых десорбатов. Величину сорбции (Γ , %), емкость сорбента по ВМФ (a , моль/г) рассчитывали по формулам $\Gamma, \% = (C - [C])/C \cdot 100 \%$, $a = (C - [C])V/m$, где C и $[C]$ — соответственно начальная и остаточная для (Γ , %) или равновесная концентрация ВМФ, моль/дм³; V — объем раствора, дм³; m — масса сорбента, г. Десорбцию комплексов с поверхности ППУ в зависимости от времени контактирования фаз исследовали в статическом режиме. Для этого навеску ППУ с сорбатом массой 0.100 г смешивали в стакане с определенным объемом ацетона и перемешивали магнитной мешалкой 1—30 мин.

Для получения восстановленных синих гетерополикомплексов используют химическое и электрохимическое восстановление окисленных желтых комплексов, а также их прямое получение из компонентов, например, ортофосфата, Мо (VI) и Мо (V). В стандартных методиках определения фосфора в водах в качестве восстановителей рекомендуются Sn (II) [8] и аскорбиновая кислота в присутствии антимоилтартрата калия [9]. Имеются сведения, что Sn (IV) и Sb (V) входят в состав восстановленных комплексов, образуя, например, $\text{SiSn}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ и $\text{PSb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ [12]. По другим сведениям [13], Sb (V) играет роль катализатора процесса восстановления. Для исследования состояния фосфорсодержащих гетерополикомплексов в растворах наиболее информативным является метод ЯМР ³¹P, который применен нами для уточнения состояния желтого и восстановленного молибдофосфата в водных растворах в изученных условиях. При pH ≤ 1 и $C_{\text{Mo(VI)}}:C_{\text{P(V)}} \leq 20$ наблюдали две линии молибдофосфата с химическими сдвигами –0.96 и –3.20 м.д. (табл. 1). Последняя линия характеризует насыщенный комплекс структуры Кеггина $\alpha\text{-[PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ [14]. Линии с химическими сдвигами, близкими к –1 м.д., относят [14] к ненасыщенным ГПК либо 11-го ($\text{[PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$) (структура Кеггина без

Т а б л и ц а 1

Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ³¹P окисленного и восстановленного молибдофосфатов ($C_{\text{P}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{P}}:C_{\text{Mo}} = 1:40$, pH 1, $C_{\text{P}}:C_{\text{восст}} = 1:2$)

Восстановитель	$\delta^{31}\text{P}$, м.д.
—	–1.10; –3.20
Sn (II)	–5.39
Аскорбиновая кислота	–4.02
Аскорбиновая кислота в присутствии антимоилтартрата калия	–11.81

одного октаэдра), либо 9-го рядов ($\text{[PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$) (структура Кеггина без трех октаэдров одной триады). Введение в систему восстановителя приводит к смещению равновесия в сторону образования одной формы ВМФ с отличающимися значениями химических сдвигов для каждого восстановителя (см. приведенные выше данные). Отметим, что сигналу с химическим сдвигом ~ –5 м.д. соответствуют двухэлектронные продукты восстановления молибдофосфата, а сигналам около –11 м.д. — четырехэлектронные сини [13]. Смещение полученных нами сигналов в сильное поле по сравнению с указанными величинами, возможно, указывает на вхождение металлов (Sn (II), Sb (V)) в состав гетерополикомплексов за счет замещения ими вакансий в структуре гетерополианиона.

При изучении сорбции ВМФ на ППУ выявлено, что сорбционное равновесие в системе водный раствор ВМФ—сорбент устанавливается в течение 20 (ППУ-1) и 25 мин (ППУ-2, ППУ-3) и практически не зависит от используемого восстановителя.

Опыты показали, что интервал pH (1—4) максимальной сорбции ВМФ для всех типов ППУ и изученных восстановителей более узкий по сравнению с интервалом pH (1—7) их устойчивости в водных растворах. Для окисленного молибдофосфата [11], наоборот, интервал pH (0.8—3.0) сорбции шире, чем их интервал pH (1.0—2.5) устойчивости. Очевидно, верхняя граница pH сорбции указанных комплексов связана с началом процесса протонизации ППУ [3].

Изучение влияния концентрации молибдата на сорбцию ВМФ проведено при постоянном соотношении H^+/Mo , равном 75, поскольку в кислой среде при введении в систему молибдата протоны расходуются на образование изополикислот. Из рис. 1, кривая 1, видно, что 20-кратного избытка молибдата по сравнению с фосфатом доста-

точно для количественного извлечения ВМФ (восстановитель — аскорбиновая кислота). Установлено, что для количественного извлечения ВМФ необходим меньший избыток молибдата (рис. 1, кривая 2), чем для его количественного образования. Очевидно, это связано с тем, что в процессе сорбции ВМФ выводится из водного раствора и равновесие сдвигается в сторону образования комплекса при меньших избытках молибдата.

При использовании аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя изотермы сорбции ВМФ для всех трех типов ППУ принадлежат к изотермам L-типа (рис. 2, кривые 4–6 и 7–9). Рассчитанные из этих изотерм значения предельной сорбции (a_p , мкмоль/г) и констант сорбции (K , дм³/моль) приведены в табл. 2. Видно, что значения предельной сорбции для всех типов ППУ практически совпадают и приближаются к 0.07 ммоль/г.

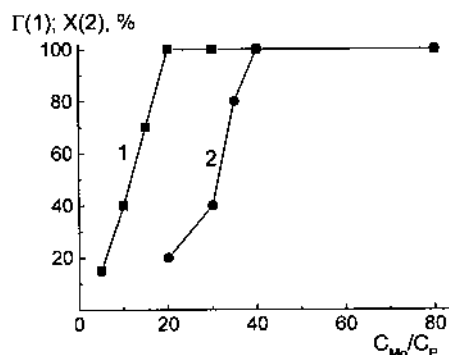


Рис. 1. Зависимость степени сорбции (1) и степени образования (2) ВМФ от соотношения концентраций молибдат- и фосфат-ионов. Восстановитель — аскорбиновая кислота. $C_{H^+}/C_{Mo(VI)} = \text{const} = 75$; $C_{\text{восст}}/C_P = 12$.

Т а б л и ц а 2

Емкость ППУ по ВМФ

Восстановитель	Тип ППУ	Емкость ППУ по ВМФ, ммоль/г	Константа сорбции, дм ³ /моль
Аскорбиновая кислота	ППУ-1	0.062	$7.4 \cdot 10^5$
	ППУ-2	"	"
	ППУ-3	"	"
Аскорбиновая кислота + антимоилтартрат калия	ППУ-1	0.075	$2.7 \cdot 10^5$
	ППУ-2	"	"
	ППУ-3	"	"
Sn (II)	ППУ-1	0.093	—
	ППУ-2	0.093	—
	ППУ-3	0.200	—

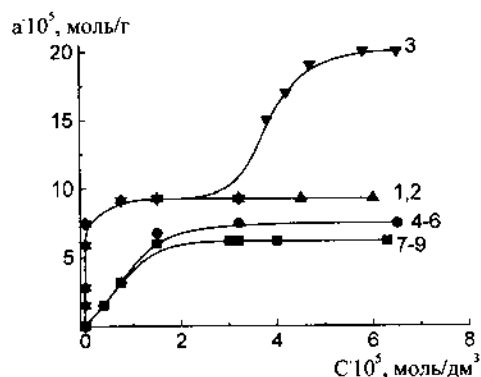


Рис. 2. Изотермы сорбции ВМФ на поверхности ППУ-1 (1,4,7), ППУ-2 (2,5,8) и ППУ-3 (3,6,9). Восстановитель: Sn (II) (1—3); аскорбиновая кислота в присутствии антимоилтартрата калия (4—6); аскорбиновая кислота (7—9). $C_{\text{восст}}/C_P = 12$. $T = 295$ К.

При использовании Sn (II) в качестве восстановителя для ППУ-1 и ППУ-2 изотермы сорбции ВМФ принадлежат к изотермам Н-типа (рис. 2, кривые 1,2), для ППУ-3 соответствующая изотерма состоит из двух участков, каждый из которых также принадлежит к Н-типу (рис. 2, кривая 3). Н-тип изотерм может свидетельствовать о сильном химическом сродстве сорбата к сорбенту.

Электронные спектры ВМФ при использовании исследованных восстановителей отличаются значениями λ_{max} и молярных коэффициентов светопоглощения. Состояние ВМФ в фазе ППУ изучали методом спектроскопии диффузного отражения. При переходе комплексов из водных растворов на поверхность сорбента наблюдали bathochromic смещение максимумов отражения по сравнению с соответствующими максимумами поглощения комплексов в водных растворах. На рис. 3 в качестве примера приведены спектры диффузного отражения ВМФ на ППУ-1 и ППУ-2 и электронный спектр поглощения ВМФ в водных растворах при использовании Sn(II).

Сорбированный ВМФ (восстановитель — Sn (II)) не вымывается с поверхности ППУ кислородсодержащими растворителями (спирты, кетоны, простые и сложные эфиры), в которых гетерополикомплексы хорошо растворимы, что также указывает на хемосорбционный процесс. Однако ВМФ, полученный при помощи аскорбиновой кислоты, количественно вымывается ацетоном с поверхности сорбента, причем λ_{max} десорбата практически совпадает с λ_{max} комплекса в водном растворе.

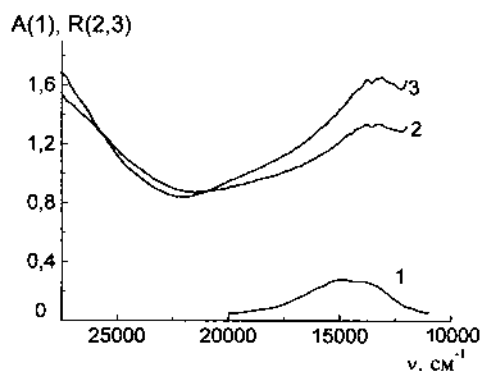


Рис. 3. Электронный спектр водного раствора ВМФ (1) и его спектры диффузного отражения на поверхности ППУ-1 (2) и ППУ-2 (3). Восстановитель — Sn (II). 50 мкг PO_4^{3-} , $V_{\text{водн. фазы}} = 100 \text{ см}^3$, $m_{\text{ППУ}} = 0.3 \text{ г}$.

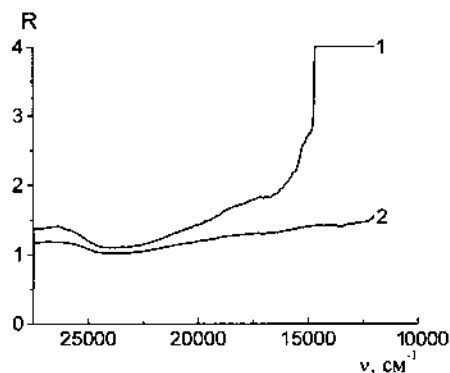


Рис. 4. Спектры диффузного отражения на свежизготовленном (1) и хранившемся около двух лет на воздухе (2) ППУ-3. 50 мкг PO_4^{3-} , $m_{\text{ППУ}} = 0.3 \text{ г}$.

Сравнение эффективности извлечения ВМФ приводит к выводу, что большей сорбционной способностью обладает ППУ-1, что характерно также для гетерополикомплексов с центральными атомами As и Si [6, 7]. Это объяснено [5] тем, что при взаимодействии между молекулой гетерополикомплекса и эфирными звеньями ППУ образуется водородная связь. Простые эфирные группы более склонны к образованию водородной связи, чем сложноэфирные. Наиболее эффективным восстановителем является аскорбиновая кислота в присутствии антимонитартрата калия.

Между растворителями и сорбентами имеется очень существенное с практической точки зрения различие: органические растворители представляют собой индивидуальные химические вещества, сорбенты же — это материалы, что указывает на невоспроизводимость их свойств [15]. Сорбционные свойства материалов могут несколько меняться в зависимости от производителя и даже от партии к партии. Кроме того, материа-

лы на основе органических полимеров подвергаются “старению” под действием света, влаги и атмосферы и их свойства также будут зависеть от времени и условий хранения. Подтверждением этому служат спектры диффузного отражения ВМФ на свежизготовленном ППУ-2 (рис. 4, кривая 1) и этом же сорбенте, хранившемся на воздухе около двух лет (кривая 2). Видно, что на “состарившемся” сорбенте интенсивность максимума отражения ВМФ существенно ниже. В составе свежизготовленных ППУ есть химические группы, обладающие восстановительными свойствами [3], которые содействуют дополнительному восстановлению комплекса. При хранении сорбента эти группы окисляются кислородом воздуха. Вследствие этого уменьшается максимум в спектрах отражения сорбированных комплексов.

Таким образом, для сорбционно-спектроскопического определения микроколичеств ортофосфатов в виде ВМФ марка ППУ не имеет принципиального значения. Чувствительность методик определения будет определяться выбранным восстановителем. Важным является то обстоятельство, что для одной серии работ необходимо использовать по возможности свежизготовленный сорбент одной партии одного производителя.

РЕЗЮМЕ. Досліджено сорбцію відновлених молібдофосфатів пінополіуретанами на основі етерів і естерів, а також їх сополімерів. Як відновники використано Sn (II), аскорбінову кислоту, аскорбінову кислоту в присутності антимонілтартрата калію. Зроблено висновки про вплив на сорбцію типу сорбенту і хімічної природи відновника.

SUMMARY. Sorption preconcentration of reduced molybdophosphate on polyurethan foam on the base of polyether, polyester and their copolymer was studied. As a reduced reagent was applied Sn (II), ascorbic acid, ascorbic acid in present potassium-stybiun tartrat. The conclusion about influence on sorption of type of sorbent and of chemical nature of reductant was made.

1. Дорохова Е.Н., Алимарин И.П. // Успехи химии. -1979. -**48**, № 5. -С. 930—955.
2. Алимарин И.П., Дорохова Е.Н., Живописцев В.П. и др. // Там же. -1984. -**39**, № 6. -С. 965—982.
3. Braun T, Navratil Y. D, Farag A.B. Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science. -Boca Raton.: CRC Press, 1985.
4. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. // Успехи химии. -2002. -**71**, № 2. -С. 180—197.
5. Дмитриенко С.Г., Гончарова Л.В., Рунов В.К. и др. // Журн. физ. химии. -1997. -**71**, № 12. -С. 2227—2230.
6. Khan A.S, Chow A. // Talanta. -1985. -**32**, № 3. -Р.

- 241—243.
7. Трохименко О.М., Сухан В.В., Набиванец Б.И. // Химия и технол. воды. -1999. -**21**, № 2. -С. 140—146.
 8. ГОСТ 18309-72. Вода питьевая. Методы определения содержания полифосфатов. -Изд-во стандартов, 1972.
 9. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. -М.: Изд-во СЭВ, 1987. -Т. 1. -С. 1046—1070.
 10. Цыганок Л.П. // Журн. аналит. химии. -1992. -**47**, № 7. -С. 1184—1199.
 11. Трохименко О.М., Сухан В.В., Набиванец Б.И. // Журн. общ. химии. -1999. -**69**, № 2. -С. 215—218.
 12. Fournier M., Massart R., Souchay P. // Compt. rend. Acad. Sci. -1971. -**272C**, № 5. -Р. 451—454.
 13. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. -Новосибирск: Наука, сиб. отд-е, 1990.
 14. Pettersson L., Andersson I., Chman L.-O. // Inorg. Chem. -1986. -**25**, № 26. -Р. 4726—4733.
 15. Зайцев В.Н. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 7. -С. 688.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 10.07.2007

УДК 543.422.3;543.645.9

Ж.О. Кормош, І.П. Гунька, Я.Р. Базель

СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДИКЛОФЕНАКУ *

Створений диклофенак-селективний електрод — сенсор, що містить як електроактивну речовину йонний асоціат диклофенаку з малахітовим зеленим. Робочий інтервал рН електрода 6—11. Інтервал лінійності електродної функції знаходиться в межах $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, крутизна 37.0—59.0 мВ/рС.

На протязі тридцяти років дослідження йоно-селективних електродів (ЙСЕ) продовжує залишатися важливим і перспективним напрямком в аналітичній хімії. Очевидно, це пов'язано із перевагами методу потенціометрії (простота, експресність, чутливість, селективність, можливість проведення аналізу в каламутних і забарвлених середовищах і т.п.) над іншими методами аналізу [1, 2].

На даний час існує більш як п'ятдесят лікарських засобів, що відрізняються за своєю хімічною структурою, але класифікуються як нестероїдні протизапальні препарати (НПЗП) [3]. Натрій диклофенак (ДК) ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ —2-[(2,6-дихлорофеніл)аміно]бензен ацетат) належить до однієї з найчисельніших фармакологічних груп, що застосовуються в сучасній клінічній практиці. Різні виробники випускають на основі ДК фармацевтичні форми під назвами: артрозан, диклоран, наклофен, ортофен, вольтарен. Активною речовиною всіх цих препаратів є натрієва або калієва сіль диклофенаку.

Для контролю вмісту ДК у субстанціях і лікарських формах (таблетки, капсули, мазі) використовуються методи потенціометричного [4—6], хроматографічного [7—10], гравіметричного [11],

флуориметричного [12—14] визначення. Важливе місце займають і методи спектрофотометрії [15—17], зокрема, із використанням основних барвників як реагентів для утворення відповідної аналітичної форми [18—21].

Дослідження йоноселективних електродів отримали в останній час широкий розвиток. Відомі спроби використання йонних асоціатів (ЙА) за участю основних барвників як електроактивних речовин ЙСЕ, проте в літературі обмаль відомостей про такі електроди [22—26]. Тому, на наш погляд, дослідження і вивчення умов та закономірностей утворення, осадження ЙА із реагентами класу основних барвників, створення на їх основі йоноселективних електродів, а також нових ефективних аналітичних форм і методів йонометричного визначення органічних сполук, зокрема фармпрепаратів, є перспективним та актуальним напрямком аналітичної хімії.

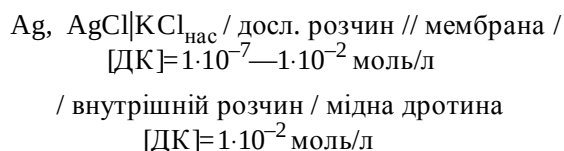
У даній роботі розглянута можливість створення йоноселективного електрода на основі йонного асоціату диклофенаку із трифенілметановим барвником малахітовим зеленим як нового сенсору на диклофенак.

Для виконання експерименту готували вихід-

* Роботу виконано за підтримки міжнародного Вишеградського фонду (№ 997015), наукових грантів MVTs Mad/Ukr/SSSR/UPJS 07.

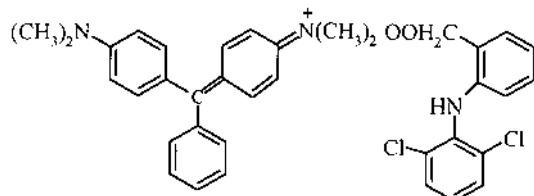
ний стандартний розчин ДК з концентрацією $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для цього точну наважку натрієвої солі диклофенаку розчиняли у дистильованій воді. Робочі розчини ДК $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л готували послідовним розведенням вихідного розчину у дистильованій воді в день експерименту. Йонну силу підтримували 0.1 М розчином КСІ. Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину [27] з відповідним значенням рН, яке контролювали потенціометрично на йонометрі зі скляним електродом.

Потенціометричне вимірювання проводили на йонометрі И-160.М (похибка вимірювання ± 1.0 мВ); як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭВЛ-1М 3 при температурі 25.0 °С. При вимірюваннях користувалися класичною схемою будови електрохімічного кола:



Для моделювання складу мембрани використовували ПВХ; були досліджені мембрани, пластифіковані дибутилфталатом (ДБФ), діоктилфталатом (ДОФ), динонілфталатом (ДНФ), дибутилсебаценатом (ДБС), трикрезилфосфатом (ТКФ).

ЙА диклофенаку із малахітовим зеленим був синтезований за досить простою методикою. Спочатку приготували 10^{-2} М розчини малахітового зеленого і диклофенаку натрію. Тоді по краплях, при постійному перемішуванні до розчину барвника додавали розчин ДК і суміш залишали при кімнатній температурі на 2 год для відстоювання. Осад, що випав, фільтрували та декілька раз промивали холодною дистильованою водою, після чого сушили при кімнатній температурі на повітрі 48 год. Структура йонного асоціату диклофенаку із малахітовим зеленим подана нижче:



Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани готували згідно з рекомендаціями [28] наступним чином. Зважували 0.2 г ПВХ, відповідну кількість виділеного ЙА (щоб концентрація складала 5–25 % від загальної маси мембрани), а потім суміш ретельно перемішували для гомогенізації. Після цього

го вводили 0.1 мл пластифікатора (ДБФ, ДОФ, ДБС, ТКФ, ДНФ), 0.5 мл розчинника пластифікатора (циклогексанону або тетрагідрофурану). Отриманий розчин переносили в форму (кільце діаметром 1.7 см), попередньо приклеєну до скляної пластини і сушили на повітрі протягом 1–2 діб. Ступінь гомогенізації мембран оцінювали за допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі LEICAVMHTAUTO.

Використовували зразки ПВХ різного ступеня полімеризації (600—1700) виробництва Росії та Франції.

Літературні дані свідчать, що йонна проникність мембранних електродів визначається природою електроактивної речовини (ЕАР) та мембранного розчинника-пластифікатора, а матриці (найчастіше полівінілхлоридній) відводиться роль інертного структуротвірного елементу. Таким чином, робота досліджуваного сенсору на диклофенак оцінювалася з точки зору впливу на нього складу мембрани (вмісту ЕАР), рН середовища, природи та вмісту розчинника-пластифікатора, часу відгуку, концентрації внутрішнього розчину тощо.

Виявилось, що найкращі електродні характеристики мають мембрани, що пластифіковані ДНФ та ТКФ (рис. 1), причому крутизна електродних функцій близька або відповідає теоретичному значенню Нернстівської функції для однозарядних йонів (табл. 1). Досліджували також вплив концентрації внутрішнього розчину порівняння. Використовували $1 \cdot 10^{-2}$ і $5 \cdot 10^{-2}$ М розчини диклофенаку. Встановлено, що концентрація внутрішньо-

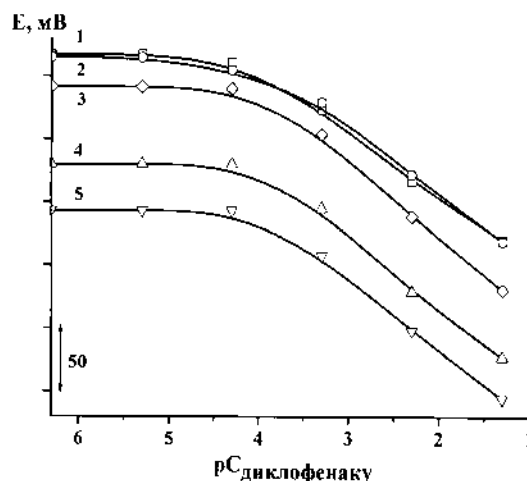


Рис. 1. Залежність електродного потенціалу ЙСЕ від концентрації йонів диклофенаку; пластифікатор: 1 — ДБФ; 2 — ДОФ; 3 — ТКФ; 4 — ДБС; 5 — ДНФ. 0.1 М КСІ, рН 8, 10 % ЙА.

Т а б л и ц я 1

Характеристики * хіміко-аналітичних властивостей ЙСЕ
(0.1 М КСІ, рН 8, 10 % ЙА)

Пластифі- катор	М·10 ² , моль/л	s, мВ/рС _{ДК}	<i>a</i>	<i>C</i> _{min} ·10 ⁵
			моль/л	
ДБФ	1	39 ± 1	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.3
ДБФ	5	39 ± 2	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.2
ДБС	1	57 ± 2	1·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.3
ДОФ	1	39 ± 1	1·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.3
ТКФ	1	57 ± 1	1·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	7.9
ДНФ	1	59 ± 1	1·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.3

* М — концентрація внутрішнього розчину диклофенаку, s — крутизна, *a* — лінійність електродної функції, *C*_{min} — чутливість визначення.

го розчину у вказаних межах не має суттєвого впливу на динамічний інтервал та електродні функції системи. Робоча область рН функціонування електрода лежить в інтервалі 6–11 (рис. 2), що відповідає домінуванню у водному розчині однозарядної аніонної форми диклофенаку.

Вимірювали також середній час, необхідний для того, щоб потенціал мембранного електрода досягнув значення, що відрізняється на ± 2 мВ від кінцевого рівноважного значення. Час відклику електрода становить 2–3 с для концентрацій ДК в межах 10⁻⁴–10⁻² моль/л і 5–6 с — для 10⁻⁷–10⁻⁵ моль/л розчинів диклофенаку (рис. 3). Після досягнення рівноваги значення потенціалу залишається постійним протягом 5 хв. Час життя електрода визначається в основному частотою його використання і становить в середньому 4–5 місяців від дня його виготовлення. З часом спостерігається порушення структури їх мембрани, що й призводить, імовірно, до обмеження терміну життя електродів.

При вивченні впливу вмісту ЕАР у мембрані дослідження показали, що в межах 5–25 % ЕАР крутизна електродної функції зберігається. Деякі незначні зміни помітні у величині межі виявлення. Було досліджено також вплив концентрації фоновго електроліту. Її збільшення принципово не впливає на електродні характеристики в системі, помітні зміни лише у ве-

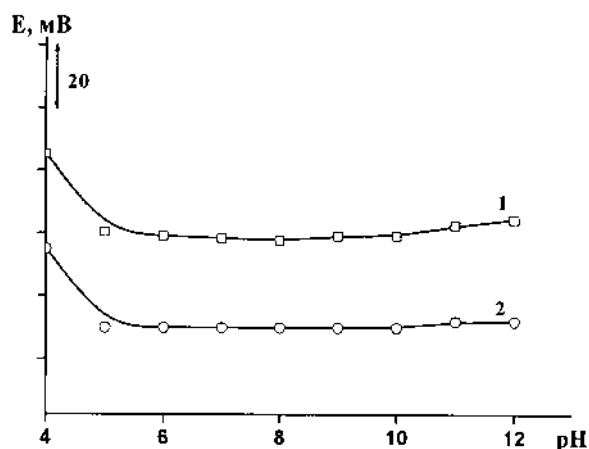


Рис. 2. Вплив рН на відклик електрода:
1 — рС 3.0; 2 — рС 3.3. 0.1 М КСІ, 10 % ЙА, ДНФ.

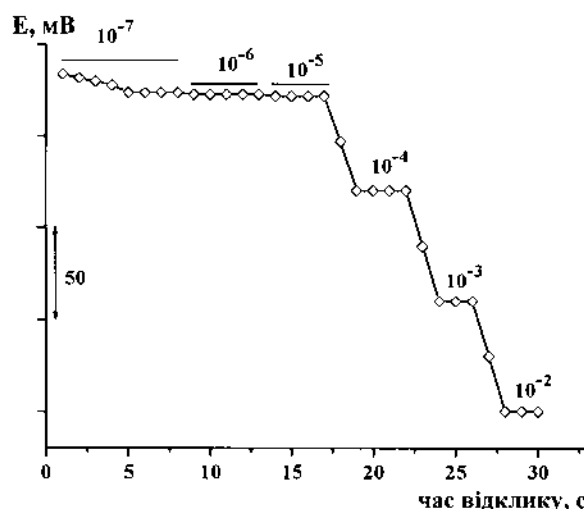


Рис. 3. Час відклику електрода на йони диклофенаку.
0.1 М КСІ; рН 8, 10 % ЙА; ДНФ.

Т а б л и ц я 2

Вплив концентрації фону та вмісту ЙА в мембрані на потенціал системи
(рН 8, ДНФ, 1·10⁻² моль/л, ДК — концентрація внутрішнього розчину)

Вміст ЕАР, %	Фон — 0.1 М КСІ			Фон — 0.5 М КСІ		
	s, мВ/рС _{ДК}	<i>a</i>	<i>C</i> _{min} ·10 ⁵	s, мВ/рС _{ДК}	<i>a</i>	<i>C</i> _{min} ·10 ⁵
		моль/л			моль/л	
5	56 ± 2	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	5.7	57 ± 2	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	3.7
10	59 ± 1	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.3	59 ± 2	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	6.1
18	58 ± 1	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	4.2	57 ± 1	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	4.0
25	55 ± 1	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	3.5	57 ± 1	5·10 ⁻⁴ –5·10 ⁻²	3.2

Т а б л и ц я 3

Селективність методів визначення ДК за допомогою ЙСЕ

Інтерферент	Fe (II)- фталогіанін [5]	Комплекс ДК з ГДПБ [3]	Pt Hg ₂ (ДК) ₂ графіт, [4]	ЙА ДК з малахітовим зеленим
	$-\lg K_{\text{ДК,Г}}^{\text{pot}}$			
Cl ⁻	2.3	2.6	0.36	5.0
Br ⁻	3.3	3.3	Не дослідили	4.6
I ⁻	2.9	Не дослідили	Те ж	3.5
NO ₂ ⁻	3.2	—	—	4.0
NO ₃ ⁻	2.0	2.3	Не заважає	4.3
SCN ⁻	3.5	Те ж	Не дослідили	3.7
Тартрат	3.6	—	—	5.0
Бензоат	3.3	—	2.1	4.6
Саліцилат	2.7	—	2.0	2.2
Глюкоза	3.2	2.8	Не заважає	5.0
Mg ²⁺	Не дослідили	3.2	Не дослідили	Те ж
Ca ²⁺	Те ж	3.1	Те ж	—
Na ⁺	—	1.3	—	—
K ⁺	—	3.0	—	—
Гліцин	—	2.6	—	—
Гістидин	—	Не дослідили	—	—
Перхлорат	—	—	Не заважає	2.8

личинах C_{min} (табл. 2). Взагалі природа і концентрація фонових електролітів є дуже важливою при вимірюванні електродного потенціалу. Його аніон не повинен конкурувати з потенціалвизначуваним аніоном за місце в мембрані [22].

Одним із важливих питань, яке й досі не має єдиної теорії пояснення, є питання селективності. Відомо тільки, що для такого типу електродів потенціометрична селективність доволі складна і залежить від екстракційної селективності розчинника та специфічності зв'язку, що існує між активними центрами з протийонами.

Коефіцієнти селективності створеного диклофенак-селективного електрода встановлювали згідно з рекомендаціями IUPAC [29] (методом окремих розчинів). Встановлено, що визначенню ДК не заважають Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Na⁺, K⁺, тартрат, цитрат бензоат, саліцилат, фталат-йони, глюкоза, оксалат, гліцин, гістидин, аспірин, кратні кількості Br⁻, I⁻, SCN⁻, ClO₄⁻ та інші. В табл. 3 приведено порівняльну характеристику коефіцієнтів селективності створеного сенсору з іншими, на даний час відомими, методами йонометричного визначення диклофенаку за допомогою ЙСЕ. Бачимо, що створений нами сенсор в багатьох випадках вирізняється вищою селективністю.

Щоб оцінити придатність досліджуваної системи для визначення диклофенаку в роботі з реальними збірками, встановлювали вміст диклофенаку у фармацевтичних препаратах (табл. 4).

Для визначення вмісту диклофенаку в лікарських препаратах у твердих формах наважку препарату розтирали до порошкоподібного стану, зважували, розчиняли у 25 мл дистильованої води і відділяли від твердих частинок (добавок) фільтруванням. Вносили 5 мл буферного розчину рН 8, 5 мл 1.0 М розчину KCl і доводили об'єм до мітки у колбі на 50 мл.

Розчини для ін'єкцій ретельно переносили у мірну колбу на 50 мл, прибавляли 5 мл буферного розчину рН 8, 5 мл 1.0 н. KCl і доводили об'єм дистильованою водою до мітки. Вимірювали потенціал індикаторного мембранного електрода в отриманому розчині і за калібрувальним графіком знаходили концентрацію визначуваного компонента.

Результати аналізу наведено в табл. 4. Правильність результатів співставляли порівнянням з даними, отриманими стандартною методикою визначення ДК [30].

Т а б л и ц я 4

Результати визначення диклофенаку у різних фармацевтичних препаратах ($n = 5$; $p = 0.95$) *

Зразок	Знайдено натрію диклофенаку			
	створеним сенсором		методом потенціометричного титрування [6]	
	мг	RSD, %	мг	RSD, %
Вольтарен	74.5 ± 1.0	1.1	74.6 ± 0.8	0.9
Диклак	74.3 ± 1.0	1.1	74.7 ± 0.6	0.6
Диклоберл	74.6 ± 1.1	1.2	74.7 ± 0.9	1.0
Наклофен дуо	74.5 ± 1.4	1.5	74.5 ± 1.0	1.1
Диклофенак ретард	74.0 ± 1.2	1.3	74.6 ± 0.9	1.0

* Вміст ДК згідно із специфікацією, 75.0 мг.

Таким чином, синтезований ЙА малахітового зеленого та диклофенаку може бути використаний як ЕАР для диклофенак-селективного електрода. Досліджено умови роботи запропонованого сенсору на основі ЙА в залежності від рН розчину, природи пластифікатора, концентрації внутрішнього розчину, концентрації диклофенака, часу відгуку, часу життя електрода та ін. Вивчено питання селективності мембранного сенсора. На основі вивченої системи створено чутливий та селективний сенсор на диклофенак, який апробовано при аналізі диклофенаквмісних медичних препаратів.

РЕЗЮМЕ. Разработан диклофенак-селективный электрод с пластифицированной поливинилхлоридной мембраной. Электрод содержит ионный ассоциат диклофенака с малахитовым зеленым и линейен в пределах изменения концентрации диклофенака $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ М с крутизной электродной функции 37—59 мВ/рС. Данный мембранный электрод использовали как сенсор для определения диклофенака в фармацевтических препаратах. Правильность результатов определения оценивали сравнением со стандартной методикой потенциометрического титрования, которая предлагается Фармакопеей Украины.

SUMMARY. A diclofenac-selective electrode with the plasticized polyvinylchloride membrane has been designed. The electrode contains an ionic associate of diclofenac with a malachite green and responds to diclofenac in a linear range of $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l with a slope of 30—63 mV/pC. The potentiometric analysis of sodium diclofenac in pharmaceutical formulations was carried out by proposed membrane electrode and compared with the results of potentiometric titration presented by the Pharmacopoeia of Ukraine.

1. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды: Пер. с чешс. -М.: Мир, 1989.
2. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт: Пер. с англ. -М.: Мир, 1985.
3. Дзяк Г.В. // Лікування та діагностика. -1997. -№ 3. -С. 12—16.
4. Shamsipur M., Jalali F., Ershad S. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -2005. -37. -P. 943—947.
5. Santini A.O., Pezza H.R., Pezza L. // Talanta. -2006. -68. -P. 636—642.
6. Hassan S.S.M., Mahmoud W.H., Elmosallany M.A.F.,

- Almazzooqi M.H. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -2005. -39. -P. 315—321.
7. Chmielewska A., Konieczna L., Plenis A. et al. // Biomed. Chromatography. -2006. -20. -P. 119—124.
8. Mayer B.X., Namiranian K., Dehghanyar P. et al. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -2003. -33. -P. 745—754.
9. Arcelloni C., Lanzi R., Pedercini S. et al. // J. Chromatography B. -2001. -763. -P. 195—200.
10. Rokar R., Kmetec V. // Ibid. -2003. -788. -P. 57—64.
11. Tubino M., Souza R.L. // J. AOAC Internat. -2005. -88, № 6. -P. 1684—1687.
12. Arancibia J.A., Boldrini M.A., Escandar G.M. // Talanta. -2000. -52. -P. 261—268.
13. Damiani P.C., Bearzotti M., Cabezyn M.A., Olivieri A.C. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -1999. -20. -P. 587—590.
14. Kousy N.M.El. // Ibid. -1999. -20. -P. 185—194.
15. Chasemi J., Niazi A., Ghobadi S. // Pharm. Chem. J. -2005. -39, № 12. -P. 671—675.
16. Garcяа M.S., Albero M.I., Sanchez-Pedreco C., Molina J. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -1998. -17. -P. 267—273.
17. Matin A.A., Farajzadeh M.A., Joyuban A. // IL Farmaco. -2005. -60. -P. 855—858.
18. Agatonovic-Kustrin S., Zivanovic Lj., Zecevic M., Radulovic D. // J. Pharm. and Biomed. Anal. -1997. -16. -P. 147—158.
19. Кормош Ж.О., Гунька І.П., Бабаць К.С., Базель Я.Р. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хім. -2006. -№ 15—16. -С. 41—45.
20. Кормош Ж.О., Гунька І.П., Базель Я.Р. // Укр. хім. журн. -2008. -№ 1. -С. 64—68.
21. Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya. // MOXA. -2007. -№ 2. -С. 76—82.
22. Базель Я.Р. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 12. -С. 1252—1256.
23. Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya. et al. // Central Europ. J. Chem. -2007. -5, № 3. -P. 813—823.
24. Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya. et al. // J. Iran. Chem. Soc. -2007. -4, № 4. -P. 408—413.
25. Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya. et al. // Analyt. Chem.: An Indian J. -2007. -4, № 4. -P. 808—813.
26. Kormosh Zh., Hunka I., Bazel Ya. // Chinese Chem. Let. -2007. -18, № 9. -С. 1103—1106.
27. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. V-е изд.: Пер. и доп. -М.: Химия, 1979.
28. Камман К. Работа с ионоселективными электродами: Пер. с нем. -М.: Мир, 1980.
29. Buck R.P., Linder E. // Pure Appl. Chem. -1994. -66. -P. 2527—2535.
30. Государственная Фармакопея Украины. -Харьков: Гос. предприятие „Научно-экспертный фармакопейный центр”, 2004.

Волинський державний університет ім. Лесі Українки, Луцьк
Ужгородський національний університет
Університет ім. П.Й.Шафарика, Кошіце (Словаччина)

Надійшла 04.12.2007

УДК 547.979.733

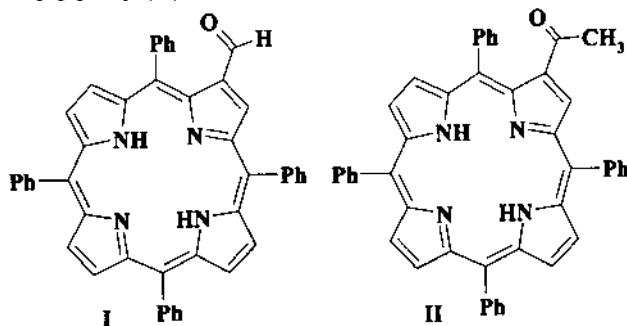
С.В. Водзінський, В.М. Ганевич, Г.М. Кириченко, Ю.В. Ішков

СИНТЕЗ 2-АЦЕТИЛ-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНІЛПОРФІРИНУ

Обробка хлороформно-спиртового розчину 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину розчином діазометану в ефірі приводить водночас з відомим 2-ацетоніл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірином до недоступного раніше 2-ацетил-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину. В чистому хлороформі головним продуктом реакції стає 2-ацетил-2,3-циклопропа-5,10,15,20-тетрафенілхлорин.

Функціональні похідні синтетичного 5,10,15,20-тетрафенілпорфірина (ТФП) широко використовуються в хімії порфіринів для отримання низки різноманітних сполук, які мають унікальні фізико-хімічні властивості та використовуються як моделі природних порфіринів [1]. 2-Форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин (I) є чи не найдоступнішим тетраарилпорфірином з функціональною групою, його синтетичний потенціал ще далеко не вичерпано [2, 3].

Разом з тим найближчий гомолог порфірину (I) — 2-ацетил-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин (II) до останнього часу був невідомий. Ацилювання металокомплексів ТФП за Фріделем–Крафтсом приводить до складної суміші продуктів, з якої були виділені димери та продукти внутрішньомолекулярної циклізації [4]. Проте порфірин II, як і I, має бути дуже цікавою та цінною вихідною сполукою для хімії синтетичних порфіринів [5]. Досліджуючи упродовж тривалого часу хімічні властивості формілпорфірину (I) [6], ми задалися метою розробити зручний метод отримання ацетилпорфірину (II).



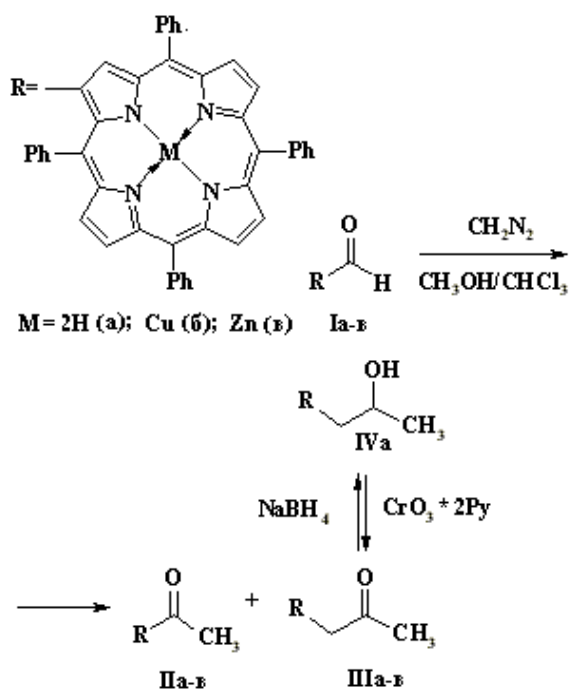
Для досягнення цієї мети ми вирішили скористатись реакцією формілпорфіринів з діазометаном. Взаємодія кетонів та альдегідів з діазоме-

таном широко використовується в органічному синтезі для отримання гомологічних сполук, причому у випадку альдегідів головними продуктами є метилкетони, але у залежності від будови субстрата, розчинника та умов проведення реакції можливе утворення як гомологічних кетонів, так і епоксидів [7, 8].

Взаємодії з діазометаном різноманітних похідних порфіринів, у тому числі й природних, присвячено декілька робіт [9—13], але тільки в одній розглядається його реакція з формілпорфіринами. Диметиловий ефір диформілдейтеропорфірину IX при обробці діазометаном перетворювався на складну суміш продуктів — кетонів, епоксидів та інших неідентифікованих сполук [13].

Ми дослідили реакцію діазометану з 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірином (Ia) та його мідним (Iб) і цинковим (Iв) комплексами.

Взаємодія 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (Ia) з 7-мольним надлишком діазометану у хлороформно-метанольному розчині при кімнатній температурі протягом 18 хв приводить до повного зникнення вихідного порфірину та утворення більш полярної речовини. В ПМР-спектрі цієї речовини поряд з сигналами порфіринових та фенільних протонів у слабких полях ($\delta = 7\text{—}9$ м.д.) ми спостерігали два практично однакових за інтенсивністю сигнали метильних протонів при 2.312 та 1.970 м.д., синглет метиленової групи при 4.19 м.д. та 2 широкі синглети центральних NH-протонів при -2.676 та -2.735 м.д. Наявність майже однакових за інтенсивністю сигналів з m/z 656 та 670 у ФАВ мас-спектрі цієї речовини дозволила нам зробити висновок, що це суміш приблизно рівних частин хроматографічно нероздільних 2-ацетил-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (IIa) та 2-ацетоніл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (IIIa). Для роз-



ділення цієї суміші ми скористались добре відомою різницею у реакційноздатності аліфатичних та ароматичних кетонів при їх відновленні до спиртів. Обробка суміші порфіринів IIa і IIIa тетрагідроборатом натрію у суміші розчинників хлороформ—метанол при кімнатній температурі приводила до відновлення 2-ацетонілпорфірину (IIIa) до відповідного спирту (IVa), тоді як 2-ацетилпорфірин (IIa) залишався незмінним. Розділення сполук IIa та IVa колонковою хроматографією на силікагелі не викликало утруднень. Спирт IVa окислювали надлишком комплексу Сарета у дихлорометані з виходом 79 % до вихідного 2-ацетонілпорфірину IIIa, причому виявилось, що останній відновлюється тетрагідроборатом натрію у порфірин IVa з майже кількісним виходом. Таким чином, вихід 2-ацетонілпорфірину IIIa [14] в реакції порфірину Ia з діазометаном дорівнював 30 %.

Мідний комплекс альдегіда Ib реагував з діазометаном повільніше, при 7-кратному надлишку діазометану в хлороформно-метанольному розчині протягом 26 хв утворюється 25 % мідного комплексу ацетилпорфірину IIб та 46 % мідного комплексу ацетонілпорфірину IIIб. На відміну від вільних порфіринів IIa і IIIa мідні комплекси IIб і IIIб добре розділялись за допомогою ТШХ або колонкової хроматографії.

В аналогічних умовах цинковий комплекс альдегіду Ів реагував з діазометаном ще повільніше, ніж мідний комплекс Ib, загальний вихід

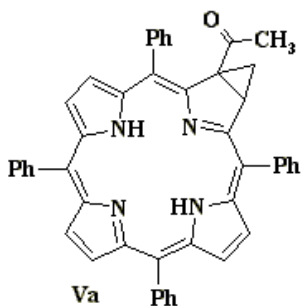
ацетилпорфірину IIв (41 %) та ацетонілпорфірину IIIв (44 %) був вищий, а побічних продуктів у реакції було помітно менше. Цинкові комплекси IIв і IIIв розділялись за допомогою колонкової хроматографії дещо гірше, ніж мідні комплекси IIб та IIIб.

Таким чином, у середовищі $CHCl_3/CH_3OH$ реакція альдегіда Ia та його комплексів Ib,в з діазометаном йшла порівняно швидко, проте ацетилпорфірини IIa–в завжди утворювались у трохи менших кількостях, ніж ацетонілпорфірини IIIa–в. Якщо замість метанола використовувати ізопропанол, час реакції помітно зростає та рахувався вже багатьма годинами, тому ми збільшили кількість діазометану до 10 молей на 1 моль порфірину. У цьому випадку виходи головних продуктів реакції були помірними, причому ацетилпорфіринів (IIa–в) завжди було дещо більше, ніж ацетонілпорфіринів (IIIa–в) (таблиця).

Несподіваний результат ми отримали при проведенні реакції альдегіду Ia з діазометаном у чистому хлороформі без спирта. Реакція йшла швидше, ніж у суміші хлороформу з ізопропанолом, але 2-ацетилпорфірин IIa та 2-ацетонілпорфірин IIIa були в цьому випадку міноними продуктами. Головним продуктом реакції була менш полярна сполука (Va), якій на підставі мас-спектрометрії, ПМР- та електронної спектроскопії була приписана будова 2-ацетил-2,3-циклопропа-5,10,15,20-тетрафенілхлорину. Так, значення m/z для молекулярного йона сполуки Va, як і IIIa, дорівнювало 670 а.о.м. та відповідало приєднанню до молекули альдегіду Ia двох метиленових груп. У ПМР-спектрі Va ми спостерігали поряд з синглетом метильного протону при 1.823 м.д. сигнали суміжного β -пі-

Виходи продуктів взаємодії альдегідів Ia–в з діазометаном у різних розчинниках при температурі 20 °C

Сполука	$CHCl_3/CH_3OH$, 3:1		$CHCl_3/i-C_3H_7OH$, 3:1		$CHCl_3$	
	Час реакції, хв	Вихід, %	Час реакції, год	Вихід, %	Час реакції, год	Вихід, %
Ia	18	28	25	26	2.5	7
IIa	18	30	25	19	2.5	17
Va	18	0	25	0	2.5	33
IIб	26	25	25	25	2	0
IIIб	26	46	25	20	2	0
IIв	35	41	20	29	11	16
IIIв	35	44	20	23	11	36



рольного протону при 1.554 м.д. та два квадруплета магнітно нееквівалентних метиленових протонів циклопропільного замісника при 4.028 та 2.815 м.д.. Крім того, викривлення площини макроциклу через анілювання екзоциклу проявилось в послабленні ароматичного кільцевого току порфірину, внаслідок чого сигнали його центральних NH-протонів у порівнянні зі сполуками IIa та IIIa були зсунуті в більш слабкі поля до -1.706 м.д. Електронний спектр сполуки Va був характерний для хлоринів (порфіринів з відновленим одним подвійним зв'язком) з інтенсивною довгохвильовою смугою при 656 нм.

Утворення хлорину Va можна пояснити первісною атакою діазометану по найбільш електронодефіцитному в макроциклі β -пірольному положенню, сусідньому з формільною групою, з наступною циклізацією та атакою другою молекулою діазометану вже по карбонільному вуглецю. Подібну реакцію утворення циклопропахлорину при приєднанні діазометану по β -пірольному положенню електронодефіцитних 5,10,15,20-тетра(пентафторфеніл)порфірину або цинкового комплексу ТФП спостерігали автори робіт [15, 16].

Сpektри ПМР були записані на спектрометрі DPX-300 фірми Bruker з робочою частотою 300.13 МГц, внутрішній стандарт — ТМС, розчинник CDCl_3 . Мас-спектри FАВ записані на приладі VС 7070 EQ. Десорбція йонів здійснювалась пучком атомів ксенона з енергією 8 кВ з матриці, яка є розчином досліджуваної сполуки у 3-нітробензиловому спирті. Точні маси молекулярних йонів визначались при розв'язуючій здатності мас-спектрометра 10000. Електронні спектри поглинання записані на спектрофотометрі Spеcоrd M-40 в CHCl_3 ($c=10^{-5}$ моль/л). ТШХ здійснювали на пластинках Silufol UV-254, елюент — бензол і бензол-гексан (3:1). Для колонкової хроматографії використовували силікагель L 40/100, елюент — толуол. Розчин діазометану в ефірі отримували за методикою, описаною в роботі [17], концентрація 0.38 моль/л, реакції карбонільних сполук з діазометаном здійснювали при 20 °С. 2-фор-

мил-5, 10,15,20-тетрафенілпорфірин Ia отримували, як описано в роботі [18].

Взаємодія альдегідів (Ia-в) з діазометаном в системі розчинників хлороформ—метанол (3:1). До розчину 0.104 г ($1.48 \cdot 10^{-4}$ моль) цинкового комплексу 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (Iв) у суміші 30 мл хлороформа та 10 мл метанола додавали 2.74 мл ($1.04 \cdot 10^{-3}$ моль) ефірного розчину діазометану (0.38 моль/л) та перемішували (табл. 1). Потім додавали 0.2 мл оцтової кислоти і розчинник відганяли до сухого залишку при зниженому тиску. Залишок розчиняли в толуолі та хроматографували на силікагелі (30×1 см).

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфіринатоцинк-2-іл)-пропан-2-он (IIIв). Першу зону збирали, розчинник упарювали до сухого залишку, який кристалізували із суміші хлороформ—гексан (1:3). Вихід 0.048 г. $R_f=0.14$. Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ ($I_{\text{ге}}$) = 425 (5.12), 552 (4.12). Мас-спектр, m/z , 732.188 [M^+].

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфіринатоцинк-2-іл)-етанон (IIIв). Вимивали з колонки слідом за сполукою IIIв. Розчинник видаляли, а залишок кристалізували із суміші хлороформ—гексан (1:3). Вихід 0.044 г. $R_f=0.11$. Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ ($I_{\text{ге}}$) = 427 (5.55), 554 (4.25), 595 (3.72). Мас-спектр, m/z , 718.172 [M^+].

Взаємодія альдегідів (Ia-в) з діазометаном у суміші розчинників хлороформ—пропан-2-ол (3:1). До розчину 0.202 г ($2.68 \cdot 10^{-4}$ моль) 2-форміл-5, 10,15,20-тетрафенілпорфіринатоміди (Iб) у суміші 60 мл хлороформу та 20 мл пропан-2-олу при перемішуванні додавали 7.63 мл ($2.90 \cdot 10^{-3}$ моль) ефірного розчину діазометану. Після закінчення реакції (табл. 1) добавляли 0.4 мл оцтової кислоти, перемішували ще 2 хв та розчинник упарювали до сухого залишку при зниженому тиску. Залишок розчиняли в толуолі та хроматографували на силікагелі (30×2 см).

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфіринатомідь-2-іл)-пропан-2-он (IIIб). Першу головну зону збирали, розчинник упарювали до сухого залишку, який кристалізували із суміші хлороформ—метанол (1:3). Вихід 0.042 г. $R_f=0.36$. Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ ($I_{\text{ге}}$) = 419 (5.71), 541 (4.39). Мас-спектр, m/z , 731.198 [M^+].

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфіринатомідь-2-іл)-етанон (IIIб). Вимивали з колонки слідом за сполукою IIIб. Розчинник упарювали до сухого залишку, який кристалізували з суміші хлороформ—метанол (1:3). Вихід 0.052 г. $R_f=0.29$. Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ ($I_{\text{ге}}$) = 422 (5.44), 546 (4.16), 584 пл (3.53). Мас-спектр, m/z , 717.183 [M^+].

Взаємодія альдегідів (Ia,в) з діазометаном у хлороформі. До розчину 0.164 г ($2.56 \cdot 10^{-4}$ моль) 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (Ia) у 55 мл хлороформу при перемішуванні додавали 6.75 мл ($2.56 \cdot 10^{-3}$ моль) ефірного розчину діазометану. Після закінчення реакції (табл. 1) додавали 0.4 мл оцтової кислоти, перемішували ще 2 хв та розчинник відганяли у вакуумі. Залишок розчиняли в толуолі та хроматографували на силікагелі (45×2 см). Першими з колонки вимивали сліди вихідного альдегіду (Ia), потім невелику кількість неідентифікованих домішок.

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфірин-2-іл)-пропан-2-он (IIIa). Вихід з колонки третім у вигляді темно-бузкової зони. Розчинник упарювали до сухого залишку, який кристалізували з суміші хлороформ—метанол (1:7). Вихід 0.057 г. $R_f=0.23$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8.647 м, 8.470 м, 8.410 д (6H, β -пірол.); 8.265 м, 8.147 м, 8.025 м (8H, *o*-феніл); 7.706 м (12H, *m,n*-феніл); 4.028 д.д. (1H, циклопропіл. J 8.8, 4.6 Гц); 2.815 д.д. (1H, циклопропіл. J 8.8, 4.5 Гц); 1.823 с (3H, CH_3); 1.554 т (1H, β -пірол. J 4.6 Гц); -1.706 уш.с. (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}(\text{lg}\epsilon) = 421$ (5.49), 522 (4.42), 550 (4.35), 602 (4.03), 656 (4.66). Мас-спектр, m/z , 671.275 $[\text{M}+1]^+$.

Другу головну фракцію (суміш сполук IIa і IIIa) збирали, розчинник видаляли та отримували 0.043 г сухого залишку, розчиняли його у 8 мл хлороформу, додавали 4 мл метанолу і 65 мг ($1.71 \cdot 10^{-3}$ моль) тетрагідроборату натрію. Суміш перемішували 25 хв при кімнатній температурі, потім додавали 40 мл води, хлороформний шар відокремлювали, промивали водою (15 мл×3), упарювали до сухого залишку, розчиняли у мінімальному об'ємі толуолу та хроматографували на силікагелі (12×1 см).

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфірин-2-іл)-етанон (IIa). Вимивали з колонки першим, розчинник видаляли, а залишок кристалізували з суміші хлороформ—метанол (1:7). Вихід 0.012 г. $R_f=0.17$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8.985 д, 8.894 м, 8.776 с (7H, β -пірол.); 8.212 м (8H, *o*-феніл); 7.753 м (12H, *m,n*-феніл); 2.312 с (3H, CH_3); -2.676 уш.с. (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}(\text{lg}\epsilon) = 424$ (5.52), 520 (4.22), 556 (3.77), 598 (3.63), 655 (3.64). Мас-спектр, m/z , 657.258 $[\text{M}+1]^+$.

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфірин-2-іл)-пропан-2-ол (IVa). Вимивали з колонки другим, розчинник видаляли, а залишок кристалізували з етанолу. Вихід 0.029 г. $R_f=0.06$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8.865 с, 8.770 м, 8.635 д (7H, β -пірол.); 8.212

м, 8.118 м (8H, *o*-феніл); 7.765 м (12H, *m,n*-феніл); 4.029 уш.с. (1H, OH); 3.005 с (2H, CH_2); 1.470 м (1H, CH), 1.118 д (3H, CH_3 , J 3.5 Гц); -2.735 уш.с. (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}(\text{lg}\epsilon) = 420$ (5.36), 516 (4.03), 550 (3.54), 591 (3.50), 646 (3.28). Мас-спектр, m/z , 673.291 $[\text{M}+1]^+$.

1-(5,10,15,20-Тетрафенілпорфірин-2-іл)-пропан-2-он (IIIa). До розчину 0.042 г ($6.24 \cdot 10^{-5}$ моль) спирту IVa у 3 мл дихлорометану при кімнатній температурі додавали 0.108 г ($4.2 \cdot 10^{-4}$ моль) комплексу Сарета та перемішували протягом 17 год. Суміш здобувала яскраво-зелений колір, який в процесі реакції змінювався на червоно-фіолетовий. Потім фільтрували через оксид алюмінію, промивали бензолом, розчинник упарювали до сухого залишку при зниженому тиску, залишок розчиняли в толуолі та хроматографували на силікагелі (12×1 см). Кетон (IIIa) збирали, толуол відганяли, залишок кристалізували з метанолу. Вихід 0.033 г (79 %). $R_f=0.18$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 8.780 м, 8.630 м, 8.570 д (7H, β -пірол.); 8.235 м, 8.059 д (8H, *o*-феніл); 7.759 м (12H, *m,n*-феніл); 4.109 с (2H, CH_2); 1.970 с (3H, CH_3); -2.735 уш.с. (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}(\text{lg}\epsilon) = 421$ (5.53), 516 (4.21), 549 (3.77), 592 (3.66), 647 (3.41). Мас-спектр, m/z , 671.274 $[\text{M}+1]^+$.

РЕЗЮМЕ. Обработка хлороформно-спиртового раствора 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина раствором диазометана в эфире приводит наряду с известным 2-ацетонил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирином к недоступному ранее 2-ацетил-5,10,15,20-тетрафенилпорфиру. В чистом хлороформе основным продуктом этой реакции является 2-ацетил-2,3-циклопропа-5,10,15,20-тетрафенилхлорин.

SUMMARY. The treatment of the chloroform-alcohol solution of 2-formyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrine by the diazomethane dissolved in diethyl ether led to the formation of recently known 2-acetonil-5,10,15,20-tetraphenylporphyrine along with undescribed 2-acetyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrine. In pure chloroform the major product of this reaction was 2-acetyl-2,3-cyclopropa-5,10,15,20-tetraphenylchlorine.

1. Аскарров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. -М.: Наука, 1985.
2. Пономарев Г.В., Маравин Г.Б. // Химия гетероцикл. соединений. -1982. -№ 1. -С. 59—64.
3. Senge M.O., Rosler B., Gersdorff J. et al. // Tetrahedron Lett. -2004. -45, № 17. - P. 3363—3367.
4. Jeandon C., Ruppert R., Richeter S., Callot H.J. // Org. Lett. -2003. -5, № 9. -P. 1487—1489.

5. Boyle R. W., Fox S. // Tetrahedron. -2006. -**62**, № 43. -Р. 10039—10054.
6. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Бардай Л.П., Водзинский С.В. // Журн. орган. химии. -2004. -**40**, № 3. -С. 461—464.
7. Гутшие К.Д. Органические реакции / Ред. Р. Адамс. -М.: Изд-во иностр. лит., 1956. -Т. 8. -С. 469.
8. Марч Дж. Органическая химия. -М.: Мир, 1988. -Т. 4. -С. 148.
9. Jeandon C., Ruppert R., Richeter S., Callot H.J. // Org. Lett. -2003.-**5**, № 9. -Р. 1487—1489.
10. Kozyrev A.N., Alderfer J.L., Robinson B.C. // Tetrahedron. -2003. -**59**, № 4. -Р. 499—504.
11. Kozyrev A.N., Alderfer J.L., Dougherty T.J., Pandey R.K. // Angew. Chem. Int. Ed. -1999. -**38**, № 1—2. -Р. 126—128.
12. Kozyrev A.N., Alderfer J.L., Dougherty T.J., Pandey R.K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1998. -№ 10. -Р. 1083, 1084.
13. Kenner G W., McCombie S.W., Smith K.M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. -1973. -Р. 2517—2523.
14. Kahl S.B., Schaeck J.J., Koo M-S. // J. Org. Chem. -1997. -**62**, № 6. -Р. 1875—1880.
15. Callot H.J. // Bull. Soc. Chim. France. -1972. -№ 11. -Р. 4387—4391.
16. Desjardins A., Flemming J., Sternberg E.D. Dolphin D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -2002. -№ 22. -Р. 2622, 2623.
17. де Боер Т., Бэкер Х. Синтезы органических препаратов / Ред. Н.Дж. Леонард. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958. -Т. 8. -С. 7.
18. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Грушевая Ж.В. // Журн. орган. химии. -1993. -**29**, № 11. -С. 2270—2274.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

Надійшла 07.12.2007

УДК 547.818.1; 547.789.1

В.Д. Дяченко

КРОСС-РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 2,6-ДИАМИНО-4-АРИЛ-4Н-ТИОПИРАН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ТИАЗОЛОВ

Кросс-рециклизацией 2,6-диамино-4-арил-4Н-тиопиран-3,5-дикарбонитрилов с α-бромкетонами синтезированы 3-арил-2-[4-арил(кумарин-3-ил, циклопропил)тиазол-2-ил]акрилонитрилы.

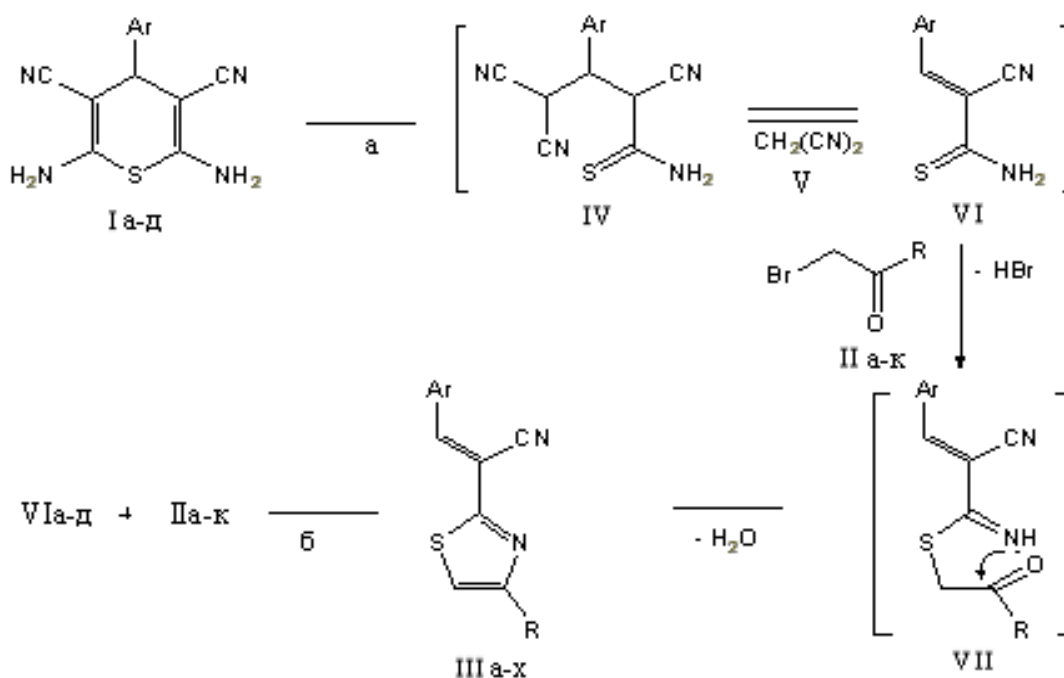
Ранее [1—5] показано, что 2,6-диамино-4-арил-4Н-тиопиран-3,5-дикарбонитрилы способны к рециклизации в кипящем этаноле в присутствии аминов в 6-амино-4-арил-3,5-дицианопиридин-2-(1Н)-тионы. Введение в данную реакцию N-морфолино-1-циклопентена привело к реализации *кросс-рециклизации* и образованию 4-арил-2-тиоксо-2,5,6,7-тетрагидро-1Н-[1]пиридин-3-карбонитрилов [6]. Отметим, что *кросс-рециклизация* указанных выше тиопиранов с илидами пиридиния заканчивается образованием замещенных 3-(1-пиридиinio)-5-циано-3,4-*транс*-1,2,3,4-тетрагидро пиридин-6-тиолатов [7], а с 1,3-дикарбонильными соединениями — 4-арил-3-цианопиридин-2-(1Н)-тионов и 2-амино-4-арил-7,7-диметил-5-оксо-3-циано-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-бензо[*b*]пиранов [8].

В настоящей работе исследована новая *кросс-рециклизация* 2,6-диамино-4-арил-4Н-тиопиран-3,5-дикарбонитрилов I с α-бромкетонами II. Показано, что она протекает в кипящем пропаноле и за-

канчивается образованием 3-арил-2-[4-арил(кумарин-3-ил, циклопропил)тиазол-2-ил]акрилонитрилов III (метод А).

Вероятная схема образования соединений III включает раскрытие тиопиранового цикла с образованием интермедиата IV, распадающегося далее на малонодинитрил V и арилметиленцианотиоацетамид VI. Последний процесс можно рассматривать как ретро-реакцию Михаэля [9], так как именно по Михаэлю были получены соединения I [1, 10—12]. Затем интермедиаты VI алкилируются α-бромкетонами по атому S с образованием тиоэфиров VII, которые внутримолекулярно циклоконденсируются в тиазолы Ганча III.

Строение 3-арил-2-[4-арил(гетерил)тиазол-2-ил]акрилонитрилов III подтверждено встречным синтезом по реакции Ганча — из тиамидов акриловой кислоты VI и α-бромкетонов II (метод Б), а также физико-химическими и спектральными методами (экспериментальная часть, табл. 1, 2). Так, в ИК-спектрах соединений III присутствуют ха-



- I, VI а: Ar = 4-EtC₆H₄; I, VI б: Ar = 4-NO₂C₆H₄; I, VI в: Ar = 3-NO₂C₆H₄; I, VI г: Ar = Ph; I, VI д: Ar = 4-PhC₆H₄;
- II а: R = кумарин-3-ил; II б: R = 4-MeC₆H₄; II в: R = 4-BrC₆H₄; II г: R = 4-ClC₆H₄; II д: R = 4-BuC₆H₄; II е: R = 2-HOC₆H₄; II ж: R = циклопропил; II з: R = Ph; II и: R = 4-PhC₆H₄; II й: R = 4-HOC₆H₄; II к: R = 4-FC₆H₄;
- III а: Ar = 4-EtC₆H₄, R = 4-BuC₆H₄; III б: Ar = 4-NO₂C₆H₄, R = циклопропил; III в: Ar = 4-NO₂C₆H₄, R = 2-HOC₆H₄; III г: Ar = 3-NO₂C₆H₄, R = 4-BuC₆H₄; III д: Ar = 3-NO₂C₆H₄, R = 4-PhC₆H₄; III е: Ar = 3-NO₂C₆H₄, R = 4-HOC₆H₄; III ж: Ar = 3-NO₂C₆H₄, R = 4-FC₆H₄; III з: Ar = 3-NO₂C₆H₄, R = кумарин-3-ил; III и: Ar = 3-NO₂C₆H₄, R = 4-MeC₆H₄; III й: Ar = 3-NO₂C₆H₄, R = 4-BrC₆H₄; III к: Ar = 3-NO₂C₆H₄, R = 4-ClC₆H₄; III л: Ar = Ph, R = 4-BuC₆H₄; III м: Ar = Ph, R = 2-HOC₆H₄; III н: Ar = Ph, R = кумарин-3-ил; III о: Ar = Ph, R = циклопропил; III п: Ar = 4-PhC₆H₄, R = циклопропил; III р: Ar = 4-PhC₆H₄, R = Ph; III с: Ar = 4-PhC₆H₄, R = 4-BrC₆H₄; III т: Ar = 4-PhC₆H₄, R = 4-ClC₆H₄; III у: Ar = 4-PhC₆H₄, R = кумарин-3-ил; III ф: Ar = R = 4-PhC₆H₄; III х: Ar = 4-PhC₆H₄, R = 4-BuC₆H₄.

рактические полосы поглощения валентных колебаний сопряженной цианогруппы в области 2210—2228 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H наблюдаются как сигналы протонов ароматических заместителей в соответствующих областях δ (табл. 2), так и сигналы протонов H³ винильного фрагмента и H⁵ тиазольного цикла в виде синглетов при δ 8.17—8.89 и 7.50—8.61 м.д. соответственно, что согласуется с данными литературы [13—16]. Численное значение молекулярного иона в масс-спектрах соединений III в,е,м отвечает “азотному правилу” [17], а присутствие в них иона [M+2]⁺ с I_{отн} = 4 % свидетельствует о наличии в молекулах III по одному атому S [18].

Температуры плавления синтезированных соединений определяли на блоке Кофлера. Масс-спектры соединений III в,е,м записывали на спек-

трометре Kratos MS-890 (70 эВ) с применением прямого ввода вещества в ионный источник. ИК-спектры регистрировали на приборе ИКС-40 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H растворов соединений в DMSO-*d*₆ получали на приборах Bruker WP-100SY (100 МГц) (соединения III а,б,и,о-т,ф,х), Gemini-200 (199.975 МГц) (соединения III г-ж,и-л), Bruker AC-200 (200.13 МГц) (соединения III з,н,у) и Bruker DRX-500 (500.13 МГц) (соединения III в,м), внутренний стандарт ТМС. Чистоту полученных соединений определяли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент — смесь ацетон-гексан (3:5), проявители — пары иода и УФ-облучение. Константы, данные элементного анализа и спектральные характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, 2.

Т а б л и ц а 1

Выход, температуры плавления и данные элементного анализа синтезированных соединений III а–х

Соединение	Выход, %, метод А/Б	$T_{пл}$, °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
III а	64/72	62–63	77.21	6.28	7.44	$C_{24}H_{24}N_2S$	77.38	6.49	7.52
б	66/85	171–173	60.46	3.68	13.95	$C_{15}H_{11}N_3O_2S$	60.59	3.73	14.13
в	53/71	235–237	61.72	3.04	11.95	$C_{18}H_{11}N_3O_3S$	61.88	3.17	12.03
г	66/87	119–120	67.71	4.83	10.66	$C_{22}H_{19}N_3O_2S$	67.85	4.92	10.79
д	64/70	206–208	70.28	3.58	10.12	$C_{24}H_{15}N_3O_2S$	70.40	3.69	10.26
е	52/60	239–241	61.72	2.99	11.87	$C_{18}H_{11}N_3O_3S$	61.88	3.17	12.03
ж	68/71	202–204	61.48	2.75	11.83	$C_{18}H_{10}FN_3O_2S$	61.53	2.87	11.96
з	59/72	253–255*	62.73	2.61	10.32	$C_{21}H_{11}N_3O_4S$	62.84	2.76	10.47
и	65/79	157–158	65.58	3.59	11.97	$C_{19}H_{13}N_3O_2S$	65.69	3.77	12.10
й	74/93	208–209	52.31	2.30	10.08	$C_{18}H_{10}BrN_3O_2S$	52.44	2.45	10.19
к	57/72	229–231**	58.69	2.61	11.33	$C_{18}H_{10}ClN_3O_2S$	58.78	2.74	11.42
л	70/91	84–85	76.62	5.70	8.04	$C_{22}H_{20}N_2S$	76.71	5.85	8.13
м	52/64	169–171	70.95	3.86	9.07	$C_{18}H_{12}N_2OS$	71.03	3.97	9.20
н	69/84	192–193	70.64	3.28	7.71	$C_{21}H_{12}N_2O_2S$	70.77	3.39	7.86
о	72/81	77–79	71.32	4.65	10.97	$C_{15}H_{12}N_2S$	71.40	4.79	11.10
п	55/71	108–110	76.69	4.82	8.41	$C_{21}H_{16}N_2S$	76.80	4.91	8.53
р	73/85	167–169	78.94	4.32	7.55	$C_{24}H_{16}N_2S$	79.09	4.43	7.69
с	64/92	191–193	64.94	3.29	6.14	$C_{24}H_{15}BrN_2S$	65.02	3.41	6.32
т	76/89	188–190	72.07	3.66	6.91	$C_{24}H_{15}ClN_2S$	72.26	3.79	7.02
у	73/90	207–209	74.85	3.69	6.32	$C_{27}H_{16}N_2O_2S$	74.98	3.73	6.48
ф	65/82	203–205	81.65	4.33	6.19	$C_{30}H_{20}N_2S$	81.79	4.58	6.36
х	51/77	120–121	79.84	5.60	6.52	$C_{28}H_{24}N_2S$	79.96	5.75	6.66

* Сублимирует при 200 °C; ** при 180 °C.

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики синтезированных соединений III а–х

Соединение	ИК-спектр, ν , cm^{-1} : CN; C=O; O–H	H^5 N^3 , с; тиазола, с	Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., КССВ, J, Гц (другие сигналы)
III а	2214	8.32; 8.16	7.95 (2H, д, $H_{аром}$, $J=7.04$); 7.82 (2H, д, $H_{аром}$, $J=7.68$); 7.34 (2H, д, $H_{аром}$, $J=7.04$); 7.21 (2H, д, $H_{аром}$, $J=7.68$); 2.63–2.84 (4H, м, $2CH_2$); 1.33–1.74 (4H, м, $2CH_2$); 1.21 (3H, т, Me, $J=7.22$); 0.91 (3H, т, Me, $J=7.31$)
б	2210	8.29; 7.50	8.32 (2H, д, $H_{аром}$, $J=7.43$); 8.18 (2H, д, $H_{аром}$, $J=7.43$); 2.02–2.31 (1H, м, H^1 циклопропана); 0.82–1.14 (4H, м, $2CH_2$)
в	2217; 3590	8.43; 8.39	10.40 (1H, ш.с, OH); 8.11–8.32 (5H, м, $H_{аром}$); 7.19 (1H, т, $H_{аром}$, $J=6.82$); 6.97 (1H, д, $H_{аром}$, $J=7.94$); 6.89 (1H, д, $H_{аром}$, $J=8.12$)
г	2215	8.87; 8.46	8.43 (1H, д, $H_{аром}$, $J=6.78$); 8.34 (1H, д.д, $H_{аром}$, $J=8.10$); 8.01 (1H, с, $H_{аром}$); 7.89 (2H, д, $H_{аром}$, $J=7.94$); 7.82 (1H, т, $H_{аром}$, $J=8.20$); 7.21 (2H, д, $H_{аром}$, $J=7.94$); 2.64 (2H, т, CH_2 , $J=7.72$); 1.56–1.68 (2H, м, CH_2); 1.28–1.47 (2H, м, CH_2); 0.95 (3H, т, Me, $J=7.18$)

Соединение	ИК-спектр, ν , см^{-1} CN; C=O; O–H	H^3 , с; H^5 тиазола, с	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., КССВ, J , Гц (другие сигналы)
д	2222	8.89; 8.50	8.44 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.10$); 8.35 (1H, д.д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.10$); 8.24 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.11 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.09$); 7.83 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.10$); 7.68 (4H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.20$); 7.45 (2H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.14$); 7.35 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.50$)
е	2219; 3608	8.88; 8.45	9.43 (1H, ш.с, OH); 8.42 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.96$); 8.35 (1H, д.д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.10$); 7.85 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.96$); 7.71–7.83 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
ж	2221	8.87; 8.47	8.42 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.64$); 8.34 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.98$); 8.15 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.05 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.83 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.10$); 7.19 (2H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.30$)
з	2215; 1718	8.79; 8.61	8.92 (1H, с, H^4 кумарина); 8.57 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.49 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.34$); 8.38 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.38$); 7.87 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.66 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.41$); 7.39 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
и	2224	8.85; 8.43	8.32 (1H, д.д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.75$); 7.21 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.99 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.75$); 7.81 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.72$); 7.26 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.72$); 2.35 (3H, с, Me)
й	2213	8.86; 8.46	8.42 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.10$); 8.34 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.10$); 8.21 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.95 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.58$); 7.82 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.10$); 7.56 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.58$)
к	2218	8.87; 8.47	8.43 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.24$); 8.33 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.24$); 8.19 (1H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.03 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$); 7.82 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.08$); 7.42 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$)
л	2226	8.28; 7.92	8.02 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.86 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.16$); 7.53 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.21 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.16$); 2.65 (2H, т, CH_2 , $J=7.24$); 1.58–1.79 (2H, м, CH_2); 1.25–1.51 (2H, м, CH_2); 0.96 (3H, т, Me, $J=7.24$)
м	2216; 3575	8.25; 8.23	10.59 (1H, ш.с, OH); 8.08 (1H, д.д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.82$); 8.02 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.53 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.16 (1H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 6.85–6.97 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
н	2228; 1714	8.51; 8.34	8.82 (1H, с, H^4 кумарина); 8.08 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.85 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.85$); 7.51–7.69 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.39 (2H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.32$)
о	2220	8.19; 7.45	7.97 (2H, м, Ph); 7.56 (3H, м, Ph); 2.02–2.23 (1H, м, H^1 циклопропана); 0.84–1.03 (4H, м, 2CH_2)
п	2219	8.17; 7.84	8.06 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.32$); 7.78 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.32$); 7.39–7.67 (5H, м, Ph); 2.01–2.34 (1H, м, H^1 циклопропана); 0.82–1.04 (4H, м, 2CH_2)
р	2213	8.39; 8.29	7.71–8.15 (9H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.33–7.62 (5H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
с	2217	8.34; 8.28	8.11 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.32$); 7.99 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.44$); 7.41–7.85 (9H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
т	2225	8.36; 8.29	8.15 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.41$); 7.94 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.48$); 7.74 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.41$); 7.33–7.69 (7H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
у	2220; 1715	8.52; 8.38	8.88 (1H, с, H^4 кумарина); 8.15 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.25$); 8.29–8.41 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.22 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.88$); 7.61 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.88$); 7.35–7.54 (5H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
ф	2225	8.41; 8.29	8.15 (4H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.95$); 7.84 (4H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.95$); 7.71 (4H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.32–7.64 (6H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$)
х	2219	8.37; 8.21	8.05 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=6.99$); 7.71–7.99 (7H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.49 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=6.99$); 7.29 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.44$); 2.62 (2H, т, CH_2 , $J=7.72$); 1.11–1.78 (4H, м, 2CH_2); 0.91 (3H, т, Me, $J=7.18$)

3-Арил-2-[4-арил(кумарин-3-ил, циклопропил)тиазол-2-ил]акрилонитрилы (III а-х). Метод А. Смесь 10 ммоль тиопирана I и 10 ммоль α -бромкетона II в 30 мл пропанола кипятили с обратным холодильником 10 ч и горячей отфильтровывали через складчатый фильтр. Через сутки осадок отделяли, промывали пропанолом и гексаном, перекристаллизовывали из *n*-бутанола (табл. 1, 2).

Масс-спектр соединения III в, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 351 (4) $[M+2]^+$, 350 (22) $[M+1]^+$, 349 (100) $[M]^+$, 348 (43) $[M-1]^+$, 302 (31), 149 (18), 121 (56), 89 (23), 77 (15), 63 (8), 51 (9), 39 (3).

Масс-спектр соединения III е, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 351 (4) $[M+2]^+$, 350 (22) $[M+1]^+$, 349 (100) $[M]^+$, 348 (29) $[M-1]^+$, 301 (22), 150 (39), 121 (43), 105 (10), 91 (8), 78 (12), 51 (7), 40 (3).

Масс-спектр соединения III м, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 306 (4) $[M+2]^+$, 303 (26) $[M+1]^+$, 304 (100) $[M]^+$, 303 (94) $[M-1]^+$, 287 (10), 271 (9), 155 (11), 140 (12), 121 (66), 89 (22), 77 (23), 69 (8), 45 (11), 39 (12).

Метод Б. Смесь 10 ммоль алкена VI и 10 ммоль α -бромкетона II в 20 мл ДМФА при 20 °С перемешивали 30 мин и оставляли. Через сутки реакционную смесь разбавляли равным объемом воды и отфильтровывали образовавшийся осадок. После перекристаллизации из *n*-бутанола получали соединения III а-х, идентичные по температуре плавления и R_f полученным по методу А.

РЕЗЮМЕ. Крос-рециклізацією 2,6-діаміно-4-арил-4Н-тіопіран-3,5-дикарбонітрилів з α -бромкетонами синтезовано 3-арил-2-[4-арил(кумарин-3-іл, циклопропіл)тіазол-2-іл]акрилонітрили.

SUMMARY. 3-Aryl-2-[4-aryl(coumarin-3-yl, cyclopropyl)thiazol-2-yl]acrylonitriles were prepared by cross-recyclization of 4-aryl-2,6-diamino-4H-thiopyran-3,5-dicarbonitriles with α -bromoketones.

Национальный педагогический университет
им. Тараса Шевченко, Луганск

Поступила 07.09.2007

УДК 539.26

А.В. Дудко, В.В. Бонь, А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, В.И. Пехньо

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА 1-АМИНОЭТИЛИДЕН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Предложен оптимизированный метод синтеза 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой кислоты с выходом конечного продукта 67,4 %. Показано, что основной причиной низкого выхода при проведении реакции синтеза по известной методике является недостаток хлороводорода, образующегося в среде синтеза. Молекулярная

© А.В. Дудко, В.В. Бонь, А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, В.И. Пехньо, 2008

1. Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Нестеров В.Н. и др. // Журн. орган. химии. -1989. -25, вып. 6. -С. 1323—1330.
2. Шаранин Ю.А., Промоненков В.К., Шестопалов А.М. и др. // Там же. -1989. -25, вып. 3. -С. 622—628.
3. Дяченко В.Д., Кривоколыско С.Г., Шаранин Ю.А. и др. // Там же. -1997. -33, вып. 7. -С. 1084—1087.
4. Frolova N.G., Zav'yalova V.K., Litvinov V.P. // 12th Symp. on Chemistry of Heterocyclic Compounds and 6th Blue Danube Symp. on Heterocyclic Chemistry. -Brno, Czech. Republic, September 1-4. -1996. -Р. 45.
5. Дяченко В.Д., Кривоколыско С.Г., Нестеров В.Н. // Химия гетероцикл. соединений. -1997. -№ 12. -С. 1655—1663.
6. Дяченко В.Д., Дяченко А.Д. // Журн. орган. химии. -2007. -43, вып. 2. -С. 286—291.
7. Шестопалов А.М., Шаранин Ю.А., Литвинов В.П. // Там же. -1991. -27, вып. 6. -С. 1349—1356.
8. Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М. // Там же. -1989. -25, вып. 6. -С. 1331—1335.
9. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. -М.: Химия, 1976. -С. 284.
10. Abdel G.F.M., Sallam M.M.S., Sherif M. et al. // Liebig's Ann. Chem. -1986. -№ 9. -Р. 1639—1644.
11. Матросова С.В., Завьялова В.К., Литвинов В.П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. -1991. -№ 7. -С. 1643—1646.
12. Quintela J.M., Moreira M.J., Peinador C. // Heterocycles. -2000. -52, № 1. -Р. 333—348.
13. Dyachenko V.D., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // Mendeleev commun. -1998. -№ 1. -Р. 23—24.
14. Гончаренко М.П., Шаранин Ю.А. // Журн. орган. химии. -1993. -29, вып. 7. -С. 1465—1479.
15. Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Промоненков В.К. и др. // Там же. -1984. -20, вып. 7. -С. 1539—1553.
16. Гончаренко М.П., Шаранин Ю.А., Туров О.В. // Там же. -1993. -29, вып. 8. -С. 1610—1618.
17. Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И. и др. Основы масс-спектропии органических соединений. -М.: МАИК "Наука"/Интерпериодика, 2001. -С. 286.
18. Сильверстейн Р., Басслер Г., Меррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. -М.: Мир, 1977. -С. 422.

структура синтезированного соединения исследована методом РСА. Показано, что в твердом виде 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота существует в виде цвиттер-иона.

Известно, что наиболее эффективными средствами для лечения заболеваний, связанных с нарушением обмена кальция в организме являются полифосфононовые кислоты, которые по своей структуре и свойствам сходны с природными пирофосфатами, регулирующими данный процесс в организме [1]. В настоящее время бисфосфононовые кислоты нашли применение при лечении онкологических заболеваний, которые часто сопровождаются поражением кости [2]. Как показали последние исследования, бисфосфононовые кислоты не только снижают потерю костной ткани, но и уменьшают объем опухоли [3]. Высокую эффективность при лечении костных метастазов проявляют и аминозамещенные гем-бисфосфононовые кислоты, содержащие наряду с двумя физиологически стабильными фосфор-углеродными связями атом азота в боковой цепи [3].

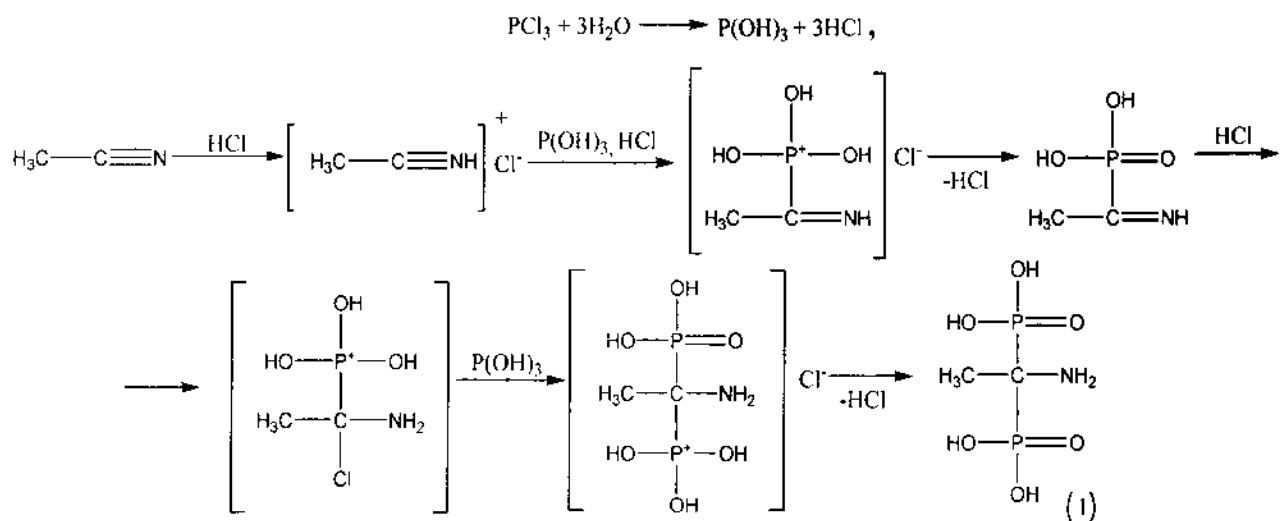
Одним из наиболее простых по структуре соединений этого класса является 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (I). Методы синтеза данной кислоты основаны на реакциях трибромида или трихлорида фосфора с ацетонитрилом при добавлении в реакционную смесь воды для генерации фосфористой кислоты $P(OH)_3$ [4–6]. В случае применения трибромида фосфора реакцию проводили в присутствии уксусной или фосфористой кислоты. Приведена методика синтеза 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой кислоты в мягких условиях с использованием раствора PCl_3 в ацетонитриле при добавлении воды [7]. Реакции, протекающие в результате синтеза представлены следующей схемой:

Однако при проведении синтеза по данной методике выделено лишь незначительное количество продукта, что не соответствует приводимому в статье выходу 63.6 %. Поэтому цель работы заключалась в усовершенствовании методики синтеза 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой кислоты со значительно более высоким выходом и установлении структуры данного соединения в кристаллическом состоянии.

Исходя из приведенной методики, следует, что количество выделившегося в результате реакции гидролиза 0.11 молей PCl_3 хлороводорода составляет 0.33 моля, что в 4 раза меньше количества ацетонитрила, введенного в реакционную смесь. Известно, что при растворении галогеноводорода в нитриле в зависимости от условий образуется большое количество продуктов их взаимодействия, обладающих высокой реакционной способностью [8]. Мы предположили, что количество выделяющегося хлороводорода в реакции образования фосфористой кислоты $P(OH)_3$ не достаточно для активирования ацетонитрила и может быть причиной наблюдаемого незначительного выхода конечного продукта реакции.

Анализ литературных данных показал, что методика синтеза 1-аминоалкан-1,1-дифосфононовых кислот из исходных нитрилов и фосфорных кислот включала стадию пропускания сухого хлороводорода через реакционную смесь [9].

Поэтому с целью повышения выхода соединения I нами проведен синтез по приведенной выше схеме при пропускании в реакционную смесь сухого хлороводорода. Для этого через охлажден-



ную льдом реакционную смесь, состоящую из 10 мл PCl_3 в 35 мл ацетонитрила, по капилляру барботировали сухой хлороводород. Через 5 мин с момента начала пропускания сухого хлороводорода в охлажденную реакционную смесь при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 6.2 мл воды и еще 5—10 мин продолжали пропускать сухой хлороводород. После добавления воды реакционную смесь перемешивали в течение часа. Выдержав сутки реакционную смесь при комнатной температуре, отгоняли ацетонитрил до объема, равного одной третьей от первоначального, при этом наблюдалось выделение белого осадка. Осадок отделяли на фильтре Шотта, промывали этиловым спиртом. Полученный продукт очищали следующим образом: 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновую кислоту растворяли в минимальном количестве воды, после отгонки около двух третей объема воды массу с обильным белым осадком повторно отделяли на фильтре Шотта и промывали этиловым спиртом, ацетоном и эфиром. Выход продукта составил 67.4 %. Получен белый кристаллический осадок с т.пл. 277—278 °C (с разложением). Литературные данные [4]: т.пл. 277 °C (с разложением).

ИК-спектр соединения I, записанный на при-

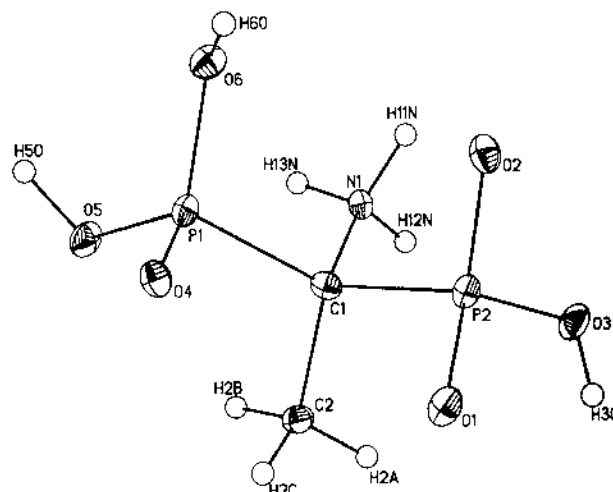


Рис. 1. Структура соединения I.

боре SPECORD M 80 в таблетке с KBr, характеризуется следующими полосами поглощения ν , см^{-1} : 635, 774, 917 (ν_s (P—OH)), 969 (ν (P—OH) $_2$), 989 (ν_s (PO $_3$)), 1140 (ν_{as} (PO $_3$)), 1238 (ν (P=O)), 1527, 3620.

Поскольку данные о структуре соединения I в литературе отсутствуют, нами впервые проведен его полный рентгеноструктурный анализ.

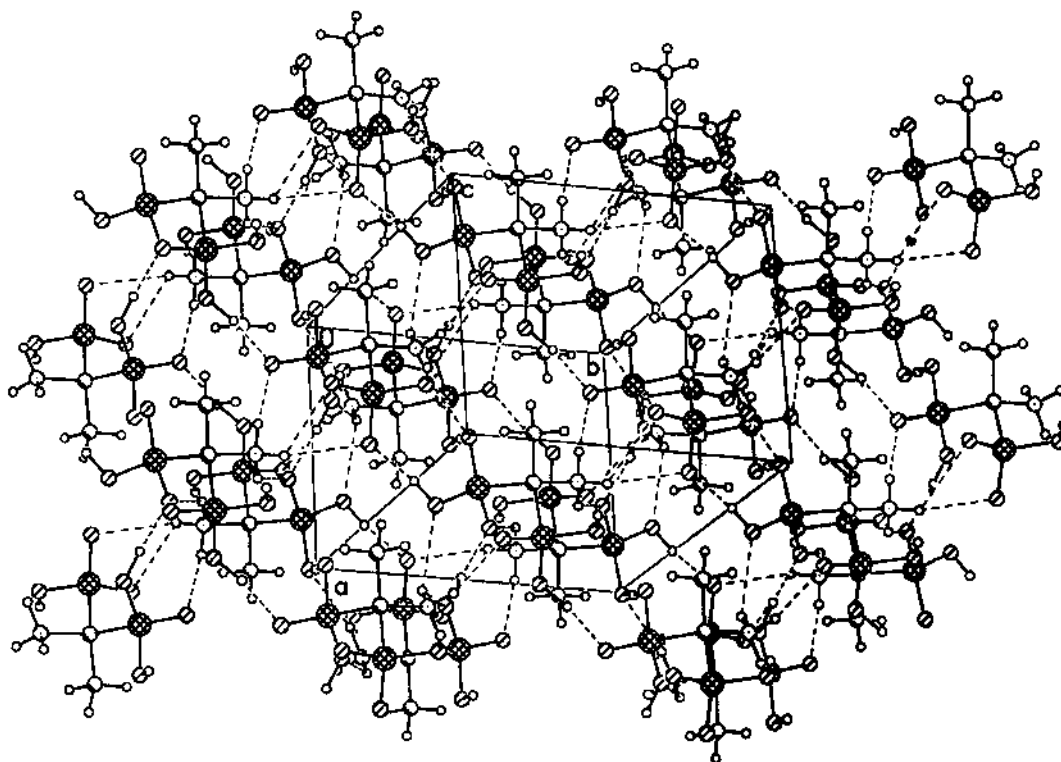


Рис. 2. Кристаллическая упаковка соединения I с трехмерной сетью водородных связей.

Т а б л и ц а 1

Основные линейные и угловые характеристики соединения I

A–B	<i>d</i> , Å	A–B–C	Угол, град.
P1–O4	1.5014(19)	O4–P1–O6	114.91(11)
P1–O6	1.518 (2)	O4–P1–O5	112.70(11)
P1–O5	1.543 (2)	O6–P1–O5	109.79(11)
P1–C1	1.836 (3)	O4–P1–C1	108.02(11)
P2–O2	1.494 (2)	O6–P1–C1	107.54(12)
P2–O1	1.5117(19)	O5–P1–C1	103.04(12)
P2–O3	1.556 (2)	O2–P2–O1	112.99(11)
P2–C1	1.842 (3)	O2–P2–O3	110.74(11)
N1–C1	1.515 (3)	O1–P2–O3	112.89(11)
C1–C2	1.538 (4)	O2–P2–C1	108.45(12)
		O1–P2–C1	107.97(12)
		O3–P2–C1	103.20(12)
		N1–C1–C2	108.6 (2)
		N1–C1–P1	107.57(18)
		C2–C1–P1	111.40(19)
		N1–C1–P2	107.88(19)
		C2–C1–P2	109.67(18)
		P1–C1–P2	111.62(14)

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения I с линейными размерами 0.27×0.13×0.10 мм проведено при температуре 100 К на дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta_{\text{макс}}$ 26.39°, сегмент сферы $-9 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 9$, $-14 \leq l \leq 14$). Всего было собрано 7499 отражений, из которых 2904 являются независимыми (*R*-фактор усреднения 0.0392). Кристаллы соединения I C₂H₉NO₆P₂, *M*=205.04, триклинные, пространственная группа P-1, *a*=7.2373(2), *b*=8.8846(2), *c*=11.3536(3) Å, α =80.059(2), β =89.972(2), γ =86.397(2). *V*=717.62(3) Å³, *Z*=4, *d*_c=1.898 мг/мм³, μ =0.593 мм⁻¹, *F*(000) 424. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием программ SHELXS97 и SHELXL97 [9, 10]. Атомы водорода при метильных углеродах посажены геометрически и уточнены как наездники с использованием стандартной процедуры, а атомы водорода при атомах кислорода и азота выявлены объективно из разностного ряда Фурье и уточнены изотропно. В уточнении исполь-

зованы 2904 отражения с *I*>2 σ (*I*) (271 уточняемый параметр, число отражений на параметр 10), применялась весовая схема $\omega = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0443\text{P})^2]$, где *P* = (*Fo*² + 2*Fc*²)/3, отношение максимального (среднего) сдвига к погрешности в последнем цикле 0.001(0.000). Окончательные значения факторов расходимости: *R*1=0.0417, *R*_w2=0.0985, GOF 1.048 по отражениям с *I* > 2 σ (*I*). Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье после последнего цикла уточнения составила 0.530 и –0.378 е/Å³.

Структура соединения I приведена на рис. 1. В кристалле наблюдаются 2 молекулы I с близкими геометрическими параметрами. Молекула соединения I в кристаллическом состоянии находится в цвиттер-ионной форме, что подтверждается, с одной стороны, отсутствием протона на одной из фосфоновых групп P2, а с другой, — тетраэдрическим окружением атома азота, состоящим из атома углерода C1 и трех протонов. Атомы фосфора P1 и P2 имеют искаженное тетраэдрическое окружение с угловым диапазоном от 103.1 до 114.9° (табл. 1). Отклонение углов от тетраэдрических может быть обусловлено разницей в длинах связей P–O и P–C с одной стороны и отталкиванием электронных пар кислорода — с другой. Длины

Т а б л и ц а 2

Параметры водородных связей в соединении I *

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠(DHA), град.
	Å			
O6–H6O...O11	0.858(10)	1.590(12)	2.445(3)	174(5)
N1–H11N...O10#1	0.93(3)	1.95(3)	2.858(3)	167(3)
O12–H12O...O2#1	0.858(10)	1.609(11)	2.465(3)	175(5)
N1–H12N...O7#2	0.84(4)	2.00(4)	2.815(3)	162(3)
N1–H13N...O12#2	0.86(3)	2.35(3)	2.998(3)	133(3)
N1–H13N...O6#2	0.86(3)	2.38(3)	3.017(3)	131(3)
N2–H22N...O11#3	0.86(3)	2.30(3)	2.906(3)	127(3)
N2–H23N...O4#3	0.87(3)	1.90(3)	2.764(3)	173(3)
O3–H3O...O7#4	0.846(10)	1.691(11)	2.535(3)	176(4)
O5–H5O...O10#5	0.851(10)	1.70(2)	2.535(3)	165(7)
O8–H8O...O1#6	0.850(10)	1.606(15)	2.451(3)	172(8)
O9–H9O...O4#7	0.854(10)	1.648(12)	2.498(3)	174(5)

* Преобразования симметрии, использованные для генерирования эквивалентных атомов: #1 –*x*, –*y*, –*z*+1; #2 –*x*+1, –*y*, –*z*+1; #3 –*x*, –*y*+1, –*z*+1; #4 *x*, *y*, *z*–1; #5 *x*+1, *y*, *z*; #6 *x*, *y*, *z*+1; #7 –*x*+1, –*y*+1, –*z*+1.

связей P–O находятся в интервале 1.493—1.556 Å, что является следствием их неэквивалентной природы. Значения длин связей P1–O4 и P2–O2 соответствуют двойной связи P=O.

В кристалле соединения обнаружена разветвленная трехмерная сеть водородных связей O–H...O и N–H...O (рис. 2), параметры которых приведены в табл. 2. Данный факт обуславливает высокую температуру плавления исследуемого соединения.

Полный набор структурных характеристик соединения I депонирован в Кембриджскую структурную базу данных под номером CCDC 686165 и может быть доступен по адресу:

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>

В результате предложена усовершенствованная методика синтеза 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой кислоты, позволяющая повысить выход конечного продукта до 67.4 %. Впервые выполнен рентгеноструктурный анализ соединения, подтвердивший цвиттер-ионное строение продукта в кристаллическом состоянии.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано оптимізований метод синтезу 1-аміноетиліден-1,1-дифосфонової кислоти з виходом кінцевого продукту 67.4 %. Показано, що основною причиною низького виходу при проведенні реакції синтезу за відомою методикою є нестача хлорводню, що утворюється в середовищі синтезу. Молекулярна структура синтезованої сполуки досліджена методом рентгеноструктурного аналізу. Показано, що в твердому вигляді 1-аміноетиліден-1,1-дифосфорова кислота існує у вигляді цвітер-йона.

SUMMARY. An optimized method for the synthesis of 1-aminoethylidenediphosphonic acid with a yield of the end product of 67.4 % is proposed. It has been shown that the main reason of low yield in the case of carrying out the synthetic reaction by the known procedure is the lack of hydrogen chloride, which is formed in the synthesis medium. The molecular structure of the compound synthesized has been studied by X-ray spectroscopic analysis. It has been shown that 1-aminoethylidenediphosphonic acid exists in the solid state in the form of zwitterions.

1. Матковская Т.А., Попов К.И., Юрьева Э.А. Бисфосфонаты. Свойства, строение и применение в медицине. -М.: Химия, 2001.
2. Clark N.V., Holbrook I.B., McClure J. et. al. // Br. J. Cancer. -1991. -**63**. -Р. 420—423.
3. Орлова Р.В., Тюкавина Н.В. Бисфосфонаты в системе паллиативного лечения костных метастазов // VII Российская онкологическая конференция. -Москва, 25–27 ноября 2003 г.
4. Pat. GE №1002355 // -Publ. 14.02.1957.
5. Нифатьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений. -М: Изд-во МГУ, 1971.
6. Пурдела Д., Вьлчану Р. Химия органических соединений фосфора. -М.: Химия, 1972.
7. Кабаак Л.В., Кузьмина Н.Е., Худенко А.В., Томилов А.П. // Журн. общ. химии. -2006. -**76**, № 10. -С. 1745—1746.
8. Орловский В.В., Вовси Б.А. // Журн. орган. химии. -1976. -**46**, № 2. -С. 297—300.
9. Pat. USA №3919296 // -Publ. 11.11.1975.
10. Sheldrick G.M. (1997) SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structure, University of Gottingen, Germany.
11. Sheldrick G.M. SHELXL97. Program for the Refinement of crystal Structures, University of Gottingen, Gottingen, Germany.

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

Поступила 26.06.2008

УДК 541.64.:536.7.:532.73

Г.Я. Менжерес, В.Н. Чорная, Т.Т. Тодосийчук, В.Д. Коновалюк

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДсорбции ИЗ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрены особенности метода ИК-спектроскопии при исследовании адсорбционного взаимодействия в растворах смесей полимеров. На примере системы триацетат целлюлозы (ТАЦ)—полибутилметакрилат (ПБМА)—хлористый метилен (CH_2Cl_2)—аэросил показаны возможности метода ИКС для получения важных адсорбционных параметров — степени заполнения поверхности адсорбента, энергии и теплоты адсорбционного взаимодействия полимер—поверхность.

Изучение адсорбционного взаимодействия полимеров, и особенно их смесей, с поверхностью твердых тел приобретает в настоящее время все большее теоретическое и практическое значение для многих областей использования полимеров (стабилизация и флоккуляция дисперсий, получение тонких покрытий, слоистых пластиков, формирование композитов и др.). Значительное число теоретических и экспериментальных работ посвящено адсорбции полимеров из растворов, структуре адсорбционных слоев и их роли в широком классе коллоидных систем. Адсорбция из смесей полимеров изучена не так широко. В этом плане настоящая работа, посвященная изложению некоторых особенностей исследования адсорбции полимерных смесей, является крайне важной и актуальной.

При изучении адсорбции из растворов и расплавов смесей полимеров используются, в основном, спектральные методы — ИК-спектроскопия [1—3], ЯМР-спектроскопия [4, 5], электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [6], УФ-спектроскопия [7], масс-спектрометрия [8], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) [9], которые по результатам анализа частоты и интенсивности полос в спектрах адсорбированных полимеров позволяют оценить взаимодействие полимерных компонентов смеси с твердой поверхностью или между собой.

Не менее важным для характеристики адсорбционного взаимодействия полимер—адсорбент является анализ формы контура, частоты и интегральной интенсивности полос поглощения свободных функциональных групп (гидроксильных) в ИК-спектрах адсорбентов, претерпевающих существ-

венные изменения при адсорбции. Определение при этом таких важных характеристик, как степень заполнения поверхности (θ), изменение смещений валентных колебаний полос поглощения гидроксильных групп адсорбентов ($\Delta\nu^{\text{OH}}$), позволяет установить взаимосвязь между величинами адсорбции и энергетическими характеристиками адсорбционных процессов.

Возможности метода спектральных исследований адсорбционных процессов значительно расширились с привлечением ИК-Фурье-спектроскопии. Высокая чувствительность и разрешающая способность современных спектрофотометров существенно усовершенствовала обработку экспериментальных данных (увеличение точности в определении максимумов очень широких полос валентных колебаний гидроксильных групп сорбентов после адсорбции полимеров), при этом значительно уменьшается масса образца, используемого при исследованиях.

В наших исследованиях [10—15] метод ИК-спектроскопии применяли при изучении адсорбции смесей полимеров: для определения концентрации полимерных компонентов при построении изотерм адсорбции; для оценки доли связанных сегментов (p) при изучении структуры адсорбционного слоя и определения степени заполнения поверхности адсорбента (θ), а также при расчете энергии и теплоты адсорбционного взаимодействия полимер—поверхность (Q) с учетом энергии парного взаимодействия сегментов адсорбированных макромолекул с функциональными группами адсорбента.

Такие исследования были проведены для ряда систем в зависимости от концентрации полиме-

ров, их соотношения в растворе [10—15], температуры [11], количества адсорбента в системе [10, 14]. В качестве объектов были изучены полимеры различной химической природы, отличающиеся между собой полярностью (функциональностью) [10—12] и гибкостью (жесткостью) полимерных цепей [13, 14].

В данной работе на примере одной из исследованных систем представлены возможности метода ИК-спектроскопии, позволяющие более обоснованно говорить о механизме адсорбционного взаимодействия в системах полимер1—полимер2—растворитель—адсорбент.

Исследована система полибутилметакрилат (ПБМА)—триацетат целлюлозы (ТАЦ)—хлористый метилен (CH_2Cl_2)—аэросил, в которой ПБМА ($M_w = 2.7 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 3.28$) и ТАЦ ($M_w = 1.3 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1.15$) имеют одни и те же адсорбционно-активные карбонильные группы ($\text{C}=\text{O}$), обеспечивающее практически одинаковое сродство этих полимеров к поверхности адсорбента. При этом исследуемые полимеры отличаются между собой параметром термодинамической гибкости (σ): $\sigma_{\text{ПБМА}} = 2.1$, $\sigma_{\text{ТАЦ}} = 6.0$. Как показали выполненные нами ранее исследования [13, 14], гибкость полимерных цепей существенно влияет на адсорбционную активность полимеров, особенно при адсорбции из смесей.

Объектами исследования были гели аэросила с адсорбированными ПБМА и ТАЦ, полученные после отделения адсорбента от раствора [15]. Образцы отличались между собой количеством и соотношением адсорбированных полимеров и были получены при адсорбции из бинарных растворов ПБМА, ТАЦ и растворов их смесей при трех концентрациях 0.075, 0.3 и 0.6 г/100 мл и, в случае смесей полимеров, при соотношении 1:1. Соотношение адсорбент—раствор полимера (A/V) составляло 10, 20, 40 мг/мл. В качестве адсорбента использовали аэросил с удельной поверхностью 30 м²/г, рассчитанной с учетом агрегации его частиц [11]. Предварительная подготовка поверхности аэросила к проведению адсорбционных исследований описана в работе [11].

Исследованные концентрационные области включают разбавленные ($C < C^*$) и полуразбавленные ($C \geq C^*$) растворы [13].

Особое внимание уделяли подготовке гелей аэросила с адсорбированными полимерами для спектральных исследований. Поскольку адсорбция полимеров проводилась из растворов в CH_2Cl_2 , который имеет интенсивные полосы поглощения (3100—3600 см⁻¹) в области валентных колебаний

Si—ОН-групп адсорбента (3100—3700 см⁻¹), образцы аэросила с адсорбированными полимерами после адсорбции были предварительно высушены в вакуумном шкафу при температуре 25 °С для удаления следов растворителя [16, 17]. При проведении спектральных исследований для более равномерного распределения образцов геля между пластинками из КВг использовали четыреххлористый углерод CCl_4 , который не имеет интенсивных собственных полос поглощения.

Из анализа литературных данных [16, 17] следует, что полоса свободных гидроксильных групп в ИК-спектрах высушенного в вакууме аэросила обычно находится при 3750 см⁻¹. При смачивании аэросила с адсорбированными полимерами четыреххлористым углеродом полоса при 3750 см⁻¹ исчезает и появляется полоса при 3660 см⁻¹ как результат взаимодействия гидроксильных групп аэросила с растворителем CCl_4 , которую многие авторы [16, 17] относят к свободным SiOH-группам. В наших исследованиях полоса при 3660 см⁻¹ также была отнесена к свободным SiOH-группам и использовалась как реперная для определения степени заполнения поверхности.

В настоящей работе при анализе адсорбционных результатов, полученных для бинарных и тройных растворов методом ИК-спектроскопии, мы рассматриваем только область валентных колебаний гидроксильных групп адсорбента (3100—3700 см⁻¹), по смещению частоты полосы поглощения которых при переходе от свободных к связанным SiOH-группам ($\Delta\nu_{\text{ОН}}$) были определены важные адсорбционные характеристики — степень заполнения поверхности адсорбента и энергия адсорбционного взаимодействия полимер—адсорбент.

ИК-спектры регистрировали с применением Фурье-спектрометра Necsus-477 фирмы Nicolet (США) с разрешающей способностью 4 см⁻¹ (для накопления сигнала выбран режим 1024 скана) и спектрометр Specord-75 IR фирмы Carl-Zeiss (Германия) с коэффициентом усиления 3, ширина щели 3, время записи 11 мин/лист. Для подтверждения воспроизводимости результатов для каждого образца проводили по три измерения. Погрешность измерений составляла не более $\pm 4\%$.

На рис. 1 приведены ИК-спектры гелей аэросила в области валентных колебаний SiOH-групп после адсорбции из бинарных растворов ТАЦ (кривые 1–4) и ПБМА (кривые 5,6), а также из растворов их смесей (кривая 7). Как видно из представленных спектров, в области (3200—3500 см⁻¹) появляется широкая интенсивная полоса валентных колебаний связанных SiOH-групп, свидетель-

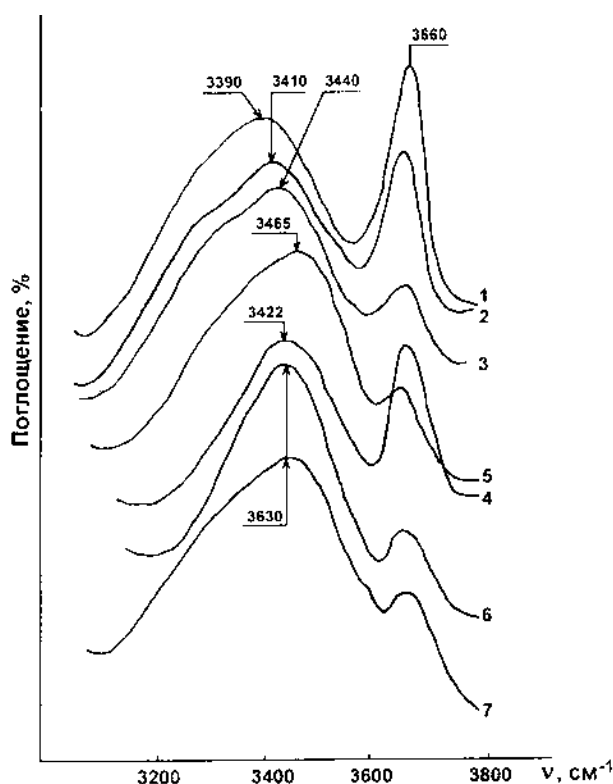


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции ТАЦ (1–4), ПБМА (5, 6) и их смесей (7) в интервале валентного поглощения SiOH-групп. Концентрация бинарных растворов: спектры 1, 2, 4 — 0.075 г/100 мл; 3, 5, 6 — 0.6 г/100 мл. Концентрация в смеси при равном соотношении компонентов составляет 0.6 г/100 мл (7).

ствующая об образовании водородной связи между карбонильными группами полимеров и гидроксильными группами аэросила, для которой характерно сильное смещение полосы свободных SiOH-групп в сторону меньших частот (3390–3465 см⁻¹), что и следует из представленных на рис. 1 ИК-спектров. При этом наблюдается существенное увеличение интегральной интенсивности связанных полос SiOH-групп и их полуширины.

Доля гидроксильных групп аэросила, связанных с макромолекулами ТАЦ и ПБМА, определялась из следующих уравнений:

для бинарных растворов —

$$\theta_{\text{ТАЦ}} = S_{\text{ТАЦ}}/S_{\text{ОН,3660}} + S_{\text{ТАЦ}}; \quad (1)$$

$$\theta_{\text{ПБМА}} = S_{\text{ПБМА}}/S_{\text{ОН,3660}} + S_{\text{ПБМА}}; \quad (2)$$

для тройных растворов —

$$\theta_{(\text{ТАЦ}+\text{ПБМА})} = S_{\text{ТАЦ}} + S_{\text{ПБМА}}/S_{\text{ОН,3660}} + (S_{\text{ТАЦ}} + S_{\text{ПБМА}}), \quad (3)$$

где $S_{\text{ОН,3660}}$, $S_{\text{ТАЦ}}$, $S_{\text{ПБМА}}$ — относительные интегральные интенсивности, пропорциональные соответственно: $S_{\text{ОН,3660}}$ — количеству свободных гидроксильных групп; $S_{\text{ТАЦ}}$ — количеству гидроксильных групп, связанных с карбоксильными группами ТАЦ; $S_{\text{ПБМА}}$ — количеству гидроксильных групп, связанных с карбоксильными группами ПБМА.

Интегральные интенсивности определялись путем перестройки контуров соответствующих полос пропускания в шкалу оптических плотностей с последующим интегрированием контура.

Из представленного рисунка видно, что полосы поглощения связанных ОН-групп адсорбента при адсорбции ТАЦ и ПБМА из бинарных растворов либо совпадают, либо отличаются незначительно (20–30 см⁻¹) (табл. 1), что свидетельствует о близких значениях энергии адсорбционного взаимодействия исследованных полимеров с поверхностью аэросила и связано с одинаковой природой их активных центров.

При адсорбции из тройных растворов нет разделения полос для ТАЦ и ПБМА, реализуется общий контур ИК-полос связанных гидроксильных групп, характеризующий суммарное взаимодействие обоих полимеров с SiOH-группами аэросила. Определить вклад каждого полимера в адсорбционное взаимодействие с помощью графического разделения общего сложного контура полосы связанных SiOH-групп методически не представляется возможным. Поэтому для оценки степени заполнения поверхности (θ) при адсорбции из тройных растворов определяли суммарную интегральную интенсивность общей ИК-полосы связанных SiOH-групп по уравнению (3). Результаты представлены в табл. 1, 2.

Как видно из представленных данных, параметр θ зависит от концентрации полимеров в растворе. Анализ ИК-спектров гелей с адсорбированными из разбавленных растворов ($C < C^*$) полимерами (рис. 1, кривые 1, 2, 4) показал, что полоса свободных SiOH-групп аэросила достаточно интенсивна, что свидетельствует о незначительной степени заполнения поверхности адсорбента, несмотря на плоские конформации адсорбированных макромолекул при $C < C^*$ [3]. При этом максимальная занятость поверхности адсорбированными макромолекулами как ПБМА, так и ТАЦ в области разбавленных растворов наблюдается при наименьшем соотношении адсорбент—раствор (10 мг/мл) (табл. 1).

С увеличением концентрации раствора до $C \geq C^*$ (рис. 1, кривые 3, 5, 6) степень заполнения

Т а б л и ц а 1

Положение полос связанных SiOH-групп аэросила (ν , см^{-1}), смещение связанных SiOH-групп ($\Delta\nu$, см^{-1}) относительно свободной полосы в вакууме (3750 см^{-1}), среднее значение энергии адсорбционного взаимодействия (Q , кДж/моль), степень заполнения поверхности (θ) для бинарных растворов при разных концентрационных режимах и количествах адсорбента

Концентрация поли-меров, г/100 мл	Соотношение адсорбент/раствор, мг/мл	Триацетат целлюлозы				Полибутилметакрилат			
		ν	$\Delta\nu$	Q^*	θ	ν	$\Delta\nu$	Q^*	θ
0.075	10	3410	340	24.9	0.77	3422	328	24.3	0.75
	20	3392	358	25.7	0.75	3419	331	24.5	0.74
	40	3390	360	25.8	0.71	3393	357	25.6	0.71
0.3	10	3448	302	23.0	0.94	3428	322	23.9	0.93
	20	3420	330	24.4	0.91	3420	330	24.4	0.91
	40	3390	360	25.8	0.92	3410	350	25.3	0.84
0.6	10	3465	285	22.0	0.98	3432	318	23.6	0.97
	20	3460	290	22.4	0.94	3430	320	23.9	0.91
	40	3438	310	23.4	0.93	3428	322	24.1	0.90

* Расчет энергии адсорбированного взаимодействия выполнен по положению основного максимума полосы связанных SiOH-групп.

поверхности увеличивается, что связано с адсорбцией не только отдельных макромолекул, но и макромолекулярных кластеров [5]. Как следствие наблюдается рост интенсивности широкой полосы связанных гидроксильных групп и уменьшение интенсивности полосы поглощения свободных гидроксильных групп (3660 см^{-1}). При наибольшем из исследованных соотношений адсорбент—раствор (40 мг/мл) наблюдается минимальная степень заполнения поверхности — число свободных активных центров максимально.

При адсорбции из смеси степень заполнения поверхности адсорбента значительно больше, чем при адсорбции из бинарных растворов для всех соотношений адсорбент—раствор, что объясняется адсорбцией из смеси обоих полимеров ($\theta_{\text{см}} > \theta_{\text{бинарный р-р}}$). Полученные ранее адсорбционные данные для системы ПБМА—ТАЦ— CH_2Cl_2 [15] и представленные в табл. 2 данные о степени заполнения поверхности (в зависимости от режима раствора и количества адсорбента в системе) свидетельствуют о мозаичной структуре адсорбционного слоя, сформированного по-

лимерами различной химической природы.

Анализ частоты и интенсивности полос поглощения в спектрах адсорбированных полимеров, а также формы контура, частоты и интегральной интенсивности полос поглощения свобод-

Т а б л и ц а 2

Положение полос связанных SiOH-групп аэросила (ν , см^{-1}), смещение связанных SiOH-групп ($\Delta\nu$, см^{-1}) относительно свободной полосы в вакууме (3750 см^{-1}), среднее суммарное значение энергии адсорбционного взаимодействия ($Q_{\text{см}}$, кДж/моль), суммарная степень заполнения поверхности ($\theta_{\text{см}}$) для тройных растворов при разных концентрационных режимах и количествах адсорбента

Система	Концентрация полимеров в растворах их смесей, г/100 мл	Соотношение адсорбент/раствор, мг/мл	ТАЦ + ПБМА			
			ν	$\Delta\nu$	$Q^*_{\text{см}}$	$\theta_{\text{см}}$
I	0.075 ± 0.075	10	3428	322	24.0	0.85
		20	3418	332	24.5	0.80
		40	3400	350	25.3	0.77
II	0.3 ± 0.3	10	3428	316	23.7	0.97
		20	3425	325	23.8	0.95
		40	3420	330	24.4	0.93
III	0.6 ± 0.6	10	3432	318	23.8	0.99
		20	3430	320	23.9	0.98
		40	3428	322	24.0	0.95

ных и связанных гидроксильных групп в ИК-спектрах адсорбента позволяет оценить энергию взаимодействия полимер—адсорбент для исследованных систем.

Как было сказано выше, адсорбционное взаимодействие как ПБМА, так и ТАЦ с активными центрами адсорбента происходит с образованием водородной связи между С=О-группами полимеров и ОН-группами аэросила. В этом плане основной и важной задачей в ИК-спектроскопических исследованиях является установление взаимосвязи между смещением частоты в ИК-спектрах (параметр $\Delta\nu_{\text{ОН}}$) и энергией водородной связи [18]. Определение параметра $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ при исследовании процессов адсорбции имеет не только экспериментальное, но и теоретическое значение. Свободные гидроксильные группы аэросилов, при некоторых допущениях, рассматриваются как линейные двухатомные осцилляторы. Изменение положения полос поглощения их колебаний прямо указывает на возмущение их адсорбирующимися макромолекулами, а величина соответствующего смещения будет зависеть от энергии взаимодействия гидроксильных групп адсорбентов с активными центрами полимеров. Величину смещения связанных полос поглощения гидроксильных групп определяли относительно положения полосы свободных гидроксильных групп, проявляющейся при высоких степенях дегидратации поверхности аэросила (полоса при 3750 см^{-1}).

Положение максимумов полос, связанных в результате адсорбции гидроксильных групп адсорбента, и величины смещений (параметр $\Delta\nu_{\text{ОН}}$) для бинарных и тройных систем приведены в табл. 1, 2. Из представленных данных видно, что наибольшее смещение полос наблюдается при адсорбции ПБМА и ТАЦ из разбавленных растворов при наибольшем количестве адсорбента в системе. Можно предположить, что именно при таком соотношении адсорбент—раствор (40 мг/мл) и концентрациях 0.075 и 0.3 г/100 мл реализуются наиболее выгодные в энергетическом отношении состояния адсорбционной системы.

При адсорбции из тройных растворов изменение параметра $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ меньше ($320\text{—}350\text{ см}^{-1}$), чем в случае бинарных растворов ($290\text{—}360\text{ см}^{-1}$), что может быть связано с меньшей адсорбционной активностью каждого из компонентов смеси, по сравнению с адсорбцией из бинарных растворов [15].

Имеющиеся в литературе данные по зависимости параметра $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ от расстояния между взаимодействующими активными центрами при обра-

зовании водородных связей [18—20] позволяют предположить, что величины смещений полос поглощения, полученные в нашей работе, соответствуют наименьшему расстоянию между взаимодействующими центрами, которое изменяется в пределах $2.69\text{—}2.7\text{ \AA}$. Согласно существующим теориям [18], такое адсорбционное взаимодействие можно объяснить (следует связывать с) образованием слабых водородных связей, для которых характерны большие равновесные длины связей (расстояния между равновесными атомами от $2.7\text{ \AA}$ и больше), малые энергии ($20\text{—}25\text{ кДж/моль}$) и небольшие смещения частот ($\Delta\nu_{\text{ОН}}$ от 100 до 400 см^{-1}).

Параметр $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ многими авторами [18—20] был использован для определения энергии адсорбционного взаимодействия (Q , кДж/моль). В работе [19] была установлена пропорциональная зависимость между величинами Q и $\Delta\nu_{\text{ОН}}$, согласно уравнению Бэджера—Боуэра. Однако это уравнение оказалось не универсальным, так как его можно применять только для ограниченного числа систем [20].

Важные исследования в этом направлении приведены в работах А.В. Киселева [21, 22], в которых установлена взаимосвязь между экспериментально определенной калориметрическим методом теплотой адсорбции низкомолекулярных органических соединений на кремнеземе и смещением полос в ИК-спектре, обусловленным адсорбционным взаимодействием между функциональными группами органических соединений и гидроксильными группами на поверхности адсорбента. Предложенное А.В. Киселевым уравнение [21] для расчета энергии адсорбционного взаимодействия по данным ИК-спектроскопии было модифицировано Е. Dietz [16] для расчета энергии образования связей при адсорбции ряда полимеров на кремнеземе:

$$Q = 4.18 [-1.6 + 0.41(\Delta\nu_{\text{ОН}})^{0.5}], \quad (4)$$

где Q — энергия парного взаимодействия сегментов адсорбированных макромолекул и SiOH-групп аэросила, кДж/моль; $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ — смещение полос в ИК-спектрах при переходе от свободных к связанным SiOH-группам.

В проведенных нами ранее [12—14] исследованиях и в настоящей работе это уравнение используется для определения энергии адсорбционного взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью аэросила при адсорбции из бинарных растворов.

Для смесей полимеров оценить отдельно энергию адсорбционного взаимодействия каждого из полимерных компонентов при их адсорбции не удалось, что объясняется одинаковыми функциональными группами ПБМА и ТАЦ ($C=O$), определяющими их сродство к поверхности адсорбента. Для тройных систем была получена широкая интенсивная полоса в области $3100\text{—}3500\text{ см}^{-1}$, которая относится к связанным SiOH-группам, как результат суммарного адсорбционного взаимодействия ПБМА и ТАЦ. В этом случае уравнение (4) можно записать как

$$Q_{\text{см}} = 4.18[-1.6 + 0.41(\Delta\nu_{\text{ОН(ТАЦ+ПБМА)}})^{0.5}], \quad (5)$$

где $Q_{\text{см}}$ — суммарная энергия взаимодействия адсорбированных макромолекул ТАЦ и ПБМА с функциональными группами аэросила, кДж/моль; $\Delta\nu_{\text{ОН(ТАЦ+ПБМА)}}$ — смещение полос в ИК-спектрах, обусловленное адсорбцией обоих полимеров при переходе от свободных к связанным SiOH-группам адсорбента, см^{-1} .

Раздельно адсорбционное взаимодействие каждого из полимерных компонентов с поверхностью адсорбента при адсорбции из смеси нам удалось зарегистрировать для системы ПБМА—ПС— CCl_4 —аэросил [10, 11]. Полученные для этой системы ИК-спектры аэросила с адсорбированными полимерами показали четкое разделение полосы связанных SiOH-групп на две составляющие, которые характеризуют взаимодействие каждого полимера с адсорбентом. Полоса связанных OH-групп при 3506 см^{-1} характеризует взаимодействие ПС, а полоса при 3750 см^{-1} — взаимодействие ПБМА. Полученное разделение контуров полос, характеризующее взаимодействие каждого из полимеров с поверхностью аэросила, объясняется различной адсорбционной активностью их функциональных групп и, как следствие, различным сродством к поверхности адсорбента, что подтверждается значениями энергии адсорбционного взаимодействия. Значение энергии образования связей между свободными SiOH-группами аэросила и $C=O$ группами ПБМА находится в пределах $24.0\text{—}25.0$ кДж/моль, что соответствует энергии водородной связи. Адсорбция ПС определяется дисперсионными связями, возникающими при взаимодействии π - $\bar{e}$ ароматического кольца со свободными SiOH-группами аэросила, и характеризуется более низкой энергией ($15\text{—}16$ кДж/моль).

Рассчитанные в настоящей работе по формуле (4) значения энергии адсорбционного взаимодействия для ПБМА и ТАЦ (табл. 1) находятся в пре-

делах $22.0\text{—}25.8$ кДж/моль, что соответствует энергии водородной связи [18]. Как видно из табл. 1, представленные значения энергии адсорбционного взаимодействия незначительно изменяются при увеличении концентрации раствора и количества адсорбента в системе, что может зависеть от конформации адсорбированных молекул и механизма адсорбции [12], а также от взаимодействия адсорбированных макромолекул в адсорбционном слое.

Представляет интерес также сравнение контура полос валентных колебаний, связанных в результате адсорбции ПБМА и ТАЦ из бинарных растворов SiOH-групп аэросила в области $3100\text{—}3600\text{ см}^{-1}$. Несмотря на то, что исследуемые нами полимеры имеют одну природу адсорбционного взаимодействия и характеризуются сопоставимыми значениями энергии адсорбционного взаимодействия (если брать расчет Q по максимуму полосы) (табл. 1), контуры полос валентных колебаний SiOH-групп с адсорбированными ТАЦ и ПБМА существенно отличаются (рис. 2). В случае ПБМА контур полос симметричный с незначительной асимметрией за счет расширения низкочастотного крыла при увеличении концентрации растворов исследуемых полимеров. В то же время при адсорбции ТАЦ контур полосы связанных гидроксильных групп сильно размыт, значительно уширен с четко выраженной асимметрией в низкочастотном крыле полосы. Кроме того, полуширина полосы связанных гидроксильных групп при адсорбции ТАЦ ($290\text{—}320\text{ см}^{-1}$) больше, чем при адсорбции ПБМА ($250\text{—}260\text{ см}^{-1}$). Проводя корреляцию между энергией адсорбционного взаимодействия и изменением интегральной интенсивности полос в результате образования водородных связей [18, 20], можно предположить, что при адсорбции ТАЦ реализуются энергетически неравноценные адсорбционные (водородные) связи. Поэтому разложение сложного контура полос валентных колебаний связанных гидроксильных групп на составляющие позволяет более детально объяснить механизм образования адсорбционных связей ТАЦ с поверхностью адсорбента.

Разложение контура полос связанных SiOH-групп на составляющие с определением их положения в ИК-спектре проводили, используя методику, предложенную в работах [23—25]. Для этого методом графического дифференцирования была представлена зависимость второй производной оптической плотности от частоты колебаний, что позволило определить число компонент, вносящих

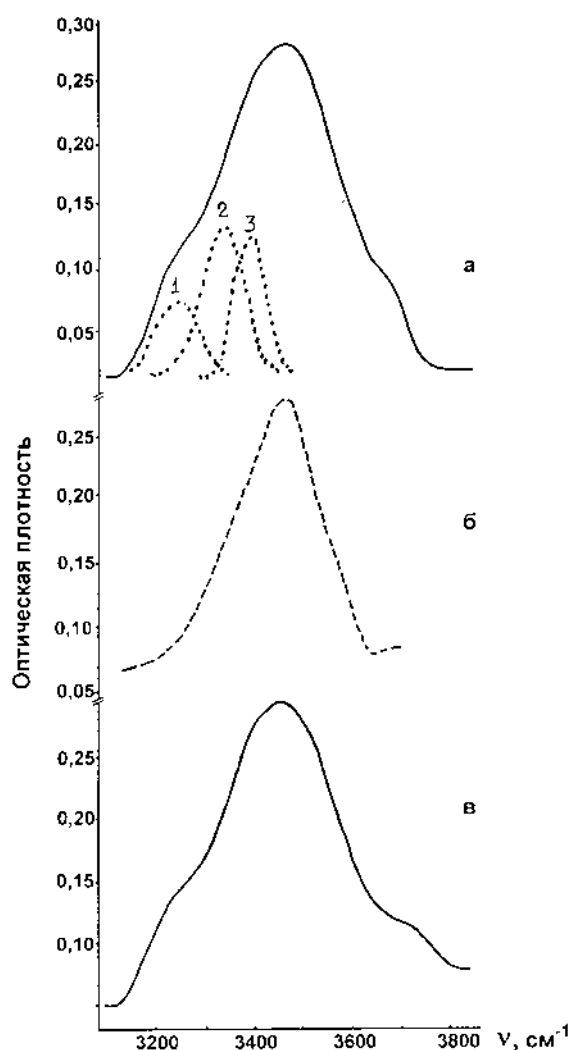


Рис. 2. Форма контуров полос связанных гидроксильных групп аэросила после адсорбции ТАЦ (а), ПБМА (б) и их смесей (в). а–в — Экспериментальные полосы; 1–3 — дифференциальные кривые: 1 — 3250, 2 — 3325, 3 — 3375 см^{-1} .

вклад в основную полосу спектра, и их положение на шкале волновых чисел. Вклад каждой компоненты аппроксимировали гауссовой функцией. Такой анализ ИК-спектров позволяет выделить с достаточной достоверностью в низкочастотном крыле связанных при адсорбции ТАЦ SiOH-групп, по меньшей мере, три полосы (рис. 2): 3250, 3325 и 3375 см^{-1} . В этом случае параметр $\Delta\nu_{\text{OH}}$ имеет значение соответственно 500, 425 и 337 см^{-1} , что соответствует энергии адсорбционного взаимодействия 29–31 кДж/моль. Принимая интегральную интенсивность суммарной полосы за 100 %, из отношения площади компонентного пика к площади интегральной полосы определили процент фун-

кциональных групп, участвующих в адсорбционном взаимодействии, что составило около 30 % от общей площади суммарной кривой.

Различие в форме полос в области валентных колебаний связанных SiOH-групп для ПБМА и ТАЦ прежде всего объясняется различной химической природой и гибкостью их полимерных цепей. Наличие существенной асимметрии исследуемых полос следует связывать с большим набором конформаций адсорбированных макромолекул жесткоцепного полимера (ТАЦ) по сравнению с макромолекулами гибкого ПБМА. Реализация устойчивых конформаций с большей энергией адсорбционного взаимодействия (31 кДж/моль), по-видимому, осуществляется за счет взаимодействия всех трех функциональных карбонильных групп ТАЦ с активными центрами адсорбента.

Анализ контура и положения полос связанных SiOH-групп аэросила при адсорбции смесей ТАЦ + ПБМА показал, что при адсорбции из смеси наблюдается общая полоса, контур которой по форме соответствует контуру полосы ТАЦ (табл. 2, рис. 2), подтверждая преимущественную адсорбцию жесткоцепного полимерного компонента, что приводит при адсорбции из смесей к обогащению адсорбционных слоев макромолекулами ТАЦ. Поскольку при адсорбции из смеси наблюдается размытый асимметричный контур полосы поглощения связанных гидроксильных групп адсорбента, естественно предположить, что и в этом случае возможна реализация таких же устойчивых в энергетическом отношении конформаций, как и при адсорбции ТАЦ из бинарных растворов.

Анализ многочисленных литературных данных [1–3, 20, 24, 25] и представленные в настоящей работе экспериментальные результаты, свидетельствуют о том, что метод ИК-спектроскопии является универсальным для изучения адсорбции из бинарных и, в особенности, из растворов смесей полимеров. Универсальность заключается в том, что объектами исследования могут быть как растворы, так и гели адсорбента с адсорбированными полимерами.

Из анализа ИК-спектров, полученных для бинарных систем полимер—растворитель и тройных полимер1—полимер2—растворитель, можно получить информацию о процессах взаимодействия полимерных молекул не только с поверхностью адсорбента, но и с молекулами растворителя [20], что очень важно при обсуждении адсорбционных результатов.

Структуру адсорбционного слоя можно установить, изучив ИК-спектры гелей аэросилов как в

области валентных колебаний SiOH-групп, так и в области поглощения функциональных групп адсорбированных полимеров, что дает возможность определить один из основных адсорбционных параметров, характеризующий конформации адсорбированных макромолекул, — долю связанных сегментов.

Рассмотренные в настоящей работе параметры — степень заполнения поверхности, смещение частот при переходе от свободных к связанным SiOH-группам, энергия адсорбционного взаимодействия, а также разложение на составляющие контура полос валентных колебаний SiOH-групп крайне важны для объяснения механизма формирования адсорбционных связей полимер—твердая поверхность.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто особливості методу ІЧ-спектроскопії при дослідженні адсорбційної взаємодії в розчинах сумішей полімерів. На прикладі системи триацетат целюлози (ТАЦ)—полібутилметакрилат (ПБМА)—метиленхлорид (CH_2Cl_2)—аеросил показано можливості методу ІЧС для одержання важливих адсорбційних параметрів — ступеня заповнення поверхні адсорбенту, енергії і теплоти адсорбційної взаємодії полімер—поверхня.

SUMMARY. Features of IR-spectroscopy for investigation of adsorption interaction in solutions of polymer mixtures are considered. On the example of triacetate cellulose (CTA)—polybutylmetacrylate (PBMA)—methylene chloride (CH_2Cl_2)—aerosil system the capabilities of IR-spectroscopy method for obtaining of the important adsorption parameters — surface coverage, energy and heat of polymer—surface adsorption interaction are shown.

1. Mielczarski J.A. // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. -Marcel Dekker, Inc. -2002. -P. 2514—2527.
2. Jiang C., Li H., Tripp C.P. // Appl. Spectrosc. -2003. -57, № 11. -P. 1419—1424.
3. Cohen Stuart M.A., Cosgrove T., Vincent B. // Adv. Colloid Interface Sci. -1986. -24. -P. 143—239.

4. Nelson A., Jack K., Cosgrove T., Kozak D. // Langmuir. -2002. -18, № 7. -P. 2750—2755.
5. Chornaya V., Todosijchuk T., Lipatov Yu. // J. Colloid Interface Sci. -1998. -198. -P. 201—208.
6. Shimada S., Watanabe T. // Polymer: The Internat. J. for the Science and Technol. of Polymers (including Polymer Communications). -1998. -39, № 8–9. -P. 1711—1717.
7. Prause S., Spange S. // J. Phys. Chem. B. -2004. -108, № 18. -P. 5734—5741.
8. Rattana A., Abel M.-L., Watts J.F. // Int. J. Adhes. and Adhes. -2006. -26, № 12. -P. 28—39.
9. Choi Jeeyoung, Rubner M.F. // J. Macromol. Sci. A. -2001. -38, № 12. -P. 1191—1206.
10. Lipatov Yu., Todosijchuk T., Chornaya V., Menzheres G. // J. Colloid Interface Sci. -2002. -246. -P. 29—33.
11. Chornaya V., Lipatov Yu., Todosijchuk T., Menzheres G. // Ibid. -2002. -255. -P. 36—43.
12. Lipatov Yu., Chornaya V., Menzheres G., Todosijchuk T. // Ibid. -2004. -272. -P. 281—287.
13. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Menzheres G. // Ibid. -2006. -294. -P. 273—280.
14. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2007. -299. -P. 239—246.
15. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Menzheres G. // Ibid. -2008. -318. -P. 53—61.
16. Dietz E. // Makromol. Chem. -1976. -177. -S. 2113—2137.
17. Joppien G.R. // Ibid. -1974. -175. -S. 1931—1954.
18. Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. -М.: Наука, 1981.
19. Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова, В.М. Чулановского. -М.: Наука, 1964.
20. Дехант И., Данц Р., Киммер В. Инфракрасная спектроскопия полимеров. -М.: Химия. 1976.
21. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений адсорбированных веществ. -М.: Наука, 1972.
22. Curthoys G., Davidov V.Ya., Kiselev A.V., et al. // J. Colloid Interface Sci. -1974. -48, № 1. -P. 58—72.
23. Молекулярная спектроскопия / Под ред. М.В. Тонкова. -Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1981.
24. Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л., Шандрюк Г.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1999. -41, № 8. -С. 1331—1340.
25. Lebedeva T.L., Zoubarev E.R., Rogovoi V.N., Talrozer R.V. // Macromolecules. -1998. -31, № 11. -P. 3081—3087.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 27.03.2008

О.В. Суберляк, О.М. Гриценко, Х.Я. Гішак

ПЕРСПЕКТИВИ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОГІДРОФІЛЬНИХ НАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРІВ ІЗ СПЕЦИФІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Встановлено можливість одержання електропровідних наповнених полімерних гідрогелів на основі кополімерів гідроксietилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП). Досліджено вплив природи, кількості наповнювача, вологості та температури на електропровідні характеристики одержаних матеріалів.

Через високий електричний опір полімери використовуються переважно в електротехніці як ізолятори. В ряді випадків, однак, потрібно, щоб полімери були електропровідними. Полімерні електропровідні композиційні матеріали знаходять сьогодні широке використання для виготовлення електронагрівних елементів, йоністорів, екрануючих та антистатичних покриттів, електропровідних клеїв, фарб, паст, елементів повітряних фільтрів, у медицині — для стимулювання росту кісткових тканин, як антитромбогенні імплантанти [1]. Підвищення електричної провідності можна досягнути введенням у композиційний матеріал провідних наповнювачів, наприклад металічних порошків, волокон, різних типів технічного вуглецю, графіту, графітових волокон. Як зв'язаний матеріал найбільшого використання одержали фенолоформальдегідні, епоксидні, фуранові та деякі інші смоли, які в результаті затвердження утворюють тривимірні структури, а також деякі термопласти та каучуки. Однак такі полімерні матеріали та методи їх одержання не завжди забезпечують однорідність наповнення і потрібні властивості. Перспективними матеріалами для згаданих цілей вбачаються швидкотверднучі композиції на основі (мет)акрилатів та полівінілпіролідону, які можуть змінювати свою провідність залежно від вмісту вологості внаслідок високої гідрофільності матриці.

Попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ "Львівська політехніка", розроблені оптимальні композиційні склади та ефективні ініціюючі системи для полімеризації (мет)акрилатів у присутності полівінілпіролідону (ПВП) [2, 3]. Використання як ініціюючої системи комплексу ПВП- Me^{n+} дало змогу проводити затвердження композицій при кімнатній температурі на повітрі з високою швидкістю (фіксація форми відбувається за 10—30 хв). Час життєздатності таких композицій можна змінювати в широкому інтервалі — від 5 с до 30 хв. Доведена можливість приготування

композицій з наповнювачами різної природи на основі регулювання поверхневої взаємодії між компонентами [4].

Метою даної роботи було встановлення можливостей одержання електропровідних полімерних гідрогелів при допомозі наповнення полімеромономерної композиції на основі (мет)акрилатів, зокрема, гідроксietилметакрилату (ГЕМА) та ПВП і встановлення залежностей електричних властивостей затверджених матеріалів від складу композиції та умов затвердження.

Використовуючи результати попередніх досліджень [2, 3], для синтезу наповнених гідрогелів вибрано полімеризацію в блоці композиції складу ГЕМА : ПВП = 70:30 (мас.ч.) у присутності 0.05 % FeSO_4 . Склад композиції вибраний експериментально на основі залежності швидкості полімеризації від вмісту ПВП і FeSO_4 , а також з аналізу в'язкості, виходячи з умов седиментації частинок наповнювача та необхідності забезпечення високої продуктивності процесу.

Як наповнювачі використані струмопровідні неорганічні речовини різної природи — неметалічні (графіт (ГЛС-3, ГОСТ 5420-74), металічні Fe, стоп Fe-Co, Pb (з розміром частинок $\delta=50$ нм), Cu (ПМС-1, ГОСТ 4960-75). Затвердження композицій проводили при кімнатній температурі на повітрі при денному світлі. Питомий об'ємний опір одержаних матеріалів визначали згідно з методикою [5].

Результати визначення питомого опору ρ_v та електропровідності γ_v для композицій, залежно від природи наповнювача, приведені в табл. 1. Як видно з отриманих результатів, ненаповнені полімерні гідрогелі, одержані блочним методом на основі кополімерів ГЕМА—ПВП, не є струмопровідними. Введення електропровідного наповнювача приводить до появи електропровідності цих кополімерів. Електропровідність суттєво залежить від природи наповнювача. Найменшим питомим опором, а отже, найвищою провідністю, володіють графітонаповнені гідрогелі ($\rho_v=29.5$ Ом·м). Ком-

Т а б л и ц я 1

Вплив природи наповнювача на електропровідність гідрогелів

Гідро-гель	Наповнювач	ρ_v , Ом·м	γ_v , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
1	—	$>10^9$	$<10^{-9}$
2	Графіт	29.5	$3.4 \cdot 10^{-2}$
3	Fe-Co	$13.7 \cdot 10^2$	$7.3 \cdot 10^{-4}$
4	Cu	$18.6 \cdot 10^2$	$5.4 \cdot 10^{-4}$
5	Pb	$91.5 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
6	Co	$39.1 \cdot 10^6$	$2.5 \cdot 10^{-8}$

П р и м і т к и. Вміст наповнювача — 50 % мас. від маси композиції. Умови полімеризації: ГЕМА : ПВП = 70:30 мас.ч., $[\text{FeSO}_4] = 0.05\%$; $T = 293\text{ K}$ ρ_v — питомий опір, Ом·м; γ_v — питома електропровідність, Ом⁻¹·м⁻¹.

позиції, які містять дрібнодисперсні мідь, свинець та стоп Fe-Co характеризуються порівняно однаковою провідністю, яка лежить в межах 10^{-4} Ом⁻¹·м⁻¹. Найменшу провідність мають композиції з кобальтом.

Електропровідність досліджуваних композиційних матеріалів залежить від форми частинок наповнювача. Так, графіт має розвинуту поверхню, частинки ж металічні мають гладку сферичну форму. В процесі полімеризаційного наповнення композиція заповнює вільний об'єм навколо частинок наповнювача. Металічні частинки стають розділені одна від одної плівкою зв'язуючого матеріалу, яка зменшує кількість їх контактів. Тому для підвищення електропровідності необхідно вводити до складу композиції більше наповнювача.

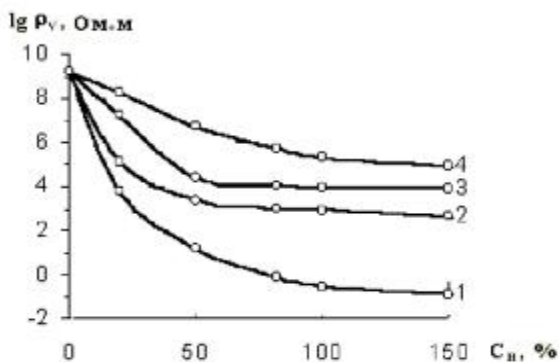


Рис. 1. Залежність питомого опору ρ_v гідрогелів від вмісту наповнювача C_n : 1 — графіт; 2 — Cu; 3 — Pb; 4 — Co. Умови полімеризації: ГЕМА : ПВП = 70:30 мас.ч., $[\text{FeSO}_4] = 0.05\%$, $T = 293\text{ K}$.

За рахунок рихлої та неправильної форми частинок графіту кількість контактів є високою і електропровідність не знижується.

На рис. 1 приведені результати з визначення впливу кількості наповнювача на питомий опір гідрогелів. Як видно з результатів досліджень, зростання вмісту різних за природою наповнювачів по-різному впливає на питомий опір гідрогелів, а, отже, на їх провідність. Так, при збільшенні концентрації графіту з 50 до 200 %, питомий опір композита зменшився у 184 рази (з 29.5 до 0.16 Ом·м), при збільшенні ж вмісту Co з 50 до 200 % — на три порядки (з $39 \cdot 10^6$ до $36 \cdot 10^3$ Ом·м).

Для кожного наповнювача існує граничний його вміст у композиції, при якому композиція ще зберігає текучість. При подальшому додаванні наповнювача композиція стає нетехнологічною. Використавши можливість одержання ГЕМА-ПВП кополімерів у розчині та здатність перебування отриманих матеріалів у твердому та набряклому станах, можна підвищити вміст наповнювача із збереженням текучості вихідної композиції. Так, використавши полімерну композицію для полімеризації в масі з вмістом наповнювача C_1 , одержимо після затвердження зразок з електропровідністю γ_1 (табл. 1). Провівши полімеризацію в розчині (у воді) з тією ж концентрацією наповнювача C_1 і одержаний зразок висушивши до постійної маси, отримаємо електропровідність γ_2 . Для досліджень використали композицію ПВП: ГЕМА = 7:3, наповнювач — графіт. Результати досліджень із застосуванням полімеризації в розчиннику зведені в табл. 2, з даних якої випливає, що питомий опір гідрогелів, одержаних в розчині (позиція 2), у 24 рази менший за опір такого ж матеріалу, одержаного в блоці (позиція 1), електропровідність сухих зразків значно перевищує електропровідність набряклих. Зростання електропровідності відбувається через внутрішні напруження, що виникають в результаті процесів усадки, і які приводять до формування додаткових контактів між частинками.

Для повної характеристики розроблених наповнених струмопровідних гідрогелів та для встановлення додаткових можливостей їх використання цікавим є дослідження поведінки таких матеріалів у вологому середовищі, оскільки ПВП-вмісні матеріали відзначаються високим водопоглинанням. Для досліджень були використані зразки полімерів однакової товщини з наповнювачами різної природи: графітом та кобальтом.

Дані зразки були гідратовані в дистильованій

Т а б л и ц я 2

Вплив кількості наповнювача (графіт) та розчинника (H_2O) на електропровідність гідрогелів, одержаних в розчині (умови полімеризації наведені в табл. 1)

Гідро-гель	Напов-нювач, %	H_2O , мас.ч.	ρ_v , Ом·м		γ_v , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	
			в наб-ряклому стані	в су-хому стані	в наб-ряклому стані	в су-хому стані
1	50	—	—	29.49	—	0.03
2	50	50	3.72	1.23	0.3	0.8
3	50	100	1.00	0.48	1.0	2.1
4	300	150	0.11	0.03	9.4	33.3
5	500	200	0.08	0.05	12.6	20.0

воді. Через певні проміжки часу визначали їх водовміст та електропровідність. Як показують результати досліджень (табл. 3), гідрогелі з наповнювачами різної природи мають різний характер зміни електропровідності при набряканні. У випадку неметалічного наповнювача (графіт) при збільшенні водовмісту питомий опір за першу годину набрякання зростає. Очевидно, це пов'язано із розбуханням полімерної матриці і зменшенням кількості контактів між частинками наповнювача. Із подальшим збільшенням кількості води у структурі кополімеру, імовірно через присутність йонів заліза та йонізованих вільних ланцюгів ПВП, провідність гідрогелю дещо зростає. Для композитів, наповнених порошком кобальту, питомий опір зменшується постійно при

Т а б л и ц я 3

Залежність питомого опору наповнених гідрогелів від вмісту вологи (умови полімеризації наведені в табл. 1)

Тривалість гідратації, год	Наповнювач *					
	Графіт			Кобальт		
	H_2O , %	ρ_v , Ом·м	$\gamma_v \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	H_2O , %	ρ_v , Ом·м	$\gamma_v \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
0	0	29.5	33.9	0	$39.1 \cdot 10^6$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
1	8.6	1048.7	0.95	10.8	$10.9 \cdot 10^4$	$9.1 \cdot 10^{-3}$
3	14.1	927.3	1.1	18.6	1003.6	1.0
9	22.5	699.9	1.4	29.6	282.8	3.5
24	35.3	165.7	6.0	42.4	152.8	6.6

* Вміст наповнювача — 50 % від маси композиції.

сорбції води і через 24 год (рівноважне набрякання) є у $2.5 \cdot 10^5$ разів меншим у порівнянні із сухим матеріалом.

Представляє інтерес, як визначення однієї з технічних характеристик розроблених матеріалів, дослідження температурної залежності електропровідності ($\rho_v = f(t)$ або $\rho_v = f(t)$).

З цією метою досліджувались зразки однакового композиційного складу, але з наповнювачами різної природи. Як струмопровідні наповнювачі вибрали графіт та дрібнодисперсний свинець. Опір визначали в процесі повільного нагрівання до температури 175 °C і подальшого повільного охолодження. Результати досліджень представлені на рис. 2. Як бачимо, різні наповнювачі (за природою, формою частинок, взаємодією з полімерною матрицею), по-різному впливають на температурну залежність електричної провідності. Питомий опір металонаповненого гідрогелю при нагріванні до 175 °C зменшується в 4.5 рази і після охолодження зразка є меншим, порівняно з початковим значенням. Крива $\rho_v = f(t)$ проходить через дві екстремальні точки. ρ_v зменшується до температури 50 °C, після чого зростає до 100 °C і в подальшому різко зменшується. Зменшення питомого опору на початковому етапі, очевидно, пов'язане з ростом внутрішніх напружень, які приводять до створення тісніших контактів між частинками наповнювача. Подальше зростання ρ_v свідчить про інший процес. Можливо, макромолекули полімеру або ділянки макромолекул, не зшиті в просторову сітку, внаслідок теплового руху проникають у порожнини між частинками свинцю, які утворюються при підвищенні температури. При зшиванні їх поперечними хімічними зв'язками із сусідніми молекулами в зазорі утворюється ізолююча плівка. Зростання ρ_v продовжується до температури розм'якшення матеріалу ($T_B = 99$ °C). Подальше різке зменшення питомого опору пов'язане з ростом внутрішнього руху при тривалому прогріванні ком-

позитиву. Зростання ρ_v продовжується до температури розм'якшення матеріалу ($T_B = 99$ °C). Подальше різке зменшення питомого опору пов'язане з ростом внутрішнього руху при тривалому прогріванні ком-

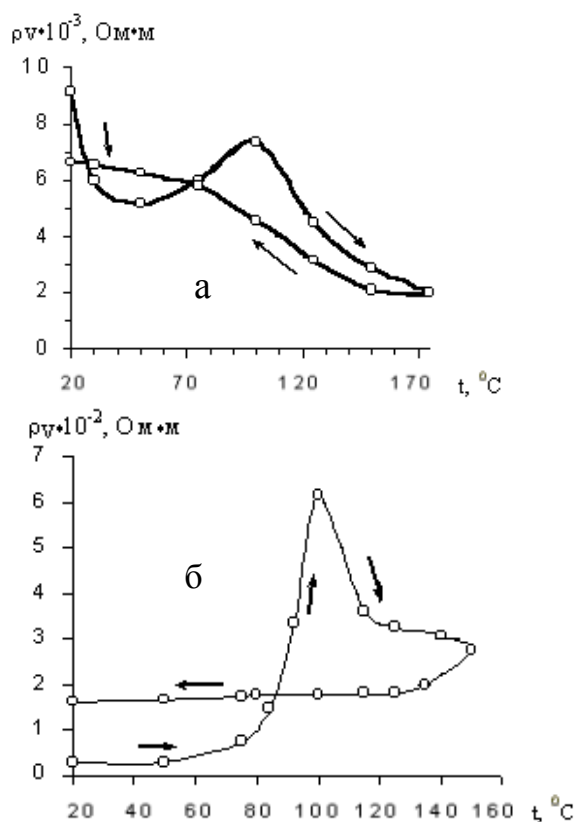


Рис. 2. Вплив температури на питомий опір наповнених гідрогелів. Наповнювач (50 % від маси композиції): а — Pb; б — графіт. Умови полімеризації: ГЕМА : ПВП = 70:30, $[\text{FeSO}_4] = 0.05 \text{ \%}$, $T = 293 \text{ K}$ (те ж на рис. 3).

позиції і, можливо, за рахунок тунельного ефекту [1]. Як показує теорія електричних контактів, проходження струму можливе не тільки при безпосередньому контакті двох провідників, але й тоді, коли між ними є повітряний прошарок або плівка діелектрика. Більшість авторів останнім часом вважають тунельний ефект найбільш імовірним механізмом перенесення заряду в електропровідних композиціях [1]. Тунельний опір є експоненційною функцією товщини зазору. Як бачимо (рис. 3), при температурі вище T_B величина $\lg \rho_v$ є лінійною функцією термічного розширення полімеру.

Отже, між ρ_v та термічним розширенням полімеру існує експоненційна залежність. Якщо прийняти, що зміна відстані між частинками Pb прямопропорційна лінійному розширенню полімеру, то з цього припущення слідує, що ρ_v є експоненційною функцією відстані між частинками. А це характерно для тунельного механізму проходження електронів через потенціальний бар'єр. Таким чином, можна припустити, що в розглянутій системі температурам $T > T_B$ відповідає тунельний

механізм електропровідності. Порушення лінійної залежності при $T < T_B$ пов'язане, імовірно, із провідністю за рахунок безпосередніх контактів між частинками, а також за рахунок зростання внутрішніх напружень у системі.

Крива $\rho_v = f(t)$ для графітонаповненого гідрогелю відрізняється від попередньо розглянутої. В даному випадку (рис. 2, б) електропровідність на початковому етапі (до T_B) різко падає (відбувається зростання ρ_v). На проміжку температур більших за T_B ρ_v дещо зменшується. Вказані відмінності в зміні електропровідності можуть бути пов'язані з різним механізмом переносу зарядів. Залежність $\rho_v = f(t)$ для графітонаповненого матеріалу є типовою для матеріалів, в яких транспорт носіїв зарядів здійснюється по сітці контактуючих одна з одною частинок провідного наповнювача, розповсюдженого в непровідній матриці. Оскільки коефіцієнт теплового розширення полімерного середовища на декілька порядків є вищим, ніж у наповнювача, при підвищенні температури теплове розширення матриці приводить до зменшення площі контактів між частинками графіту або навіть до розривання ділянок суцільного кластера на ізольовані кластери, що проявляється в суттєвому зменшенні електропровідності композиту. Контактні плями на частинках графіту в процесі нагріву покриваються плівкою полімеру, чим пояснюється неспівпадіння кривих нагріву та охолодження.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено можливість та запропоновано методи одержання чутливих до вологи і температури електропровідних наповнених полімерних гідрогелів на основі кополімерів гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом, досліджено вплив природи та кількості наповнювача на електропро-

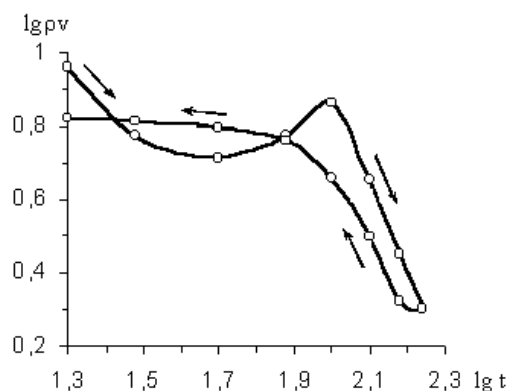


Рис. 3. Логарифмічна залежність питомого опору наповненого гідрогелю від температури. Наповнювач — Pb (50 % від маси композиції).

відні характеристики композитів. Встановлено, що композиції, які містять неметалічний наповнювач графіт, характеризуються значно вищою електропровідністю, ніж металонаповнені гідрогелі у співрозмірних концентраціях, але характер зміни цієї електропровідності від вмісту води є відмінний. Результати досліджень показали різний вплив температури на метало- та графітонаповнені гідрогелі, дали можливість встановити імовірний механізм електропровідності для наповнювачів різної природи.

РЕЗЮМЕ. Установлена возможность получения электропроводящих наполненных полимерных гидрогелей на основе сополимеров гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) с поливинилпирролидоном (ПВП). Исследовано влияние природы, количества наполнителя, влаги и температуры на электропроводящие характеристики полученных материалов.

SUMMARY. The dependence of electric characteristics of hydrogel compositions materials on the basis of

hydroxyethylenemethacrylate and polyvinylpyrrolidone on co-polymers synthesis conditions, quantity and nature of conducting powder filler, moisture content and ambient temperature change is determined. The quantity of absorbed moisture differently effect the hydrogels conductivity, dependently on filler nature, particularly for graphite-filled materials the resistance is increasing, and for metal-filled ones — is decreasing, that can be used for moisture gages production.

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. -М.: Химия, 1984.
2. Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Гриценко О.М. // Вопросы химии и хим. технологии. -2000. -№ 1. -С. 236—238.
3. Гриценко О.М., Гавло І.І., Скорохода В.Й., Суберляк О.В. // Вісн. НУ "Львівська політехніка". Хімія, технол. речовин та їх застосування. -2001. -№ 426. -С. 68—70.
4. Гриценко О.М., Орлова А.М., Скорохода В.Й. // Там же. -2003. -№ 488. -С. 300—303.
5. Луцкейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. -М.: Химия, 1988.

Національний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 13.06.2007

Сьогодення неорганічної хімії в Україні (за матеріалами XVII Української конференції з неорганічної хімії)

Наукова громадськість України відзначає цього року 90-річчя заснування Національної академії наук України. Не залишились осторонь від цієї події і хіміки-неорганіки країни, які зробили вагомий внесок у розвиток академічної науки.

З перших років існування Української академії наук відомі науковці (академіки УАН В.І. Вернадський, В.А. Кистяківський, В.О. Плотніков) брали участь у різних наукових форумах, розповсюджуючи нові хімічні досягнення в галузі хімії далеко за межі країни. Саме академік В.І. Вернадський у 1918 році заснував у Києві Хімічну лабораторію як самостійну наукову установу в складі УАН, що згодом, після ряду реорганізацій (і об'єднання з Кафедрою хімії при КПП) перетворилась на Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України. Ведучі хіміки-неорганіки інституту завжди були в авангарді організацій конференцій з неорганічної хімії і, починаючи з 1953 року, коли відбулась Перша нарада, приймали активну участь у виступах, доповідях, дискусіях (члени академії А.В. Думанський, В.О. Ізбеков, Ю.К. Делімарський, А.К. Бабко, Я.А. Фіалков, К.Б. Яцимирський, І.А. Шека, В.С. Сажин, С.В. Волков і багато інших). З того часу українські конференції з неорганічної хімії стали традиційними, проводяться раз у 3—4 роки і відрізняються високим науковим рівнем, актуальністю обговорюваних проблем, творчою атмосферою.

15—19 вересня цього року у Львові відбулась чергова XVII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, яку провели Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (ІЗНХ НАНУ), Львівський національний університет ім. Івана Франка (ЛНУ), наукова рада НАН України з проблеми “Неорганічна хімія” та Київський національний університет ім. Тараса Шевченка (КНУ) при підтримці Міжнародного центру порошкової дифрактометрії (ICDD).

Конференція зібрала понад 200 відомих науковців-хіміків, серед яких 10 членів академій наук різних країн, більше 100 докторів і кандидатів наук, а також наукові співробітники академічних інститутів і викладачі вузів, інженери, аспіранти,

студенти України, Росії, Білорусі, Молдови, Словенії, Швейцарії. У матеріалах конференції від імені 746 авторів опубліковано 300 тез доповідей її учасників за результатами оригінальних досліджень, виконаних в останні роки в академічних установах, на хімічних кафедрах вищих учбових закладів та в інших організаціях, у тому числі з України — 208, Росії — 21, Молдови — 11, спільних доповідей українських та іноземних науковців — 41.

У привітальних виступах проректора ЛНУ професора Б.Я. Котура, голови Західного наукового центру Міністерства освіти і науки та НАН України академіка НАН України З.Т. Назарчука та голови наукової ради НАН України з проблеми „Неорганічна хімія” академіка НАН України С.В. Волкова підкреслено необхідність організації спільних форумів освітян з науковцями, подальшого розвитку традиційних сумісних робіт хіміків різних країн.

Конференція відкрилась трьома пленарними доповідями представників України, Росії і Євросоюзу. Академік НАН України С.В. Волков (ІЗНХ НАНУ) у доповіді „Еволюція координаційної хімії” висвітлював багатогранність і невичерпність координаційної хімії як науки, починаючи з утворення життя на Землі, сформулював головні тенденції розвитку координаційної хімії у зв'язку з глобальними задачами підтримки існування людства, окреслив перспективи „функціональної” координаційної хімії.

У доповіді академіка РАН Ю.Д. Третьякова та члена-кореспондента РАН С.О. Гудиліна „В пошук нових функціональних матеріалів” (МДУ, Росія) мова йшла про дослідження функціональних матеріалів нового покоління, без яких прогрес електронної інженерії, фотоніки, сенсоріки, біології та медицини майбутнього неможливий. Нанохімія як фундаментальна основа пошуку і створення наноматеріалів з рекордними властивостями стає головним знаряддям дослідників. Наведено багато прикладів біокераміки, нанодисперсних, нано- і мікроструктурованих функціональних матеріалів, нанокомпозитів різного призначення, які спроможні створити прорив у майбутнє.

Дослідженням останніх років по синтезу та ви-

вченню властивостей супрамолекулярних комплексів була присвячена доповідь професора А. Williams „Large coordination complexes: synthesis, characterization and properties” (University of Geneva, Switzerland).

Сучасні дослідження з проблем неорганічної хімії були представлені на конференції наступними пріоритетними напрямками: хімія координаційних сполук, хімія і кристалохімія твердого тіла, сучасні нано-, біонеорганічні та екологічні технології. Загалом на конференції було заслухано 13 пленарних і 39 усних доповідей.

В плані розвитку методів прямого синтезу координаційних сполук з металічних порошків та оксидів металів доповідь академіка НАН України В.В. Скопенка, професора В.М. Козозя і В.Г. Маханькової (КНУ) присвячена новому підходу до синтезу гетерометалічних комплексів мангану. Авторами запропоновано проводити синтез взаємодією металу з неводним розчином перманганату калію (або іншого однозарядного катіону) в присутності ліганду та метанолу. Частина одержаних авторами синтезованих комплексів кристалографічно охарактеризована вперше.

Значний інтерес до хімії комплексних сполук платинових металів обумовлений можливим їх застосуванням в якості високоефективних лікарських препаратів, каталізаторів, функціональних покриттів. Дослідженнями із синтезу, встановлення структури та вивчення властивостей, у тому числі біоактивної дії координаційних сполук платинових металів з N-, O-, S-, P-вміщуючими полідентатними лігандами, плідно займаються в ІЗНХ НАН України. Одержані результати останніх років були темою доповіді члена-кореспондента В.І. Пехньо із співавторами О.М. Козачковою, Н.В. Чорненькою, Л.І. Коваль. З дослідженнями нових карбоксилатних кластерів *d*- та *f*-елементів, якими займаються в Інституті хімії АН Молдови, познайомив учасників конференції член-кореспондент АН Молдови К.І. Турте.

На секційному засіданні з хімії координаційних сполук усні доповіді стосувались проблем синтезу і всебічного вивчення координаційних сполук (гомо-, гетеро-, поліядерних комплексів, супрамолекулярних структур і координаційних полімерів), їх будови, властивостей і функціонального призначення, можливостей застосування у біології, медицині, сільському господарстві тощо. Змістовні доповіді зробили: член-кореспондент НАН України Г.Л. Камалов (ФХІ НАНУ),

професори І.О. Фрицький (КНУ), В.В. Павліщук і Я.Д. Лампека (ІФХ НАНУ), І.Й. Сейфулліна (Одеський національний університет), В.С. Сергієнко і О.А. Сидоров (ІЗНХ РАН), Ю.О. Симонов (Молдавський державний університет), доктори Є. Горєшник і Г. Тавчар з Інституту Жозефа Стефана (Словенія), О.К. Трунова та О.Г. Янко (ІЗНХ НАНУ).

На секції хімії і кристалохімії твердого тіла серед пленарних виступів заслуговує на увагу доповідь члена-кореспондента НАН України А.Г. Білоуса (ІЗНХ НАНУ) стосовно досліджень, спрямованих на розробку функціональних матеріалів на основі складних оксидних систем, завдяки яким останнім часом спостерігається значний прогрес в автоматизації, електроніці, сенсоріці. Важливими є два напрямки — покращення характеристик існуючих матеріалів за рахунок оптимізації умов синтезу та розробка нових матеріалів з цінними властивостями (синтез нанокристалічної кераміки, нанодоменів, мультифероїків, метаматеріалів).

Актуальним питанням створення матеріалів на основі інтерметалічних сполук, металогідридів і складних оксидних систем була присвячена доповідь професорів Р.Є. Гладішевського, В.В. Павлюка і колективу авторів зі Львівського національного університету ім. Івана Франка та інших інститутів України. Робота, що висунута на здобуття Державної премії України в галузі науки і техніки, включає синтез та всебічне вивчення 1700 нових сполук, багато з яких запропоновано для використання в якості накопичувачів водню, електродів для ХДС, інших енергоощадних матеріалів.

Питанню створення нових матеріалів з особливими оптичними, магнітними та електрофізичними властивостями приділено увагу в доповіді члена-кореспондента НАН України М.С. Слободяника та І.В. Затовського (КНУ). Розглянуто принципи формування оксидних кристалічних матриць на прикладі складних оксидів фосфору, кремнію, титану, ванадію, молібдену, танталу, германію. Встановлено взаємозв'язки між складом, структурою і властивостями.

Усні доповіді з хімії і кристалохімії твердого тіла стосувались синтезу нових неорганічних сполук та матеріалів на основі складних оксидних систем — титанатів, ніобатів, манганітів, лантанідів, арсенідів, селенідів, фосфатів, силіцидів та інш., що мають цінні фізико-хімічні властивості, у тому числі люмінесцентні, напівпровідникові та надпровідникові, оптичні, магнітні, сенсорні, кон-

струкційні; проблем високотемпературної надпровідної кераміки, вивчення взаємодії в складних халькогенідах, інтерметалідах тощо. Доповіді представляли професори С.А. Неділько (КНУ), В.В. Приседський (Донецький НТУ), В.Ф. Зінченко та В.П. Доценко (ФХІ НАНУ), О.О. Андрійко (НТУУ "КПІ"), а також Л.Г. Аксельруд (ЛНУ), О.В. В'юнов, О.М. Гавриленко, О.В. Овчар (ІЗНХ НАНУ), О.Ф. Змій (Волинський національний університет).

Пленарні доповіді з питань сучасних нано-, біо- та екотехнологій були присвячені, в першу чергу, застосуванню наноматеріалів у біології і медицині. В доповіді члена-кореспондента НАН України В.М. Огенка (ІЗНХ НАНУ) розглянуто сучасний стан практичного використання наноматеріалів, зокрема наночастинок, нанокомпозитів для біоімплантантів, наноінструментів для спрямованої дії на патологічні клітини, сенсорів, аналізаторів та інш. Обговорені проблемні питання токсичності наночастинок, доведена необхідність комплексних досліджень у цих важливих напрямках. Професор О.А. Голуб (КНУ) зосередив увагу на застосуванні неорганічних наносистем для створення найновітніших методів діагностики та терапії, на перевагах — високій біопроникності і можливості прицільного транспортування наночастинок у місця хворих органів, на вимогах, яким вони повинні відповідати, — відносній хімічній інертності і нешкідливості. В доповіді наведені приклади успішного використання нанокомпозитних матеріалів у хірургії, онкопатології, нейрофізіології.

У виступі професора Е.В. Панова (ІЗНХ НАНУ) йшлося про перспективні методи синтезу допованих наноматеріалів з незвичайними функціональними властивостями — електрохімічний синтез вуглецевих наноматеріалів, оснований на відновленні карбонат-йона на інертному електроді у карбонатних розплавах; електроліз розплаву хлоридів лужних металів з вуглеграфітовими електродами з утворенням інтеркаляційних сполук графіту; матричний синтез (взаємодія структурованого вуглецю з розчином лужного металу у розплаві власної солі). Цими методами одержано вуглецеві нанотрубки, волокна, жгути, канати.

Доповідь професора Ю.В. Холіна (ХНУ) була присвячена одержанню органо-кременеземних гібридних матеріалів золь-гель методом та вивченню і прогнозуванню їх фізико-хімічних властивостей, серед яких важливими є сорбційні. Знайдені умови синтезу матеріалів із закріплен-

ми на їх поверхні комплексоутворюючими барвниками, що вважаються перспективними твердофазними аналітичними реагентами.

Тематика усних доповідей секційного засідання нано-, біонеорганічних та екологічних технологій включала вивчення унікальних властивостей йонних рідинних кристалів, вирощування монокристалів у складних халькогенідних системах, синтез нанодисперсних оксидних сполук і нанопористих матеріалів, створення нанобіотехнологій і біокompatibilних систем, а також дослідження безкисневих тугоплавких сполук і композиційних матеріалів, перспективних для окремих галузей нової техніки і технологічного використання. Частина доповідей стосувалась вивчення комплексних сполук як моделей гібридних функціональних матеріалів та квантово-хімічного моделювання комплексів. З новими результатами своїх досліджень ознайомили учасників конференції професори Т.А. Мирна (ІЗНХ НАНУ), В.О. Гельмбольдт (ФХІЗНСтаЛ), Г.Д. Семченко (НТУ „ХПІ”), Ю.В. Коровін (ФХІ НАНУ), О.М. Федоренко (Таврійський національний університет), а також О.М. Калугін (ХНУ), С.В. Колотілов (ІФХ НАНУ), І.П. Приц та Р.Т. Марійчук (УжНУ), Ю.В. Тамаркіна (Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії НАНУ).

Серед виступаючих на засіданнях з усними доповідями були молоді дослідники і аспіранти С.Я. Пукас (ЛНУ), І.В. Коваленко (НТУУ „КПІ”), О.Ю. Войтенко (Інститут біологічної хімії НАНУ), С.В. Радіо (ДонНУ).

У загальній дискусії по заслуханим доповідям і представленим постерам виступаючі оцінили актуальність тематики конференції, високий науковий рівень досліджень і отриманих нових результатів. Напрями, які традиційно розвинуті в Україні, були добре й відображені — це координаційна хімія *p*-,*d*-елементів, синтез комплексних сполук з лігандним розмаїттям, структурні дослідження твердих фаз. Майже всі доповіді були насичені комплексом сучасних фізико-хімічних методів для аналізу структурних об'єктів. Нанотехнології були представлені меншою мірою, але це наука молода, для її розвитку потрібний час.

Виступаючі, серед яких були В.В. Скопенко, В.І. Пехньо, М.С. Слободяник, І.О. Фрицький, В.Ф. Зінченко та інші, відмітили активну роль голови наукової ради НАНУ з проблеми „Неорганічна хімія” академіка НАН України С.В. Волкова в організації конференцій, участь академічних інс-

титутів, зокрема Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського та Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, вузівських центрів, особливо Львівського, Київського, Одеського, Харківського національних університетів. На жаль, значно менше був представлений на конференції південно-західний регіон (Дніпропетровськ, Донецьк, Сімферополь). Приємно, що на конференцію змогли приїхати і взяти в ній участь колеги з Москви, Мінську, Кишинєва, з „далекого зарубіжжя”. Порівняно з минулою конференцією підвищився інтернаціональний, кооперативно-співробітницький характер сучасних досліджень неорганіків України та вчених з інших країн.

На відміну від усних засідань, де майже всі заявлені доповіді були „озвучені” (52 із заявлених 54), постери змогли надати далеко не всі учасники. Але ті стендові доповіді, що були представлені на конференції (приблизно 60—70 %), за рівнем подачі матеріалу і зовнішнього оформлення не поступалися міжнародним стандартам. Висловлено побажання в разі неможливості приїхати на конференцію стендову доповідь прислати в електронному вигляді, активніше залучати до участі у конференції студентів і аспірантів.

Після дискусії були визначені пріоритетні напрями, за якими слід інтенсифікувати дослідження в галузі неорганічної хімії:

– Сучасна координаційна хімія. Фундаментальні дослідження нових синтетичних підходів до одержання та обов’язкового використання комплексів різної будови і складу, вивчення природи хімічного зв’язування і самоорганізації у координаційних сполуках; молекулярний дизайн нових матеріалів із заданими властивостями; а головне, функціональні аспекти хімії координаційних сполук — одержання сполук для використання у біології, аналітиці, медицині, сільському господарстві, екології.

– Хімія та кристалохімія твердого тіла. Дос-

лідження з синтезу нових типів сполук із заданою структурою, вдосконалення технології вирощування монокристалів, отримання тонких плівок, надпровідних і напівпровідних матеріалів. Інтенсифікація фундаментальних досліджень і таких, що мають прикладну спрямованість.

– Нано-, біонеорганічні та екологічні технології, проблеми захисту довкілля від забруднення, створення екологічних, малозатратних і енергозберігаючих технологій з метою вилучення цінних компонентів, утилізація твердих відходів промисловості та інш.

Було рекомендовано розширювати фундаментальні і прикладні дослідження у рамках міжнародних комплексних програм, укріплювати творчі контакти, кооперацію та співробітництво між науковцями різних регіонів, у тому числі між представниками НАН України, вищих навчальних закладів та галузевих установ, з колегами із зарубіжжя, між фахівцями різних галузей науки і техніки. Сприяти активній участі молоді у наукових конференціях, відновити практику організації шкіл та семінарів з актуальних напрямів неорганічної хімії.

У зв’язку з ліквідацією Вищою атестаційною комісією України інституту провідних організацій при захисті дисертацій рекомендовано пошукачам докторських ступенів виступати на засіданнях спеціалізованих наукових рад НАН України з доповідями по матеріалам робіт.

На конференції вирішено: виразити щиру подяку співробітникам кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету ім. Івана Франка за прекрасну організацію конференції; визнати задовільною роботу наукової ради НАН України з проблеми “Неорганічна хімія” за звітний період.

Наступну сесію наукової ради заплановано провести восени 2009 року в Криму, а XVIII Українську конференцію з неорганічної хімії — у 2011 році в Харкові.

*Л. Коваль,
учений секретар наукової ради*

Мирону Онуфрійовичу Лозинському — 75 років



22 серпня виповнилося 75 років відомому вченому в галузі органічної хімії — хімії гетероциклічних сполук та хімії біологічно активних речовин, технології тонкого органічного синтезу — доктору хімічних наук, професору, академіку НАН України Мирону Онуфрійовичу Лозинському.

З його ім'ям пов'язаний розвиток фундаментальних досліджень у хімії п'яти-, шестичленних кисень-, азот-, сірковмісних гетероциклічних сполук і їх конденсованих систем, з'ясування природи взаємозв'язку будови органічних сполук, їх фізико-хімічних властивостей, характеру біологічної активності та створення на цій основі нових типів лікарських препаратів для медицини і ветеринарії, засобів хімізації сільського господарства, органічних матеріалів різного призначення, в тому числі хімічних добавок до полімерних матеріалів на основі полівінілхлориду, інгібіторів накіпоутворення, антимікробних добавок до мастильно-охолоджувальних рідин, що знайшли широке застосування в промисловості.

У 1956 році М.О. Лозинський закінчив хіміко-технологічний факультет Львівського політехнічного інституту (тепер Національний університет „Львівська політехніка”). Свою alma mater він завжди згадує з любов'ю і теплотою, з почуттям щирої вдячності своїм учителям — професорам Я.П. Беркману і Т.І. Юрженку, доцентам Б.Г. Болдиреву і О.К. Літковцю, які прищепили йому любов до наукової роботи, наполегливість, почуття добра і оптимізму.

Після завершення навчання у вузі М.О. Лозинський отримав розподіл на роботу в Рубіжанську філію Науково-дослідного інституту органічних напівпродуктів і барвників (НДІПіБ) Міністерства хімічної промисловості (СРСР). У Рубіжному (1956—1958) він виконав свою першу наукову роботу, присвячену синтезу нових тіоіндигоїдних барвників. Саме тут, у цехах синтезу барвників Рубіжанського хімічного комбінату, пройшов школу хіміка-технолога тонкого органічного синтезу.

В подальшому життєвий і творчий шлях М.О. Лозинського пов'язаний з Інститутом органічної хімії (ІОХ) АН УРСР. У 1958 році він вступив до аспірантури і у 1962 захистив кандидатську дисертацію на тему „Синтез та вивчення 1,5-діарил-3-хлороформазанів і арилазохлорооцтових кислот”. З 1963 по 1972 рік працював у відділі хімії біологічно активних сполук. У цей період об'єктами його досліджень були арилімідоіл- і арилгідразоноілхлориди щавлевої кислоти. Дослідження з цієї тематики були покладені в основу його докторської дисертації „Хімія хлороангідридів імінощавлевої кислоти”, яку він захистив у 1974 році.

На протязі 1971—1980 років М.О. Лозинський працює на Дослідному виробництві (ДВ) ІОХ АН УРСР начальником відділу моделювання технологічних процесів органічного синтезу. Це був період плідної співпраці М.О. Лозинського з Л.М. Марковським (тоді — заступник директора інституту), який був куратором ДВ ІОХ АН УРСР. У цей час були налагоджені тісні зв'язки з промисловими підприємствами, успішно вирішувались наукові і технологічні проблеми створення широкого асортименту хімічних продуктів, у тому числі хімічних добавок до полівінілхлориду — пластифікаторів, термо- і світлостабілізаторів, біоцидних добавок до мастильно-охолоджувальних рідин (МОР), субстанцій лікарських засобів для потреб медицини та ветеринарії.

До інституту М.О. Лозинський повертається у 1980 році; він займає посаду завідувача відділу хімії біологічно активних речовин і водночас залишається керівником Центральної заводської лабораторії Дослідного виробництва, де сприяє успішному впровадженню в народне господарство наукових розробок інституту.

У 1983 році М.О. Лозинського було призначено заступником директора інституту з наукової роботи, у 1998 — виконуючим обов'язки директора Інституту. Успішна наукова, науково-організаційна і виробнича діяльність вченого були високо оцінені науковою громадськістю і в 1990 році його обрали членом-кореспондентом Академії наук УРСР за спеціальністю „Органічна хімія”.

Майже п'ятнадцятирічний досвід роботи заступником директора, обізнаність з усіма інститутськими проблемами, бездоганна репутація та авторитет серед співробітників, визнання в академічних колах сприяли обранню М.О. Лозинського в 2000 році на посаду директора Інституту органічної хімії НАН України, на якій він працює і понині. З перших кроків на цій відповідальній посаді Мирон Онуфрійович приділяє величезну увагу подальшому розвитку та зміцненню високого авторитету, що був здобутий інститутом у минулі роки, постійно піклується про збереження наукових шкіл, що склалися в інституті, та його тематику. В цьому ж році його було обрано дійсним членом Національної академії наук України.

М.О. Лозинським виконані всебічні дослідження з синтезу та реакційної здатності похідних арилгідразонілхлоридів та арилімідоїлхлоридів аліфатичних дикарбонових кислот і показано, що вони є важливими синтонами для одержання різноманітних типів гетероциклів. При цьому відкрито перегрупування *o*-нітратів арилімідоїлшавлевої кислоти в нітроаніліди шавлевої кислоти. Знайдені нові реакції рециклізації гідразонів 2-ацилметил-1*H*-бензімідазолів у нові гетерозаміщені бензімідазола і піразола. Вперше синтезовано СН-кислоти — похідні фторованих α -дикетонів, що мають атом кисню у фторованому фрагменті. З використанням цих синтонів отримано гетероциклічні сполуки з фторовмісними замісниками. Разом із співробітниками виконано великий обсяг досліджень із вивчення реакційної здатності органічних сполук з активною метиленовою групою в реакції Яппа–Клінгемана та хімічних властивостей нових типів гетероциклічних систем — 5-арил-1,3-дитіан-1,1,3,3-тетраоксиду і 1,3-дитіентан-1,1,3,3-тетраоксиду.

Розроблено серію нових гетероциклізацій, які не мають прямих аналогів у хімії гетероциклів і дають можливість отримувати раніше невідомі сполуки з фармакофорними групами. По-перше, це — рециклізації функціоналізованих похідних бензімідазолу, бензотіазолу та піридазину з утворен-

ням сполук, відповідно, піразолу, піразоло[4,3-*b*]-[1,4]бензотіазину та (4-піразолілметил)азагетероциклів. По-друге, це — нова модифікація трикомпонентної реакції Ганча, що дозволяє на основі 4-(диметиламіно)бензальдегіду легко і в одну стадію отримувати γ -незаміщені піридини, в тому числі конденсовані з іншими циклами. Також знайдено шляхи синтезу нових полігетероциклічних систем — [1,3,4]оксазоло[2',3':2,3]піримідо[1,6-*a*]-бензімідазолу та піразоло[5',1':2,3]піримідо[1,6-*a*]бензімідазолу — і запропоновано метод синтезу раніше недоступних 4-арил-1,4,5,10-тетрагідропіразоло[3,4-*b*][1,5]бензодіазепінів.

Вперше знайдено, що 5-бензоїл-3-етоксикарбоніл-6-метилтіодигідропіридин-2-они селективно реагують з гетероциклічними азотовмісними 1,3-динуклеофілами, утворюючи при цьому ряд конденсованих поліциклічних гетеросистем, в тому числі і нових, раніше не описаних піридо[2,3-*d*]-[1,2,4]тріазоло[1,5-*a*]піримідинів, піразоло[1,5-*a*]піридо[2,3-*d*]піримідинів, піридо[2,3-*d*]піридо[2',3':3,4]піразоло[1,5-*a*]піримідинів, 5*H*-піридо[2,3-*d*]тріазоло[3,2-*a*]піримідинів та бензо[4,5]імідазо[1,2-*a*]піридо[2,3-*d*]піримідинів, будова яких доведена сучасними фізичними методами — спектроскопією ЯМР ^1H , ^{13}C , ІЧ- та рентгеноструктурним аналізом.

Відкрита нова рециклізація, в яку вступають 5-бензоїл-3-етоксикарбоніл-6-метилтіодигідропіридин-2-они при дії азотовмісних 1,4- та 1,5-динуклеофілів (1,2-діамінобензолу, 1-аміно-2-меркаптобензолу, 1,2-діаміноетану, 1,3-діамінопропану). Рециклізація має загальний характер і може використовуватись як препаративний метод синтезу невідомих раніше похідних 2-піранону.

Під керівництвом М.О.Лозинського створено субстанції оригінальних лікарських препаратів — актопротектора Бемітил, антигіпоксанта Томерзол, антимікробного засобу Ломаден. Розроблені промислові технології одержання препаратів Етоній і Декаметоксин. У співдружності з Інститутом біохімії ім. О.В.Палладіна НАН України та Інститутом фармакології і токсикології АМН України запропоновано новий протипухлинний препарат Мебіфон для лікування захворювань молочної залози. Спільно зі співробітниками Українського науково-дослідного інституту педіатрії, акушерства і гінекології АМН України в медичну практику впроваджено оригінальний утеростимулятор Адемол.

М.О. Лозинський є автором 6 монографій, понад 500 наукових праць, опублікованих у вітчиз-

зняних і зарубіжних виданнях, біля 300 винаходів і патентів. Підготував 1 доктора та 10 кандидатів наук.

Інтенсивну та плідну наукову роботу Мирон Онуфрійович успішно поєднує з науково-організаційною, адміністративною та громадською діяльністю. Він очолював Експертну раду з органічної, біоорганічної, елементоорганічної хімії, хімії високомолекулярних сполук, нафтохімії і вуглехімії ВАК України. Як голова наукової ради НАН України з проблеми „Органічна хімія” М.О. Лозинський проводить велику роботу з координації наукових досліджень у галузі органічної хімії, що здійснюються в наукових установах та вищих навчальних закладах України. Він був головою організаційних комітетів XVI—XIX, XXI українських конференцій з органічної хімії, міжнародного наукового симпозіуму, присвяченого 100-річчю від дня народження академіка О.В. Кірсанова, конференції з хімії азотовмісних гетероциклів, що була присвячена пам’яті академіка НАН України Ф.С. Бабичева; особисто брав участь у багатьох міжнародних конференціях.

Мирон Онуфрійович Лозинський впродовж багатьох років плідно працює головним редактором Журналу органічної та фармацевтичної хі-

мії, заступником головного редактора Українського хімічного журналу та членом редколегій Журналу органічної хімії, Фармацевтичного журналу, *Ukrainica bioorganica acta*, Хімії гетероциклічних соединений.

Діяльність академіка НАН України М.О. Лозинського як вченого високо оцінена державою. Він має високе звання — Заслужений винахідник України, відзначений урядовими нагородами: Почесною Грамотою Президії Верховної Ради Української РСР, орденом „За заслуги” III ступеня, нагрудним знаком „Знак Пошани”, Почесною Грамотою Президії АН УРСР, Золотою медаллю „За вклад у науку і наукове партнерство” Російської Федерації, п’ятьма медалями ВДНГ СРСР та дипломом ВДНГ УРСР. Він — лауреат премії ім. А.І. Кіпріанова НАН України.

Весь свій науковий авторитет, організаторський талант, багаторічний досвід, вируючу енергію, глибокі знання Мирон Онуфрійович Лозинський щоденно віддає справі розвитку хімічної науки в Україні.

Наукова громадськість широко вітає Мирона Онуфрійовича зі славним ювілеєм, бажає йому міцного здоров’я, наснаги, довгих та щасливих років життя, нових творчих здобутків.