

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 72
ноябрь
2006

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КРАВЧИК К.В., ПАШКОВА О.В., В'ЮНОВ О.І., БІЛОУС А.Г. Вплив умов осадження гідроксидів на кристалохімічні особливості $Y-ZrO_2$ зі структурою метастабільного (низькотемпературного) флюориту 3
- ДЗЯЗЬКО Ю.С., РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л.М. Перенос йонів H^+ , Ni^{2+} та Cr^{3+} у високогідратованому неорганічному йоніті на основі гідрофосфату цирконію 7
- ГОБА В.Є., СТАВИЦЬКА С.С., ЦИБА М.М., КОВАЛЬ Н.М. Низькощільні вуглецеві сорбенти із синтетичних смол 12
- ШТЕМЕНКО О.В., ШАПОВАЛ О.М. Відновлення перренату калію гіпофосфітом натрію в суміші мурашиної та бромистоводневої кислот 17
- ГОРБАЧУК М.П., КИРІЄНКО С.М., СИДОРКО В.Р., ОБУШЕНКО І.М. Термодинамічні властивості Er_5Si_3 в широкій області температур 20

Електрохімія

- ПІРСЬКИЙ Ю.К., ПОТАСКАЛОВ В.А., РЕЙТЕР Л.Г., АНДРІЙКО О.О., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Каталізатори електровідновлення молекулярного кисню на основі продуктів термічного розкладу комплексів кобальту (III) і нікелю (II) 25
- КОВАЛЬЧУК Є.П., ОСТАПОВИЧ Б.Б., ТУРИК З.Л., КОВАЛИШИН Я.С., ГОНЧАР М.В. Синтез та дослідження електропровідних полімерних платформ для біосенсорів 29

Органічна хімія

- ВАСЬКЕВИЧ А.І., СТАНИНЕЦЬ В.І. Взаємодія заміщених 2-алілтіопіримідин-4(3H)-онів з арилсульфенілхлоридами 37
- ДОРОЩУК Р.О., ТУРОВ О.В., ЛАМПЕКА Р.Д. Синтез та будова C-2-тіофен-N-метил- та C-2-фуран-N-метилнітрон 44
- ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СИВАЧЕК Т.Є. Протонодонорна здатність бензойної кислоти та її заміщених 47

Хімія високомолекулярних сполук

- ЖЕЛТОНОЖСЬКА Т.Б., ДЕМЧЕНКО О.В., КУНИЦЬКА Л.Р., СИРОМЯТНІКОВ В.Г. Процеси набування і розчинення прищеплених кополімерів поліакриламід до полівінілового спирту з різною густиною щеплень 51
- КАДУРІНА Т.І., ЛОБОК С.І., ЛАСЬВСЬКА Л.І., ШЕВЧУК О.В., БРОВКО О.О., КОЧЕТОВ О.О., ШЕВЧЕНКО В.В. Вплив ступеня генерації гіперрозгалужених поліестерів на структуру і властивості епоксіізоціануратних полімерів 58
- РОБОТА Л.П., КОРОБЕЙНИК А.В., ЗУБ Ю.Л., САВЕЛЬЄВ Ю.В., ЧУЙКО О.О. Синтез гібридних органічно-неорганічних матеріалів з уретановими фрагментами з використанням золь-гель методу 64

Содержание

Неорганическая и физическая химия

КРАВЧИК К.В., ПАШКОВА Е.В., ВЬЮНОВ О.И., БЕЛОУС А.Г. Влияние условий осаждения гидроксидов на кристаллохимические особенности $Y-ZrO_2$ со структурой метастабильного (низкотемпературного) флюорита	3
ДЗЯЗЬКО Ю.С., РОЖДЕСТВЕНСКАЯ Л.М. Перенос ионов H^+ , Ni^{2+} и Cr^{3+} в высокогидратированном неорганическом ионите на основе гидрофосфата циркония	7
ГОБА В.Е., СТАВИЦКАЯ С.С., ЦЫБА Н.Н., КОВАЛЬ Н.М. Низкоплотные углеродные сорбенты из синтетических смол	12
ШТЕМЕНКО А.В., ШАПОВАЛ А.Н. Восстановление перрената калия гипофосфитом натрия в смеси муравьиной и бромистоводородной кислот	17
ГОРБАЧУК Н.П., КИРИЕНКО С.Н., СИДОРКО В.Р., ОБУШЕНКО И.М. Термодинамические свойства Et_5Si_3 в широкой области температур	20

Электрохимия

ПИРСКИЙ Ю.К., ПОТАСКАЛОВ В.А., РЕЙТЕР Л.Г., АНДРИЙКО А.А., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Катализаторы электровосстановления молекулярного кислорода на основе продуктов термического разложения комплексов кобальта (III) и никеля (II)	25
КОВАЛЬЧУК Е.П., ОСТАПОВИЧ Б.Б., ТУРИК З.Л., КОВАЛИШИН Я.С., ГОНЧАР М.В. Синтез и исследование электропроводных полимерных платформ для биосенсоров	29

Органическая химия

ВАСЬКЕВИЧ А.И., СТАНИНЕЦ В.И. Взаимодействие замещенных 2-аллилтиопиримидин-4(3H)-онов с арилсульфенилхлоридами	37
ДОРОЩУК Р.А., ТУРОВ А.В., ЛАМПЕКА Р.Д. Синтез и строение С-2-тиофен-N-метил- и С-2-фуран-N-метилнитрона	44
ПОНОМАРЕНКО С.П., БОРОВИКОВ Ю.Я., СИВАЧЕК Т.Е. Протонодонорная способность бензойной кислоты и ее замещенных	47

Химия высокомолекулярных соединений

ЖЕЛТОНОЖСКАЯ Т.Б., ДЕМЧЕНКО О.В., КУНИЦКАЯ Л.Р., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г. Процессы набухания и растворения привитых кополимеров полиакриламида к поливинилового спирту с разной плотностью прививок	51
КАДУРИНА Т.И., ЛОБОК С.И., ЛАЕВСКАЯ Л.И., ШЕВЧУК А.В., БРОВКО А.А., КОЧЕТОВ А.А., ШЕВЧЕНКО В.В. Влияние степени генерации гиперразветвленных полиэфиров на структуру и свойства эпоксиизоциануратных полимеров	58
РОБОТА Л.П., КОРОБЕЙНИК А.В., ЗУБ Ю.Л., САВЕЛЬЕВ Ю.В., ЧУЙКО А.А. Синтез гибридных органически-неорганических материалов с уретановыми фрагментами с использованием золь-гель метода	64

Contents № 11

Inorganic and Physical Chemistry

KRAVCHIK K.V., PASHKOVA Ye.V., VJUNOV O.I., BELOUS A.G. Effect of precipitation conditions of hydroxides on crystal-chemical peculiarities of Y-ZrO ₂ with structure of metastable (low-temperature) fluorite	3
DZYAZ'KO O.S., ROZHDESTVENSKAYA L.M. Transport H ⁺ , Ni and Cr ³⁺ ions in highly hydrated inorganic ion-exchanger based on zirconium hydrophosphate	7
GOBA V.E., STAVITSKAYA S.S., TZYBA N.N., KOVAL N.M. Carbon materials with low density on the basis of phenolformaldehyde polymers	12
SHTEMENKO A.V., SHAPOVAL A.N. Reduction potassium perrhenium by sodium hypophosphite in mixture of formic and hydrobromide acids	17
GORBACHUK N.P., KIRIYENKO S.N., SIDORKO V.R., OBUSHENKO I.M. Thermodynamic properties of Er ₅ Si ₃ in wide temperature range	20

Electrochemistry

PIRSKY Yu.K., POTASKALOV V.A., REITER L.G., ANDRIIKO A.A., KUBLANOVSKY V.S. Oxygen reduction electrocatalysts based on cobalt (III) and nickel (II) complexes	25
KOVALCHUK Ye.P., OSTAPOVICH B.B., TURIK Z.L., KOVALISHIN Ya.S., GONCHAR M.V. Synthesis and investigation of electrically conductive polymer platforms for biosensors	29

Organical Chemistry

VAS'KEVICH A.I., STANINETS V.I. Reactions of substituted 2-allylthiopyrimidin-4(3 <i>H</i>)-ones with arylsulphenyl chlorides	37
DOROSCHUK R.O., TUROV O.V., LAMPEKA R.D. Synthesis and structure of C-2-thiophene-N-methylnitrone and C-2-furyl-N-methylnitrone	44
PONOMARENKO S.P., BOROVNIKOV Yu.Ya., SIVACHEK T.Ye. Proton donating ability of benzoic acid and its substituted compounds	47

Chemistry of High-Molecular Compounds

ZHELTONOZHSKAYA T.B., DEMCHENKO O.V., KUNITSKAYA L.R., SYROMYATNIKOV V.G. Swelling and dissolution processes of polyacrylamide-poly(vinylalcohol) graft copolymers with different graft density	51
KADURINA I.I., LOBOK S.I., LAJEVSKAYA L.I., SHEVCHUK A.V., BROVKO A.A., KOCHETOV A.A., SHEVCHENKO V.V. Effect of a generation degree of hyper-branched polyesters on the structure and properties of epoxy-isocyanurate polymers	58
ROBOTA L.P., KOROBEINIK A.V., ZUB Yu.L., SAVELIEV Yu.V., CHUIKO A.A. Synthesis of hybrid organo-inorganic materials with urethane and carbamate fragments on the bases of sol-gel technique	64

УДК 546:831/643:72.54-36

К.В. Кравчик, Е.В. Пашкова, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ
НА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ Y-ZrO₂ СО СТРУКТУРОЙ
МЕТАСТАБИЛЬНОГО (НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО) ФЛЮОРИТА**

Исследованы кристаллохимические особенности метастабильной (низкотемпературной) фазы ZrO₂ со структурой флюорита. Показано, что с увеличением pH возрастают напряжения кристаллической решетки. Обсужден возможный механизм напряжений. Получен нанокристаллический порошок Y-ZrO₂ со средним диаметром частиц 5—17 нм.

Система гидроксидов циркония и иттрия имеет большое практическое значение, так как на ее основе разрабатывают перспективные материалы для высокопрочной керамики [1] и твердых электролитов [2, 3]. На практике гидроксидные прекурсоры получают в основном методом совместного осаждения гидроксидов (СОГ) из водных растворов соответствующих солей. Недостатками метода СОГ являются неконтролируемое соосаждение вредных примесей, содержащихся в растворах исходных солей, плохая фильтруемость осадков, а также образование после сушки и прокалики очень прочных стеклообразных агрегатов, требующих проведения длительного эффективного размола. Указанные недостатки устраняются при последовательном осаждении гидроксидов (ПОГ) [4]. Согласно [5] на стадии формирования кристаллической решетки ZrO₂ образуется в первую очередь метастабильная фаза кубической модификации (структурный тип флюорита), которая с увеличением температуры переходит в тетрагональную *t* и моноклинную *m* фазы. Однако согласно энергетической теории [6], подтвержденной на практике в ряде работ [7], существуют критические размеры кристаллитов, для которых энергетически выгодными являются те или иные фазы. В работе [8] показано существенное влияние pH осаждения гидроксидов на обводненность и дисперсность осадков. Очевидно, что природа осадков будет сказываться на структуре и дисперсности низкотемпературного кубического диоксида циркония.

В связи с изложенным выше цель данной работы — исследование влияния условий осаждения гидроксида циркония при последователь-

ном осаждении гидроксидов (ПОГ) на кристаллохимические особенности стабилизированного иттрием диоксида циркония со структурой низкотемпературного метастабильного флюорита.

Исследовали воздушно-сухие и прокаленные при 600 °C/1ч осадки, отвечающие составу 0.97ZrO₂·0.03Y₂O₃. В качестве исходных солей использовали 2 М водные растворы ZrOCl₂ и Y(NO₃)₃. Осаждение проводили концентрированным водным раствором. ZrO(OH)₂ осаждали при различных значениях pH — от 3 до 8.5. От маточного раствора осадки отмывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах ионов Cl⁻ и NO₃⁻.

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q-1000 фирмы MOM в условиях динамического и квазистатического режимов при скорости нагревания в первом случае 10 град/мин до температуры 1000 °C, а во втором — 5 град/мин до температуры кристаллизации (температуры, отвечающей максимуму экзоэффектов) с последующей изотермической выдержкой до прекращения потери массы. Погрешность в определении температуры — 1 %.

ИК-спектры снимали на спектрометре Record-M80 в области 400—4000 см⁻¹. Образцы для исследования готовили в виде таблеток с бромидом калия.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 (CoK_α-излучение, 40 кВ, 18 мА). Дифрактограммы снимали в интервале углов 2Θ=10°—150° в дискретном режиме с шагом Δ2Θ=0.02° и экспозицией в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO₂ (стандарт 2Θ) и сертифицированный стандарт ин-

тенсивности Al_2O_3 [9]. Для рентгенофазового анализа использовали базу данных JCPDS. Области когерентного рассеивания (ОКР) и напряжения в кристаллической решетке определяли по уширению рентгеновских рефлексов 101 и 202 согласно зависимости [10]:

$$\beta \cos \theta = f(\sin \theta) = \lambda / D + 2\eta \sin \theta,$$

где β — полуширина рентгеновского пика на середине высоты; λ — длина рентгеновского пика; η — напряжение в кристаллической решетке. Размер частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 100CXII фирмы JEOL.

Результаты ИК-спектроскопии индивидуальных гидроксидов циркония, иттрия и системы $0.97\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot 0.03\text{Y}(\text{OH})_3$ полученной в условиях СОГ и ПОГ, представлены в таблице.

Отсутствие полос поглощения в ИК-спектрах прокаленных при температуре 670 К осадков $0.97\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot 0.03\text{Y}(\text{OH})_3$ в области $540\text{—}1570\text{ см}^{-1}$, имеющих на ИК-спектрах непрокаленных образцов, позволяет отнести указанные полосы к деформационным колебаниям М–О–Н. Полосы в интервале $1620\text{—}1640\text{ см}^{-1}$ отвечают деформационным колебаниям молекул воды [11–13]. Полосы в интервалах $425\text{—}470$ и $3400\text{—}3470\text{ см}^{-1}$ вызваны валентными колебаниями М–О и ОН-

групп соответственно. Сдвиг полос поглощения, характерных для валентных колебаний изолированных ОН-групп ($3750\text{—}3500\text{ см}^{-1}$), в область более низких частот ($3700\text{—}2500\text{ см}^{-1}$) указывает на значительную водородную связь как в индивидуальных гидроксидах циркония и иттрия, так и в их системе.

ИК-спектры системы гидроксидов $0.97\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot 0.03\text{Y}(\text{OH})_3$, полученных в условиях СОГ и ПОГ, практически идентичны и различаются лишь отсутствием в спектрах ПОГ полосы поглощения при 1080 см^{-1} . По сравнению со спектрами полос индивидуальных гидроксидов они характеризуются смещением полос валентных колебаний М–О и О–Н в область более низких частот. Это является доказательством того, что как при СОГ, так и при ПОГ образуются не механические смеси гидроксидов, а гидроксокомплексы полимерного типа [14], различающиеся, вероятно, степенью старения [15, 16] вследствие неодинаковой степени контакта между частицами гидроксидов [8].

На рис. 1 приведены кривые нагревания воздушно-сухих образцов ПОГ $0.97\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot 0.03\text{Y}(\text{OH})_3$, полученных при различных рН осаждения $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Потери массы при нагревании характеризуются максимумами скоростей процесса в области температур $320\text{—}400$ и 690 К (рис. 1). Первые связаны с потерей неструктурной физически сорбированной (в виде молекул H_2O) и структурной (в виде ОН-

групп) воды [13]. Вторые (при $\approx 690\text{ К}$) отвечают температурам экзоэффектов, обусловленных кристаллизацией ZrO_2 , которая сопровождается удалением остаточной воды. Отсутствие полос поглощения деформационного колебания М–О–Н на ИК-спектрах прокаленных при 670 К образцов (см. таблицу) указывает на то, что высокотемпературная дегидратация гидроксида циркония, вероятно, обусловлена удалением координационно связанных с поверхностными ионами циркония молекул воды [14]. Как следует из кривых ДТА и ТГ (рис. 1), потерю массы при нагревании образцов $0.97\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot 0.03\text{Y}(\text{OH})_3$ можно условно разделить на 2 этапа: до кристаллизации ZrO_2 (до температуры $690\text{—}720\text{ К}$) и после. На первом этапе до температуры $\sim 470\text{ К}$ происходит основная потеря массы с большой скоростью, обус-

Частоты колебаний (ν , см^{-1}) ИК-спектров индивидуальных гидроксидов циркония и иттрия и системы $0.97\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{—Y}(\text{OH})_3$ в зависимости от условий синтеза

$\text{ZrO}(\text{OH})_2$	$\text{Y}(\text{OH})_3$	$0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$			
		ПОГ		СОГ	
288К		288К	670К	288К	670К
	340 (86)				
470 (100)	425 (69)	460 (100)	465 (100)	460 (100)	455 (100)
	645 (74)	570–650 (пл.)		590–660 (пл.)	
835 (3)	830 (5)	830 (2)		830 (3)	
1050 (3)	1050 (5)	1050 (3)		1050 (2)	
1080 (3)	1080 (4)			1080 (пл.)	
1350 (49)	1370 (100)	1370 (38)		1370 (31)	
1570 (60)	1520 (87)	1560 (51)		1560 (38)	
1630 (55)	1635 (50)	1630 (48)	1625 (9)	1625 (40)	1625 (13)
3430 (94)	3470 (86)	3410 (97)	3360 (13)	3420 (81)	3380 (16)

П р и м е ч а н и е. Цифры в скобках — относительная интенсивность полос поглощения, пл. — плечо; 288 и 670 К — температуры обработки.

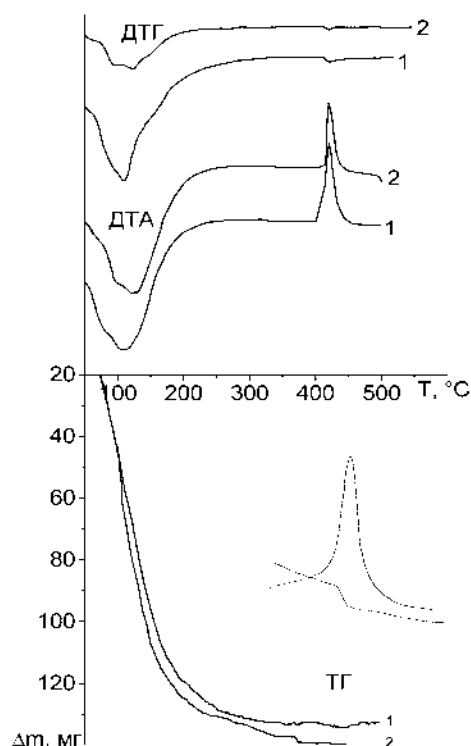


Рис. 1. Кривые нагревания гидроксидов циркония и иттрия $0.97\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot 0.03\text{Y}(\text{OH})_3$: 1 — pH 4.5; 2 — pH 6.0.

ловленная процессами дегидратации и оксоляции (объединение оловых групп с выделением молекул H_2O), а выше 470 K до температуры кристаллизации — медленный процесс дегидратации с образованием аморфного оксида $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация ZrO_2 происходит скачкообразно при одновременном мгновенном удалении небольшого количества (0.5 %) паров воды (см. рис. 1, вставка). При нагревании выше температуры "взрывной" кристаллизации, очевидно, происходит удаление остаточной внутримолекулярной воды. По результатам исследований масс-спектров дегидратации гидроксидов циркония и иттрия, на данном этапе может происходить также выделение водорода [17].

На рис. 2 приведена зависимость общей потери массы и потери на этапе кристаллизации (690—820 K) при термолизе образцов $0.97\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot 0.03\text{Y}(\text{OH})_3$ от pH осаждения $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Приведенные на рис. 2 результаты указывают на вероятность образования в зависимости от pH осаждения различных видов гидроксидов циркония (полимерных циклов, в которых атомы циркония соединены двойными оловыми мостика-

ми, попеременно оловыми и кислородными или только кислородными [15]) и, как следствие, различную степень старения гидроксидов [16].

Кристаллизация ZrO_2 в зависимости от pH происходит в области температур 690—720 K. Четкие дифрактограммы, позволившие рассчитать параметр кристаллической решетки, нам удалось получить при термообработке осадков при температуре 870 K (рис. 3). Образующиеся при этой температуре твердые растворы $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$ для всех исследуемых образцов характеризуются кубической структурой флюорита (пр.гр. $Fm\bar{3}m$). На рис. 4 представлены зависимости объема кристаллической решетки (V), напряжений в кристаллической решетке (η) и области когерентного рассеивания (D) указанных выше образцов от pH осаждения $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Зависимость параметра кристаллической решетки от pH осаждения коррелирует с аналогичной зависимостью потери массы при термообработке образцов на этапе кристаллизации оксидов ((690—720)—820 K) (см. рис. 4, кривая 1 и рис. 2, кривая 2). Это указывает на присутствие в прокаленном при температуре 870 K/1ч образце внутримолекулярной воды, окончательное удаление которой

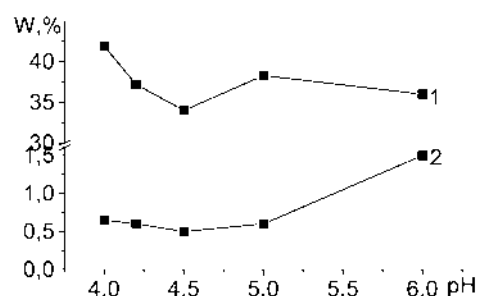


Рис. 2. Зависимость потери массы при термолизе образцов $0.97\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot 0.03\text{Y}(\text{OH})_3$ от pH осаждения $\text{ZrO}(\text{OH})_2$: 1 — общая потеря; 2 — потеря в кристаллическом продукте (ZrO_2).

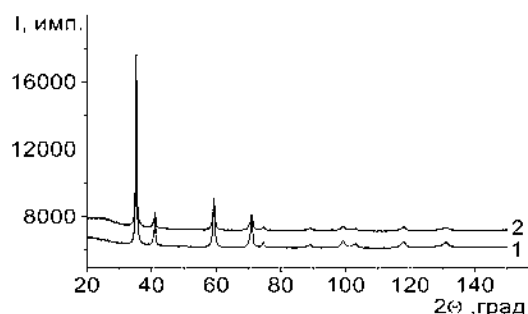


Рис. 3. Дифрактограммы прокаленных образцов при $T=600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ч}$: 1 — pH 4.5; 2 — pH 6.0.

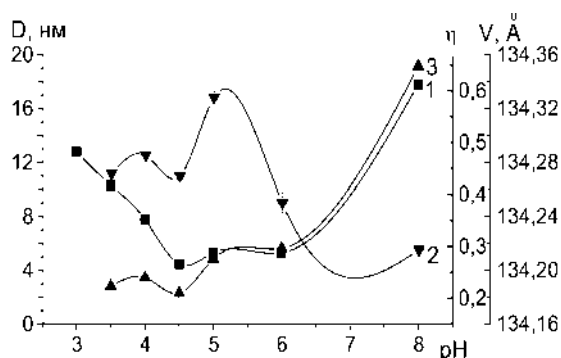


Рис. 4. Зависимости объема кристаллической решетки V (1), области когерентного рассеивания D (2) и напряжений в кристаллической решетке η (3) от pH осаждения $ZrO(OH)_2$.

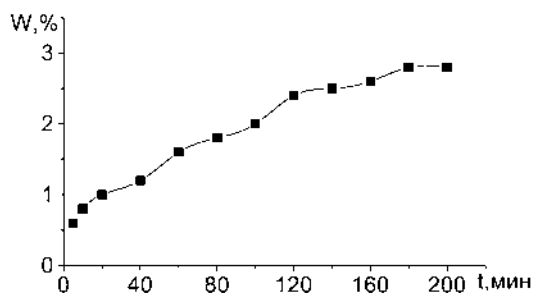


Рис. 5. Кинетическая зависимость потери массы при температуре кристаллизации.

может быть завершено в условиях непрерывного нагрева при температурах выше 1270 К [17], а при изотермическом нагреве при температуре кристаллизации — за три часа (рис. 5).

Из представленной на рис. 6 микрофотографии (ПЭМ) прокаленного при 870 К/ч осадка (pH 4.5) видно, что средний размер частиц (12 нм) совпадает с размером ОКР этого же образца ($D=11$ нм, см. рис. 4, кривая 2). То есть размер ОКР отвечает не агрегату частиц, а отдельной частице.

В работе [18] показано, что при старении гидроксида циркония формируются две фазы, приближающиеся по составу к $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$. Учитывая это и выводы авторов работы [19], появление двух максимумов в области pH 3.5—5.5 на зависимости D —pH (рис. 4, кривая 2), вероятно, можно объяснить наличием двух типов зародышей, которые проявляются далее в процессе кристаллизации и роста кристаллов ZrO_2 . Как следует из рис. 4 (кривая 2), размер частиц в зависимости от pH изменяется от 5 до 17 нм при сохранении кубической структуры (критический размер зерен ZrO_2 , выше которого появляется m -модификация, по данным работы

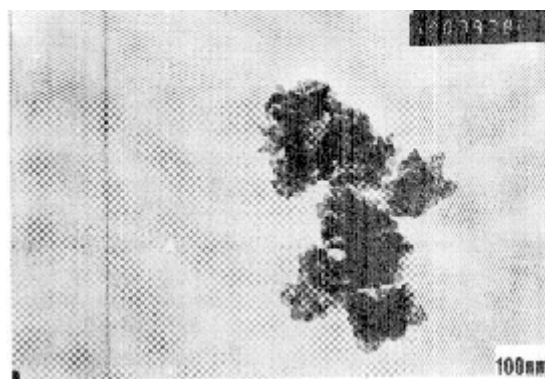


Рис. 6. Микрофотография прокаленного образца $0.97ZrO_2-0.03Y_2O_3$, $T=600$ °C/1ч, pH 4.5.

[20] равен 10 нм, а по [21] — 20 нм).

Из анализа зависимостей η —pH и D —pH (рис. 4, кривые 2, 3) следует, что при общей тенденции увеличения напряжений кристаллической решетки с увеличением pH осаждения $ZrO(OH)_2$ можно говорить о корреляции микронапряжений с размером частиц для образцов, осажденных в области pH 5.5—8 (η увеличивается с уменьшением D). Отсутствие отмеченной выше корреляции для образцов, полученных в области pH 3.5—5.5, с размерами частиц, приближающимися к "критическим" (рис. 4, кривая 2), вероятно, можно объяснить возникновением микронапряжений в кристаллической решетке флюорита вследствие образования в ней зародышей моноклинной фазы. Появление последней рентгенографически зафиксировано нами в этих образцах при температуре 970 К [22].

Таким образом, в данной работе исследованы кристаллохимические особенности метастабильной (низкотемпературной) фазы ZrO_2 со структурой флюорита. Установлено содержание в ней внутримолекулярной воды. Показано, что с увеличением pH возрастают напряжения кристаллической решетки. Обсужден возможный механизм напряжений. Получен нанокристаллический Y- ZrO_2 со средним диаметром частиц, равным 5—17 нм.

РЕЗЮМЕ. Досліджено кристаллохімічні особливості метастабільної (низькотемпературної) фази ZrO_2 зі структурою флюориту. Показано, що із збільшенням pH зростають напруження кристалічної ґратки. Розглянуто можливий механізм напружень. Отримано нанокристалічний порошок Y- ZrO_2 з середнім діаметром 5—17 нм.

SUMMARY. Crystal-chemical peculiarities of metastable (low-temperature) phase ZrO_2 with fluorite structure

have been investigated. It has been shown that crystal lattice' strain increases with increasing of pH value. Possible mechanism of strain appearance has been discussed. Nanocrystalline Y-ZrO₂ powder with average grain size of 5—17 nm has been obtained.

1. Янагида Х. Тонкая химическая керамика. -М.: Металлургия. 1986.
2. Luo J., Almond D.P., Stevens R. // J. Amer. Ceram. Soc. -2000. -**83**, № 7. -P. 1703—1708.
3. Lakki A., Herzog R., Weller M. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. -2000. -**20**. -P. 285—296.
4. Білоус А.Г., Пашикова О.В., В'юнов О.І., Хоменко Б.С. Декларацийний патент на корисну модель UA 5131 U, 2005 р. -Бюл. № 2.
5. Nowick A.S. // Comment Solid State Phys. -1970. -**2**, № 5. -P. 155—160.
6. Krauth A., Meyer H. // Ber. Dt. Keram. Ges. -1965. -**42**, № 3. -S. 61—72.
7. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальчугев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью. -М.: Наука. -1987.
8. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. -Киев: Наук. думка, 1972.
9. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg: Natl. Inst. of Standards and Technology, 1991. -P. 1—4.
10. Ohsato H., Imaeda M., Takagi Y. // Proc. of the Eleventh IEEE Intern. Symp. on Applications of Ferroelectrics. -Mountrex (August 24-27), 1998. -P. 509—512.
11. Tagawa H., Mizusake J., Narita H., Tabeuchi H. // Thermochim Acta. -1990. -**163**. -P. 303—312.
12. Плетьнев П.Н., Ивакин А.А., Клецев Д.Г. и др. Гидратированные оксиды элементов IV и V. -М.: Наука; 1986.
13. Накамото Н. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
14. Ильенко В.С., Уваров А.В. // Коллоид. журн. -1975. -**37**, № 6. -С. 1161—1163.
15. Зайцев Л.М. // Журн. неорган. химии. 1966. -**11**, № 7. -С. 1684—1692.
16. Зайцев Л.М., Шубина Т.Н. // Неорган. материалы. -1966. -**11**, № 9. -С. 1592—1598.
17. Стрекаловский В.Н., Макурин Ю.Н., Касимов Г.Г., Вовкотруб Э.Г. // Там же. -1986. -**3**, № 3. -С. 2067—2070.
18. Зайцев Л.М. // Журн. неорган. химии. -1972. -**17**, № 1. -С. 60—65.
19. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Рыжак И.А. // Кинетика и катализ. -1972. -**13**, вып. 2. -С. 470—478.
20. Garvie R.C. // J. of Phys. Chem. -1978. -**82**, № 2. -P. 218—223.
21. Pimenov A., Ullrich I., Lunkenheimer P. // Solid State Ionics. -1998. -№. 109. -P. 111—118.
22. Makarenko A.N., Belous A.G., Pashkova Y.V. // J. European Ceram. Soc. -1999. -**19**. -P. 945—947.

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

Поступила 15.07.2005

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.С. Дзязько, Л.М. Рождественская

ПЕРЕНОС ИОНОВ H^+ , Ni^{2+} и Cr^{3+} В ВЫСОКОГИДРАТИРОВАННОМ НЕОРГАНИЧЕСКОМ ИОНИТЕ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

Электромиграционным методом с использованием катионообменных мембран исследован перенос ионов H^+ , Ni^{2+} и Cr^{3+} в неорганическом катионите на основе гидрофосфата циркония, содержащего 85 % воды. Найдено, что поток катионов через мембрану пропорционален градиенту потенциала в слое ионита. Рассчитаны коэффициенты диффузии катионов, которые составляют $2.69\text{—}4.30 \cdot 10^{-11}$ (H^+), $1.08 \cdot 10^{-11}$ (Ni^{2+}) и $4.17 \cdot 10^{-12}$ (Cr^{3+}) м²/с.

Извлечение ионов тяжелых металлов из промышленных стоков становится все более актуальной экологической проблемой. Для очистки слабokonцентрированных растворов перспективна электродеионизация — комбинированный метод ионного обмена и электродиализа. Электродеионизация предусматривает очистку в непрерывном режиме одновременно с регенерацией ионита [1].

Этот метод используется для извлечения ионов щелочных металлов, а также некоторых двухвалентных катионов, в частности Ni^{2+} из разбавленных растворов. Для извлечения Ni^{2+} в качестве ионообменного материала используют низкоштитые ионообменные смолы [1—3]. К недостаткам этих ионитов следует отнести их невысокую химическую стабильность и низкую селективность

© Ю.С. Дзязько, Л.М. Рождественская, 2006

к Ni^{2+} . Известно, что неорганические иониты на основе гидрофосфата циркония (ГФЦ) стабильны в агрессивных средах и характеризуются значительной селективностью по отношению к ионам тяжелых металлов [4]. Это позволяет предположить возможность применения ГФЦ для электродеионизационного извлечения ионов Ni^{2+} и других многозарядных катионов из слабokonцентрированных растворов.

Эффективность использования того или иного ионита в процессах электродеионизации определяется подвижностью поглощенных ионов [1]. Подвижность ионов в ГФЦ определяется составом ионита, а именно концентрацией функциональных групп [5] и степенью гидратации [6]. Таким образом, регулируя структуру полимера на стадии синтеза, можно получить ионит, в котором подвижность многозарядных катионов в его фазе будет достигать высоких значений.

Цель данной работы заключается в оценке возможности использования высокогидратированного ГФЦ для электродеионизационного извлечения двух- и трехзарядных катионов.

В качестве объектов исследования были выбраны неорганические иониты на основе ГФЦ с содержанием воды 85 %. Методика получения гранулированных образцов включала приготовление золя диоксида циркония взаимодействием 1 М раствора ZrOCl_2 с 1 М NH_4OH при кипячении с обратным холодильником (величина pH золя составляла 1.5) с последующим осаждением гидрогеля насыщенным раствором NaOH и фосфатированием гидрогеля 5 М H_3PO_4 при 100 °C в течение 1 ч. Полученный гидрогель сохраняли в деионизированной воде. Перед проведением исследований образцы подвергали "мокрому" расшеву и отбирали фракцию 0.8—1 мм.

Мольное соотношение P:Zr определяли растворением образцов в концентрированной H_2SO_4 с последующим фотометрическим анализом раствора в соответствии с работой [7]. Полную катионообменную емкость, а также обменную емкость при различных значениях pH рассчитывали из кривых потенциометрического титрования, а степень гидратации — из потери массы после термообработки образцов при 398 К.

Для перевода ГФЦ в Ni^{2+} - или Cr^{3+} -замещенную форму ионит приводили в контакт с 0.1 М растворами NiSO_4 или $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ при соотношении объемов ионита и раствора 1:100.

После насыщения аликвоту ионита (1 см³) обрабатывали 10 см³ 2 М H_2SO_4 в течение одного часа и определяли концентрацию Ni^{2+} или Cr^{3+} в

элюате атомно-абсорбционным методом с использованием спектрофотометра PUY UNICAM SP 9.

Экспериментальная установка, детальное описание которой приведено в работах [3, 8], состояла из трехкамерной электродиализной ячейки, трех независимых жидкостных цепей, по которым подавались растворы, источника тока и измерительных приборов. Между центральным отделением, заполненным ионитом, и электродными камерами располагались гомогенные катионообменные мембраны Nafion-117 (DuPont). Эффективная площадь мембран и электродов составляла 24 см² (1.5 см×16 см), расстояние между мембранами — 1 см.

В центральное отделение помещали 24 см³ ГФЦ, насыщенного ионами Ni^{2+} или Cr^{3+} , через слой ионита в прямоточном режиме со скоростью 0.33 см/с пропускали деионизированную воду. Через электродные отделения циркулировали 1 М растворы H_2SO_4 со скоростью 1.67 см³/с. Объем растворов кислоты в каждом отделении составлял 200 см³. Электрорегенерацию осуществляли в потенциостатическом режиме при 5—25 (Ni^{2+}) и 10 (Cr^{3+}) В. В ходе экспериментов контролировали концентрацию Ni^{2+} или Cr^{3+} в католите и анолите, а также в растворе на выходе из центрального отделения, ток, напряжение, pH и электропроводность диализата. Электрорегенерацию при каждом значении E осуществляли на протяжении 2 ч. После каждого эксперимента ионит регенерировали 2 М H_2SO_4 и промывали деионизированной водой до нейтральной реакции.

Все эксперименты были проведены при 298 К. Как было установлено, мольное соотношение циркония и фосфора в ГФЦ составляло 1:1.45, массовое содержание воды — 85 %, полная обменная емкость по ионам Na^+ — 550 моль/м⁻³. Влагосодержание и полная обменная емкость гидрогеля ГФЦ сопоставимы с соответствующими характеристиками слабосшитых сульфокислотных смол [9]. После обработки ГФЦ растворами солей тяжелых металлов содержание Ni^{2+} в фазе ионита достигало 44, а Cr^{3+} — 34 моль/м⁻³.

Исследовали влияние приложенного напряжения E на перенос Ni^{2+} в ГФЦ. На рис. 1 приведены зависимости тока I в начальный момент времени τ (исключая стартовый эффект) от градиента потенциала в слое ионита $\text{grad } E_p$, определяемого по формуле:

$$\text{grad } E_i = \frac{E - (E_k + E_a)}{l}, \quad (1)$$

где E_k и E_a — потенциалы катода и анода соот-

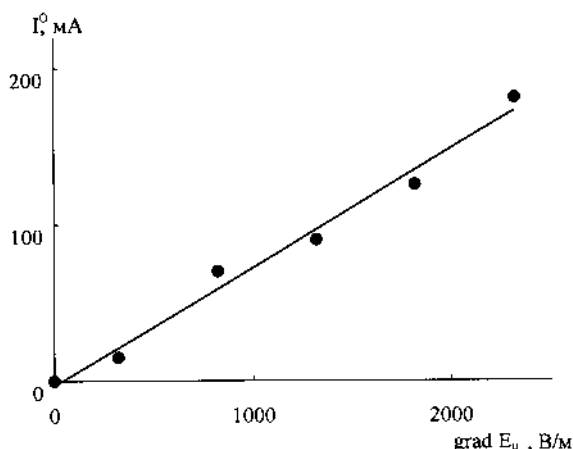


Рис. 1. Зависимость начального тока от градиента потенциала в слое Ni^{2+} -замещенного ГФЦ.

ветственно, l — толщина слоя ионита. При этом пренебрегали вкладом падения напряжения в катодном и анодном отделениях вследствие высокой электропроводности растворов H_2SO_4 [10]. Падение напряжения в мембранах также не принималось во внимание ввиду того, что их толщина на три порядка меньше ширины слоя ионита. Величина $E_k + E_a$, найденная из вольтамперометрических измерений, составляла 1.8 В.

Как видно из рис. 1, ток I^0 , соответствующий $\tau=0$, полученный экстраполяцией временных зависимостей $I-\tau$, пропорционален падению напряжения в слое ионита. Во всех случаях ток постепенно увеличивался во времени, что было обусловлено переходом ионита в водородную форму. Величина рН раствора, образующегося в центральном отделении, и электропроводность этого раствора составляли 3.5 и 0.025 См/м соответственно. Эти величины не изменялись в ходе экспериментов.

Катионы Ni^{2+} мигрировали в катодную камеру (в диализате никель не был обнаружен). Как было установлено, зависимости содержания никеля в католите ($n_{\text{Ni},k}$) от времени могут быть представлены в виде обратнoэкспоненциальных функций типа:

$$n_{\text{Ni},k} = a_1(1 - e^{-a_2\tau}), \quad (2)$$

где a_1 и a_2 — эмпирические коэффициенты (таблица). Дифференцирование этих функций приводит к следующему:

$$\frac{dn_{\text{Ni},k}}{d\tau} = a_1 a_2 e^{-a_2\tau}. \quad (3)$$

На основании полученных результатов могут быть рассчитаны числа переноса Ni^{2+} через ка-

тионообменную мембрану, разделяющую центральное и катодное отделения:

$$t_{\text{Ni}} = \frac{z_{\text{Ni}} F a_1 a_2 e^{-a_2\tau}}{iS}, \quad (4)$$

где t_{Ni} — число переноса, z_{Ni} — заряд ионов, i — плотность тока, S — эффективная площадь мембраны, F — постоянная Фарадея.

Временные зависимости чисел переноса Ni^{2+} приведены на рис. 2, а, из которого видно, что величины t_{Ni} уменьшаются во времени.

При электрорегенерации хромзамещенного ионита за 2 ч ток уменьшился от 0.06 до 0.03 А, что, очевидно, было обусловлено образованием нерастворимых гидроксосоединений Cr^{3+} на поверхностях мембраны и частиц ионита. Тем не менее, числа переноса катионов Cr^{3+} уменьшались во времени (рис. 2, б). Величина рН диализата составляла 3.2, а его электропроводность — 0.05 См/м.

Полученные результаты позволяют оценить подвижность ионов в фазе ГФЦ. Если перенос Ni^{2+} осуществляется только через ионит, справедливо следующее соотношение:

$$\frac{i^0 t_{\text{Ni}}^0}{z_{\text{Ni}} F} = u_{\text{Ni},k} C_{\text{Ni},k}^0 \text{grad} E_u. \quad (5)$$

Здесь $u_{\text{Ni},k}$ и $C_{\text{Ni},k}^0$ — соответственно подвижность и концентрация ионов в ионите, индекс "0" отвечает начальным параметрам ($\tau=0$). Если зависимость $i^0 t_{\text{Ni}}^0 - \text{grad} E_u$ является прямолинейной (иными словами, поток ионов через мембрану пропорционален градиенту потенциала в слое ионита), подвижность ионов может быть найдена из угла наклона прямой к оси абсцисс. Использование начальных параметров при определении подвижности позволяет не принимать во внимание концентрационный градиент в слое ионита [10], а также минимизировать искажение зависи-

Эмпирические коэффициенты уравнения (1)

Катион	Напряжение на ячейке, В	a_1 , моль	$a_2 \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹
Ni^{2+}	5	$7.9 \cdot 10^{-2}$	4.1
	10	0.8	1.3
	15	1.1	1.0
	20	0.7	2.2
	25	0.6	3.6
Cr^{3+}	10	$4.4 \cdot 10^{-2}$	7.8

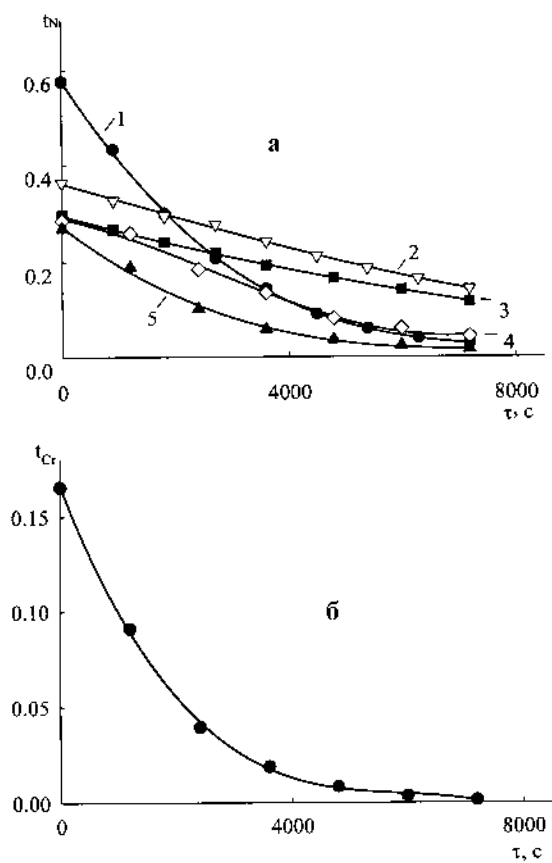


Рис. 2. Зависимость чисел переноса Ni^{2+} (а) и Cr^{3+} (б) от времени электрорегенерации ГФЦ. Напряжение на ячейке при электрорегенерации Ni^{2+} -замещенных образцов составляло 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5) В, для Cr^{3+} -замещенного ионита — 10 В.

мостей t_{Ni} — τ (данное искажение обусловлено частичным осаждением гидроксосоединений в центральном отделении ячейки).

Как видно из рис. 3, зависимость $i^0 t_{Ni}^{0,0}$ — $grad E_u$ может быть аппроксимирована линейной функцией, таким образом, $u_{Ni,u} = 8.33 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. В соответствии с уравнением Нернста–Планка эффективный коэффициент диффузии Ni^{2+} в ГФЦ ($D_{Ni,u}$) оценен как $1.08 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Исходя из формулы (5), рассчитаны подвижность и коэффициент диффузии ионов Cr^{3+} в ГФЦ, которые составляют $4.81 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $4.17 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно.

Электропроводность системы Ni^{2+} -замещенный ионит—раствор (κ), найденная найдена из угла наклона прямой I^0 — $grad E_u$ и геометрических параметров центрального отделения, составляла 0.031 См/м . Таким образом, учитывая, что электропроводность раствора, образующегося в цент-

ральном отделении (κ_p), составляла 0.025 См/м , можно рассчитать электропроводность ионита (κ_u), используя уравнение Бругермана [11]:

$$\frac{\kappa / \kappa_p - 1}{\kappa / \kappa_p + 2} = 0.6 \frac{\kappa_u / \kappa_p - 1}{\kappa / \kappa_p + 2}. \quad (6)$$

В соответствии с уравнением (6) $\kappa_u = 0.044 \text{ См/м}$. По данным потенциометрического титрования обменная емкость ГФЦ по Na^+ при рН 3.5 достигает 320 моль/м^3 . Учитывая, что начальная концентрация Ni^{2+} в единице объема ионита составляет 44 моль/м^3 , концентрация H^+ оценена как 232 моль/м^3 . Принимая во внимание, что вклад ионов Ni^{2+} в общую электропроводность ионита достигает $7 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$, подвижность H^+ составляет $1.65 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а коэффициент диффузии — $4.3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для Cr^{3+} -замещенного ГФЦ электропроводность системы ионит—раствор, рассчитанная на основании закона Ома и геометрических параметров межмембранного пространства, определена как 0.03 См/м . При этом, согласно формуле (6), $\kappa_u = 0.02 \text{ См/м}$. Принимая во внимание, что начальное содержание Cr^{3+} в ГФЦ составляет 35 моль/м^3 , а обменная емкость по Na^+ при рН 3.2 — 300 моль/м^3 , $C_{H,u} = 195 \text{ моль/м}^3$. С учетом вклада Cr^{3+} в общую электропроводность ионита ($4.87 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$) получаем $u_{H,u} = 1.04 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. В соответствии с этим коэффициент диффузии H^+ оценен как $2.69 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Следует отметить, что для высокогидратированного ГФЦ коэффициенты диффузии катионов никеля и хрома являются величинами того же по-

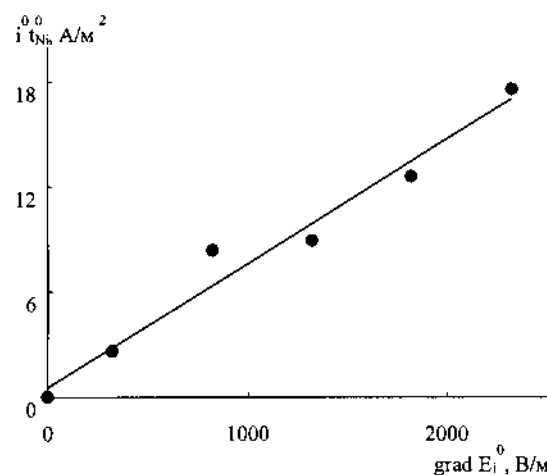


Рис. 3. Зависимость $i^0 t_{Ni}^{0,0}$ от градиента потенциала в слое Ni^{2+} -замещенного ГФЦ.

рядка, что и коэффициенты самодиффузии (диффузии, не связанной с изменением состава протоионов функциональных групп) двух- и трехвалентных катионов в слабосшитых ионообменных смолах [9]. Подвижности Ni^{2+} в исследованном образце намного превышают значения, полученные для ксерогелей ГФЦ (в этом случае коэффициенты диффузии достигают $8.75 \cdot 10^{-14}$ — $1.75 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [5]). Данное различие, очевидно, обусловлено тем, что в гидрогеле и органических катионитах перенос ионов осуществляется в растворе, заполняющем межгелевые промежутки. В ксерогеле ГФЦ транспорт поглощенных катионов реализуется, вероятно, прыжками от одной функциональной группы к другой.

Коэффициенты диффузии H^+ в катионзамещенных образцах ГФЦ, определенные электромиграционным методом, примерно на 2 порядка ниже, чем коэффициенты самодиффузии этих ионов в катионообменных сульфокислотных смолах с низким содержанием сшивающего агента. Вследствие этого соотношения подвижностей H^+ и Ni^{2+} , а также H^+ и Cr^{3+} для ГФЦ намного меньше по сравнению с соотношениями соответствующих коэффициентов самодиффузии для ионитов. Это может быть обусловлено тем, что ГФЦ является слабокислотным катионитом: степень диссоциации его функциональных группировок определяется кислотностью среды. В области pH 3.2—3.5 диссоциировано примерно 54—58 % функциональных групп. Увеличение расстояния между диссоциированными группами при смещении pH в кислую область, несомненно, затрудняет перенос ионов. Другим фактором, влияющим на перенос ионов водорода, является, очевидно, замещение H^+ на другие катионы, что сопровождается разрывом непрерывной цепочки водородных связей, и, как следствие, уменьшением электропроводности ионита.

Тем не менее высокие значения подвижностей катионов Ni^{2+} и Cr^{3+} в гидрогеле ГФЦ позволяют предположить возможность эффективного ис-

пользования этого ионита для электродеионизационного извлечения катионов этих металлов из разбавленных растворов.

РЕЗЮМЕ. Электромиграционным методом із використанням катионообмінних мембран досліджено перенос йонів H^+ , Ni^{2+} і Cr^{3+} у неорганічному катіоніті на основі гідрофосфату цирконію, який містить 85 % води. Знайдено, що потік катіонів через мембрану є пропорційним градієнту потенціалу в шарі йоніту. Розраховані коефіцієнти дифузії катіонів, які складають 2.69 — $4.30 \cdot 10^{-11} \text{ (H}^+)$, $1.08 \cdot 10^{-11} \text{ (Ni}^{2+})$ та $4.17 \cdot 10^{-12} \text{ (Cr}^{3+}) \text{ м}^2/\text{с}$.

SUMMARY. The transport of H^+ , Ni^{2+} and Cr^{3+} ions in inorganic cation-exchanger based on zirconium hydrophosphate, which contains 85 % water, was investigated with electromigration method using cation-exchange membranes. The cation flux through membrane was found to be proportional to potential gradient across the layer of ion-exchanger. The diffusion coefficients of cations, which reach 2.69 — $4.30 \cdot 10^{-11} \text{ (H}^+)$, $1.08 \cdot 10^{-11} \text{ (Ni}^{2+})$ and $4.17 \cdot 10^{-12} \text{ (Cr}^{3+}) \text{ м}^2/\text{s}$, were calculated.

1. Дзязько Ю.С., Атаманюк В.Ю. // Наук. записки НАУКМА. -2004. -28. Хім. науки. -С. 50—62.
2. Spoor P.B., Grabovska L., Koene L. et al. // Chem. Eng. J. -2002. -89, № 1–3. -Р. 193—202.
3. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В. // Журн. прикл. химии. -2005. -78, № 3. -С. 418—424.
4. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. -Киев: Наук. думка, 1998.
5. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В., Беляков В.Н. // Теорет. и эксперимент. химия. -2003. -39, № 6. -С. 368—372.
6. Перехожеева Т.Н., Шарыгин Л.М., Албантова Г.П. // Изв. вузов. Неорган. материалы. -1989. -25, № 9. -С. 1532—1537.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1966.
8. Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. Desalination. -2004. -162. -Р. 179—189.
9. Boyd G.E., Soldano B.A. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -75, № 24. -Р. 6091—6099.
10. Spoor P.B., ter Veen W.R., Janssen L.J.J. // J. Appl. Electrochem. -2001. -31, № 5. -Р. 523—530.
11. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. -Новосибирск.: Наука, Сиб. отд., 1972.

НИЗКОПЛОТНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ

Синтезированы низкоплотные углеродные материалы на основе фенолформальдегидных полимеров. Методами электронной микроскопии, рентгенофазового и термического анализов, адсорбционно-структурными и другими определены их плотность, пористость, микроструктура, электропроводность и реакционная способность. Показана возможность изменения этих характеристик, а также природы поверхности углеродных аэрогелей термообработкой и окислением образцов.

Углеродные материалы с низкой плотностью — углеродные аэрогели (УА) как новый тип аэрогелей впервые были получены в конце 80-х годов прошлого столетия [1] пиролизом органических аэрогелей при температурах от 250 до 600 °С из резорцинол-формальдегидной смолы в токе азота с последующей высокотемпературной активацией углекислым газом при 900—1000 °С. Все дальнейшие исследования, посвященные синтезу и изучению структурных характеристик, адсорбционных, электрофизических свойств [2—8] углеродных аэрогелей, были выполнены по классической схеме в три ступени: золь-гелевая полимеризация органических олигомеров (синтез органических аэрогелей), сверхкритическая сушка их в токе углекислого газа и высокотемпературная карбонизация полученных органических аэрогелей.

Интерес к материалам аэрогелевого типа обусловлен разнообразными возможностями их использования в химической технологии и электротехнике благодаря их высокой, уникальной пористости, электропроводности, коррозионной и кислотной устойчивости, биостабильности. Их применяют в качестве перспективных электродов в высокочастотных источниках тока, в топливных элементах, при разделении и выделении ионов тяжелых металлов и других ионов, адсорбции газов, в частности, в качестве "контейнеров" для сохранения водорода и метана [5], наполнителей хроматографических колонок, носителей катализаторов и самих катализаторов, теплоизоляторов и различных фильтров [2, 5, 6, 8, 9].

Поэтому поиск новых путей синтеза и новых форм УА является весьма актуальным. Между тем в литературе главное внимание уделялось способам получения УА, их свойствам и практически не исследовалась возможность направленного изменения пористой структуры, химической природы поверхности приготовленных УА с помощью специальных обработок, добавок и модифицирования.

В настоящей работе изучены свойства новых УА, полученных из фенолформальдегидных олигомеров, а также изменения их структурных характеристик, пористости, природы поверхности, электрофизических свойств, происходящие при их термообработке (активации) в атмосфере CO₂ и при окислении азотной кислотой.

Карбонизацию фенолформальдегидных полимеров проводили в токе азота, варьируя время обработки исходного полимера от 2 до 4 ч и постепенное, постадийное увеличение температуры карбонизации от 400 до 600 °С. Активацию осуществляли в атмосфере CO₂ при 850 °С в течение различного времени, окисление — концентрированной азотной кислотой по методикам, описанным в работе [9]. Для характеристики пористой структуры использовали методы электронной микроскопии и традиционные адсорбционно-структурные (сорбция паров бензола и низкотемпературная (77 К) сорбция N₂). Газохроматографическим методом тепловой десорбции аргона измеряли величину удельной поверхности ($S_{уд}$) исследуемых образцов. Природу и количества кислородсодержащих поверхностных функциональных групп (КПФГ) определяли, как в работе [9], методом химического титрования. Для исследования структуры и реакционной способности УА использовали также рентгенофазовый и термографический анализы.

Были получены углеродные аэрогели с регулируемой в широком диапазоне кажущейся плотностью (d) [10], составляющей для разных образцов 20—150 мг/см³. По сравнению с традиционными активированными углями синтезированные низкоплотные углеродные аэрогели характеризуются достаточно высокими сорбционными показателями (табл. 1) (объем сорбционных микро-, мезо- и макропор), а также большими значениями суммарного объема пор [10] $V_{\Sigma}=10\text{--}41\text{ см}^3/\text{г}$ [11], в некоторых случаях на порядок большими, чем, например, у углей БАУ и фенолформальдегидного активированного (ФФ-А, $V_{\Sigma}=1.8\text{ см}^3/\text{г}$)

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики исходного (ФФ-сырец), активированного фенолформальдегидного (ФФ-А) угля и полученных на их основе углеродных аэрогелей (УА)

Образец	d , мг/см ³	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	V_{o}	$V_{\text{ма}}$	V_{Σ}	$V_{\text{ми}}/V_{\text{o}}$, %	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	E_{o} , кДж/моль	$B \cdot 10^6$	W_{o} , см ³ /г	ρ , Ом·см
		см ³ /г										
ФФ-сырец	920	0.02	0.01	0.03	—	0.9	66	150	—	—	—	247
ФФ-А	690	0.09	0.14	0.23	—	1.8	39	170	—	—	—	132
УА-1	30	0.100	0.036	0.136	0.875	1.1	74	228	16.6	1.18	0.15	20.5
УА-2	45	0.178	0.047	0.225	—	1.9	79	235	17.0	1.50	0.19	22.1
УА-3	60	0.176	0.079	0.255	0.662	2.1	69	265	23.6	0.66	0.14	27.7
УА-4	70	0.246	0.064	0.210	—	2.6	70	300	24.2	0.66	0.14	41.7
УА-5	85	0.178	0.093	0.271	0.660	2.6	66	370	31.2	0.82	0.22	58.7
УА-6	140	0.141	0.035	0.176	0.590	3.4	80	418	23.6	0.66	0.11	99.5
УА ₁ -А	140	0.204	0.006	0.210	0.550	8.4	97	358	24.7	0.66	0.09	32.7
УА ₂ -А	150	0.186	0.032	0.218	0.590	41.9	85	407	—	—	—	30.2
УА-О	73	0.196	0.064	0.260	0.599	—	75	300	—	—	—	—

П р и м е ч а н и е. УА-1—УА-6 — углеродные аэрогели — карбонизаты фенолформальдегидной смолы различного состава и плотности; УА₁-А и УА₂-А — углеродные аэрогели, дополнительно активированные в токе СО₂ в течение 2 и 4 ч соответственно; УА-О — углеродный аэрогель, окисленный в жидкой фазе азотной кислотой. $V_o = V_{\text{ми}} + V_{\text{ме}}$.

[9,10]. Согласно работе [10], V_{Σ} выражается разностью объема, занимаемого 1 г зерен угля, и истинного объема собственного вещества угля.

Электронно-микроскопические исследования показали, что УА имеют микрочаеистую структуру с высокой неоднородностью. Поверхность аэрогелей пронизана крупными макропорами 2000—10000 нм и выше (до нескольких десятков микрон) в зависимости от плотности образца. Наличие большого количества макропор и обуславливает высокие общую пористость и соотношение между истинной и кажущейся плотностью, которое составляет 90—95 %. На основании данных электронной микроскопии была рассчитана толщина стенок углеродных аэрогелей, которая варьировалась в широких пределах от 10 до 600 нм.

В отличие от малопористого угля-сырца на основе фенолформальдегидных смол карбонизаты углеродных аэрогелей той же природы, как свидетельствуют сорбционные данные (табл. 1), имеют достаточно развитую систему и микропор, которая формируется уже на стадии карбонизации. У активированных углей из фенолформальдегидной смолы возникновение микропор происходит только в процессе активации.

Полученные изотермы сорбции стандартного пара (бензола) и рассчитанные по ним структурные характеристики (табл. 1) свидетельствуют о том, что все образцы УА в той или иной

мере характеризуются наличием микро- ($V_{\text{ми}}$), мезо- ($V_{\text{ме}}$) и макропор ($V_{\text{ма}}$), величина объема которых в значительной степени зависит от плотности образца. С увеличением d существенно повышается и величина поверхности образцов. В некоторых случаях она достигает аналогичных величин для активированных углей. Дополнительная активация УА также повышает их сорбционную способность за счет развития микропор, однако при этом наблюдается резкое снижение мезопористости.

Наличие микропор в УА подтверждается значениями основных параметров микропористой структуры [10, 11] — структурных констант B и W_o уравнения теории объемного заполнения микропор, характеристической энергии адсорбции E_o , найденных по экспериментальной изотерме адсорбции стандартного пара (бензола) при $P/P_s = 0.6$ и 1 (табл. 1). Константа W_o — предельный объем адсорбционного пространства. При малых значениях B величина константы W_o близка к объему микропор. Увеличение константы B указывает на возрастание размеров микропор. Повышение характеристической энергии E_o и снижение при этом структурной константы B свидетельствуют о преобладании в структуре аэрогелей с достаточно высокой плотностью ($d \sim 100$ мг/см³) малых по размеру микропор и даже ультрамикропор [11].

Существование микропористой структуры в синтезированных образцах УА подтверждается и результатами исследований их структурно-сорбционных характеристик по азоту на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе Quantachrome Corp. NOVA 2200E. На рис. 1 (а–в) приводятся кривые распределения пор по радиусам соответственно для исходного образца (карбонизата), активированного УА-А и окисленного УА-О, которые рассчитывались с использованием ВЈН-метода [11]. Если на исходном, неактивированном аэрогеле наблюдается наличие микропор различных размеров, то в активированном и окисленном образцах обнаружены только микропоры размером от 3 до 5 нм, то есть синтезированные УА оказались наноразмерными и однородно микропористыми, что является весьма ценным качеством для их практического использования.

С целью изучения возможности регулирования структуры, природы поверхности УА, придания им новых свойств была исследована реакционная способность, термостабильность УА в различных окислительных средах (CO_2 , O_2) и при разных температурах; при этом были определены основные параметры активации и получены данные по кинетике изменения плотности УА в этом процессе. При высокотемпературной обработке готовых образцов УА в атмосфере CO_2 , как и для других углеродных материалов, увеличивается общая пористость, количество микропор, поглощательная способность по бензолу, удельная поверхность, но уменьшается количество мезопор и макропор (табл. 1). Поскольку метод ВЈН дает четкие сведения о содержании микро- и мезопор [11], объем макропор углеродных материалов определяли, как и в работе [10], по разности между суммарным объемом пор, найденным по влагоемкости углей, и максимальным объемом сорбированного стандартного пара (бензола, W_s). Впрочем, судя по найденным низким значениям d , реальный объем макропор должен быть и большим из-за возможного наличия так называемых криптопор [12] — недоступных полостей, не сообщающихся с внешней поверхностью, трудно достигаемых для тестируемых молекул при их сорбции. Согласно [12] эти поры не имеют никакого значения в адсорбционной практике.

Подтверждением этому могут служить величины рассчитанных нами по [10] суммарных объемов пор V_Σ , достигающие для некоторых образцов довольно больших величин — 8.5–41.9 $\text{см}^3/\text{г}$ (табл. 1), скорее всего, за счет большого объема макропор.

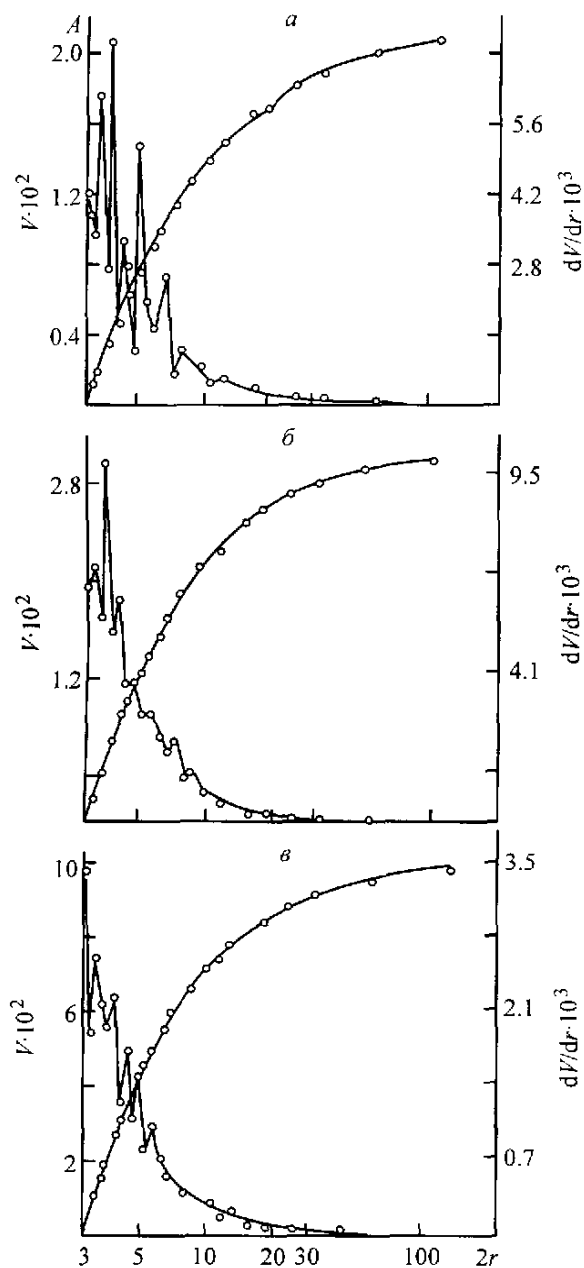


Рис. 1. Кривые дифференциального (dV/dr) и интегрального (V , $\text{см}^3/\text{г}$) распределения пор по радиусам (r , нм) на исходном аэрогеле (а), активированном УА (б) и окисленных УА-О образцах (в).

При высокотемпературной обработке готовых образцов УА в атмосфере CO_2 (активации), как и для других углеродных материалов, увеличивается общая пористость, количества микропор, поглощательная способность по бензолу и воде, удельная поверхность, но уменьшается количество мезопор (табл. 1).

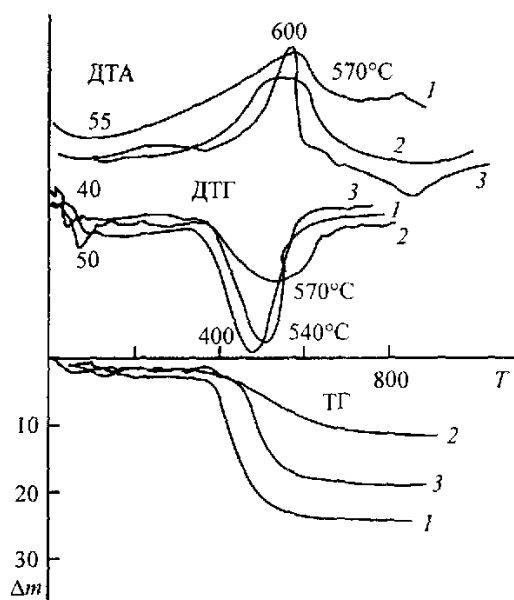


Рис. 2. Термограммы углеродных аэрогелей, полученные на воздухе: исходные карбонизаты УА-1, $d=30$ мг/см³ (1); УА-6, $d=140$ мг/см³ (2); активированный УА₁-А, $d=140$ мг/см³ (3); τ — время, мин, T — температура, °C, Δm — потеря массы, %.

Для суждения о реакционной способности УА по отношению к кислороду использовали данные термогравиметрического анализа, который проводили как на воздухе, так и в аргоне (рис. 2). Из полученных данных следовало, что начало реакции углерода с кислородом происходит для всех образцов при близкой температуре (540–600 °C), наблюдается практически непрерывно выгорание углеродной массы всех исследованных образцов с экзотермическим эффектом (кривые ДТА), связанное с образованием газовых оксидов почти при одной и той же температуре, что видно по кривым ДТГ. Однако скорость процесса деструктирования углерода при разном времени контакта с окислителем была неодинакова, о чем свидетельствуют кривые уменьшения углеродной массы (ТГ). При этом, чем выше плотность образцов УА, тем более они термостабильны: низкоплотный образец (кривая 1) сгорает быстрее, чем аэрогели с $d=140$ мг/см³ (кривые 2 и 3). При замене воздушной среды на инертную термическая стойкость УА значительно повышается.

По результатам рентгенофазового анализа, полученным на приборе ДРОН-2, углеродный каркас аэрогелей низкой плотности ($d=30$ – 50 мг/см³) состоит в основном из неупорядоченного аморфного углерода. Однако при этом замечено увеличение интенсивности диффузионного гало в зави-

симости от роста плотности образцов и появления на нем дифракционных максимумов, указывающих на кристаллическую упорядоченность углерода, в отличие от рентгеновского спектра с очень размытым гало активированного угля той же природы (рис. 3). На кривых рентгеновского рассеяния карбонизатов аэрогелей с относительно высокой плотностью ($d>100$ мг/см³) интенсивность дифракционных максимумов растет с уменьшением их количества на спектре, что свиде-

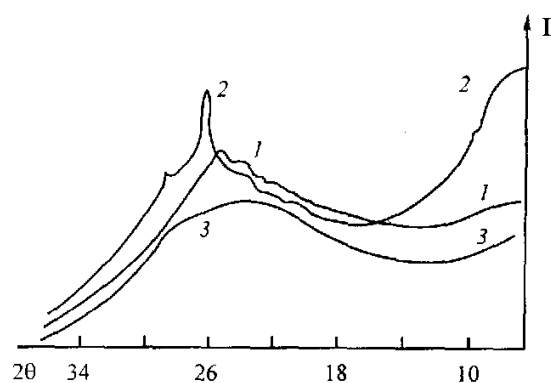


Рис. 3. Рентгенограммы углеродных аэрогелей и (для сравнения) фенолформальдегидного угля-сырца: УА-3, $d=60$ мг/см³ (1); УА-6, $d=140$ мг/см³ (2); ФФ-сырец (3). I — интенсивность сигнала, усл.ед; 2θ — угол отклонения луча, град.

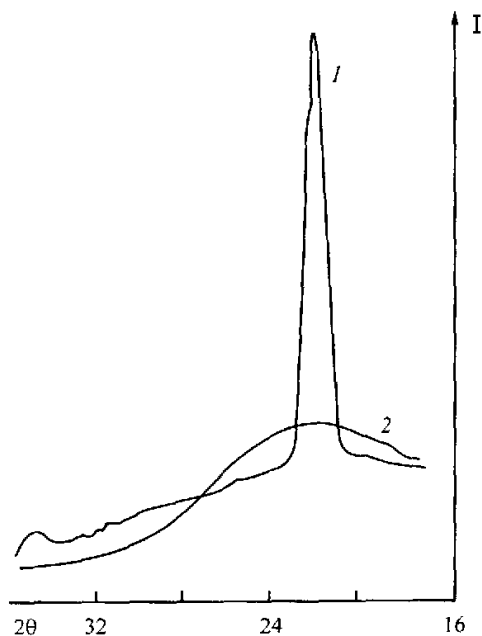


Рис. 4. Рентгенограммы активированного аэрогеля УА₁-А (1) и активированного фенолформальдегидного угля ФФ-А (2). I — интенсивность сигнала, усл.ед; 2θ — угол отклонения луча, град.

Т а б л и ц а 2

Сравнительные характеристики микроструктуры различных углеродных материалов (УМ)

Образец УМ	L	L_C	L_A
	$\text{\AA}$		
Графит	3.34–3.35	200	6.69
Сажи, ископаемые угли, сахарный кокс	3.44	26–28	9–12
ФФ-А	3.5–3.6	58–83	22–24
УА	4–4.1	22–46	11–21
УА ₁ -А	—	15	28
УА ₂ -А	—	115	57

льствует о преимуществе существования кристаллической формы в таких образцах.

Особенно заметно отличаются рентгеновские спектры активированных образцов УА и фенолформальдегидного угля (рис. 4). На рентгенограммах активированного аэрогеля наблюдается четко выраженный дифракционный максимум полосы 002, характеризующий значительное повышение содержания кристаллического углерода в их микроструктуре после активации, что не характерно для обычного активированного угля. На основании положения полосы 002 на рентгенограммах образцов аэрогелей и ее полуширины по уравнению Уоррена были рассчитаны средние размеры кристаллитов углерода микроструктуры аэрогелей: L_a — высота пакетов атомных сеток и их диаметр (L_c). Как видно из табл. 2, УА заметно отличаются своими характеристиками микроструктуры от таких же показателей для известных углеродных материалов, например, значительно большей величиной межплоскостных расстояний (L), которая равнялась 4.1 Å. Оказалось также, что дополнительная высокотемпературная обработка УА способствует росту и упорядочению кристаллитов углерода, о чем свидетельствует увеличение до 60 Å высоты пакетов атомных сеток (L_a) и их диаметра (L_c) до 115 Å.

Наличие значительной доли кристаллического углерода в синтезированных образцах УА обуславливает их более высокую (по сравнению с соответствующими образцами активированного угля) электропроводность. При этом дополнительная активация образцов УА снижает их электрическое сопротивление (табл. 1), которое было на порядок ниже, чем у обычного активированного угля ФФ-А.

Были изучены также возможности изменения химической природы поверхности УА, получения их окисленных форм известными для других углеродных материалов [10] методами — обработкой активированных УА концентрированным раствором азотной кислоты. При этом были приготовлены образцы с весьма высокой катионообменной емкостью — до 4 мМ/г и разнообразным составом поверхностных функциональных групп различной кислотности. Так, в частности, отдельные образцы окисленных аэрогелей содержали 1.60, 1.75, 2.70 мМ/г сильнокислотных КДФГ, 0.30, 0.35 и 0.50 мМ/г слабокислотных карбоксильных и 1.10, 1.15 и 1.40 мМ/г фенольных. Такие соотношения примерно соответствуют известным распределениям этих групп, наблюдающимся на обычных окисленных углях [9].

В целом результаты проведенной работы свидетельствуют о том, что синтезированные новые низкоплотные углеродные материалы — углеродные аэрогели — существенно отличаются от известных кристаллической и морфологической структурой, физико-химическими свойствами и реакционной способностью. Найденные возможности регулирования их свойств термообработкой (активацией) или окислением имеют важное значение при определении путей практического использования УА.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано нові низькощільні вуглецеві матеріали на основі фенолформальдегідних полімерів. Методами електронної мікроскопії, рентенофазового і термічного аналізу, адсорбційно-структурним та іншими визначено їх щільність, поруватість, микроструктуру, а також електропровідність і реакційну здатність. Показано можливість зміни цих характеристик і природи поверхні вуглецевих аерогелів шляхом термообробки і поверхневого окиснення зразків.

SUMMARY. The new carbon materials with low density on the basis of phenolformaldehyde polymers was synthesized. By methods of a submicroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis, adsorptive-structural etc. are determined density, porosity, microstructure, electric conductivity and reactivity of carbon aerogels on the basis of phenolformaldehyde polymers. The possibility of change of these performances is shown, and also nature of a surface of carbon aerogels by heat treatment and surface oxidized samples.

1. Pekala R.W. // J. Mater. Sci. -1989. -24, № 9. -P. 3221—3231.
2. Petricevic M., Glora M., Fricke J. // Carbon. -2001. -39, № 6. -P. 857—867.
3. Yamashita J., Ojima T., Hatori H., Yamada Y. //

- Ibid. -2003. -**41**, № 2. -P. 285—295.
4. Guotong Qin, Shucui Guo // Ibid. -2001. -**39**, № 12. -P. 1935—1937.
5. Thery A., Clinard C., Beguin F. et al. // Proc. of Intern. Conf. on Carbon. 15–20 sept. 2002. -Beijing, China. CD-ROM SBN 7-900362-03-7/G03.
6. Rui Zang, Zhihong Li, Yiao Xu et al. // Proc. of Intern. Conf. on Carbon. 15–20 sept. 2002. -Beijing, China. CD-ROM SBN 7-900362-03-7/G03.
7. Thorikawa T., Ogawa K., Mizuno K. et al. // Carbon. -2003. -**41**, № 3. -P. 465—472.

8. Petricevic R., Reichenauer G., Fricke J. // J. Non-Cryst. -1998. -**225**, № 1. -P. 41—51.
9. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
10. Кольишин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: Справочник. -Л.: Химия, 1993.
11. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. -London: Academ. Press, 1982. -P. 90.
12. Кинле Х., Бадеп Э. Активные угли и их промышленное применение. -Л.: Химия, 1984.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 17.06.2005

УДК 546.719:54-386

А.В. Штеменко, А.Н. Шаповал

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРРЕНАТА КАЛИЯ ГИПОФОСФИТОМ НАТРИЯ В СМЕСИ МУРАВЬИНОЙ И БРОМИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТ

Спектрофотометрическим методом с анализом состава промежуточных продуктов реакции исследован процесс восстановления KReO_4 гипофосфитом натрия в смеси бромистоводородной и муравьиной кислот. Установлено, что реакция протекает последовательно через стадии образования соединений Re^{VI} , Re^{V} , Re^{IV} , Re^{III} и завершается образованием пентакарбонилбромида $\text{Re}(\text{I})$. На основании полученных данных оптимизированы параметры синтеза как целевого пентакарбонилбромида $\text{Re}(\text{I})$, так и ряда промежуточных продуктов.

Восстановлению перрената калия до состояния окисления металла +5 и +4 с помощью различных восстановителей (NaNH_2PO_2 , SnCl_2 , $(\text{N}_2\text{H}_5)^{2+}$, PPh_3 и др.) посвящено большое количество работ [1—7, 10]. Однако переход к более восстановленным формам рения требует специальных условий и оборудования. Так, в наших предыдущих работах [5, 6] исследовано восстановление перрената калия в смеси галогеноводородной и карбоновой кислот в атмосфере инертного газа атомарным водородом под давлением. Конечным продуктом такого синтеза являлись карбонилгалогениды рения (I) общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$, где $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$.

Недостатком упомянутых выше методов восстановления является сложность аппаратурного обеспечения, преимущество — высокий выход целевого продукта: $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$, где $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ (до 90 %) [6].

Разработанная нами ранее методика синтеза $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ [8] позволяет достичь достаточно высокого выхода целевого продукта без применения сложного автоклавного оборудования. Восстановление перрената калия ведется гипофосфитом натрия при кипячении в смеси бромистово-

дородной и муравьиной кислот. При этом выход $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ составлял 84 %.

Цель данной работы — исследование спектрофотометрическим методом процесса восстановления перрената калия гипофосфитом натрия в смеси бромистоводородной и муравьиной кислот при нормальном давлении для выяснения маршрута реакции образования целевого продукта на примере пентакарбонилбромида Re^{+1} с последующей оптимизацией процесса получения как промежуточных продуктов реакции, так и целевого комплекса $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$.

Процесс восстановления KReO_4 в указанной выше системе изучали с помощью электронных спектров поглощения (ЭСП), которые измеряли на спектрофотометре СФ-26 в диапазоне $12—34 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Для этого через каждые 30 мин отбирали 1 мл реакционной смеси, разбавляли до 10 мл дистиллированной водой и регистрировали спектральную картину в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Реакцию изучали в течение 270 мин.

Начало нагрева смеси (первые 30 мин) сопровождается внедрением Br^- -ионов в кислородное окружение рения по схеме $[\text{ReO}_4]^- \rightarrow [\text{ReOBr}_5]^-$,

© А.В. Штеменко, А.Н. Шаповал, 2006

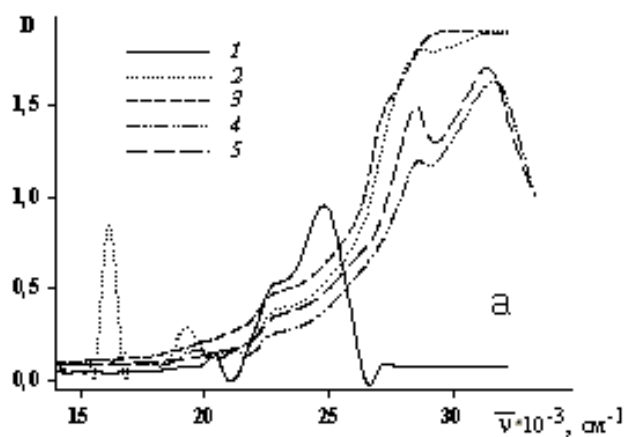
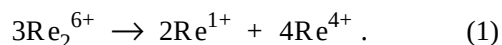
на что указывает максимум светопоглощения при $20.4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. При этом появляются соединения Re^{5+} , частично переходящие в оксо-гидроксобромиды Re^{4+} (площадка в области $22.5\text{—}23 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и пик при $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (рисунок, а, кривая 1)) [5]. Реакционный раствор окрашивается в характерный для соединений четырехвалентного рения желтовато-бурый цвет.

После часового нагрева отмечено продолжение переходов $[\text{ReO}_4]^- \rightarrow [\text{ReOBr}_5]^-$ и $\text{Re}^{5+} \rightarrow \text{Re}^{4+}$ (максимум светопоглощения при $20.4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$; площадка в области $22.5\text{—}23 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и пик при $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$), а также возникновение комплексных форм Re_2^{6+} с низкой концентрацией, на что указывает сдвиг характеристичной полосы поглощения в более низкоэнергетическую область ($\bar{\nu} = 16.8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) [7] (рисунок, а, кривая 2).

Последующие полтора часа нагрева процесс восстановления идет с накоплением биядерных комплексных форм Re_2^{6+} в виде $\text{cis-Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Br}_4$, о чем свидетельствует рост интенсивности поглощения в области $16.8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, на этом этапе достигается максимальная концентрация комплексов Re^{4+} (максимумы в области $28\text{—}29 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$), представленных на рисунке, а, кривые 3–5.

Спустя 180 мин нагрева концентрация Re_2^{6+} снижается и снова появляется пик при $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующий о повторном возникновении Re^{4+} [5] (рисунок, б, кривая 1).

Данный процесс, очевидно, связан с реакцией диспропорционирования Re_2^{6+} , входящего в состав формиатного комплекса, на соединения Re^{I} и Re^{IV} :



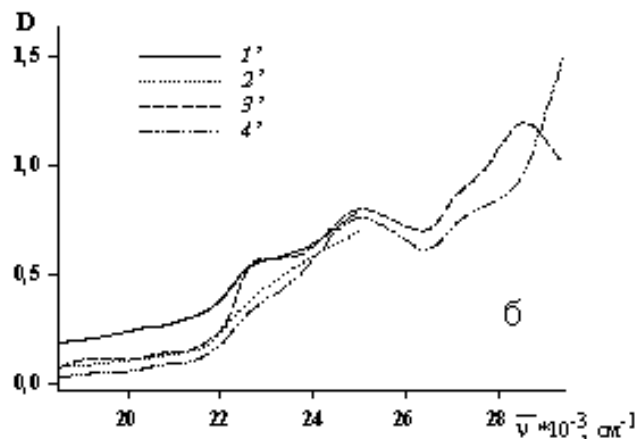
Подобное явление имело место при изучении термического разложения комплекса $(\text{NH}_4)_2\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_6$ в смеси HBr и HCOOH [9], в результате чего при добавлении KBr образовывались $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ и K_2ReBr_6 .

Процесс диспропорционирования Re_2^{6+} в составе формиатного комплекса в исследуемом растворе подтверждается процессом возгона $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ (появление белого кристаллического налета на стенках обратного холодильника) в ходе нагрева более 3 ч.

Во временном интервале 180–270 мин реакция протекает с образованием продуктов, спектры которых имеют характеристичные для соединений Re^{4+} полосы поглощения (максимумы в области 25 и $28\text{—}29 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ на рисунке, б, кривые 1–4). Об окончании реакции свидетельствует резкое повышение интенсивности поглощения в области $31.2\text{—}32 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (рисунок, б, кривая 4), что соотносят с образованием комплекса $[\text{ReBr}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ ($n = 4, 3, 2$) в виде мономера [7].

Следует также отметить наличие максимума, характеризующего Re^{4+} в виде гидроксопроизводных общей формулы $[\text{ReBr}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ и ReBr_6^{2-} , на предпоследней стадии нагрева (240 мин, максимум $28.6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и уширение площадки при $22\text{—}24 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, см. рисунок, б, кривая 1). Данный пик, очевидно, свидетельствует о последнем этапе диспропорционирования по схеме (1).

Характеристичные полосы поглощения всех промежуточных продуктов, образованных в результате восстановления перрената калия по приведенной методике и автоклавным методом, представлены в таблице. В обоих случаях реакция происходила в идентичной смеси, но с помощью различных восстановителей. В закрытой системе как



Кривые светопоглощения исследуемого раствора при нагревании: 1 — 30; 2 — 60; 3 — 90; 4 — 120; 5 — 150 мин (а); 1' — 180; 2' — 210; 3' — 240; 4' — 270 мин (б).

Характеристичные спектры поглощения продуктов восстановления $KReO_4$ различными восстановителями

Время нагрева, мин	Восстано- витель	Положение основных полос поглощения (в 10^{-3} см^{-1})					
30	H_2	16 пл	21 пл	22 пл		27.5 макс	30.5 макс
	NaH_2PO_2		20.4 макс	22.8 пл	25 макс		
60	H_2	Не исследовалось					
	NaH_2PO_2	16.8 пл	19.2 макс	22.8 пл		28.5 макс	
90	H_2	Не исследовалось					
	NaH_2PO_2	16.8 пл		22.7 пл			
120	H_2	16 пл		22 пл		28 макс	31 макс
	NaH_2PO_2	16.8 макс	19.2 макс	22.7 пл		28.6 пл	
150	H_2	15.5 макс		22 пл		28 макс	31.5 макс
	NaH_2PO_2	16.8 пл		22.7 пл		28.6 макс	31.2 макс
180	H_2	15.5 макс		22 пл	26 пл	28.5 макс	31 макс
	NaH_2PO_2	16.8 пл		22.7 пл	25 макс		
210	H_2			22 пл	26 пл		29 макс
	NaH_2PO_2	16.8 пл			25 макс		
240	H_2	16 макс	18 макс	22 пл		28 макс	30 пл
	NaH_2PO_2	16.8 макс	19.2 макс	22.7 пл	25 макс	28.6 макс	
270	H_2	Не исследовалось					
	NaH_2PO_2	16.8 пл			25 макс		

восстановитель использовался молекулярный водород [5], а в открытой системе применялся гипофосфит натрия [8]. Эти данные позволили нам сопоставить маршрут реакции восстановления $KReO_4$ в условиях автоклавного синтеза с реакцией восстановления в открытой системе и оптимизировать параметры синтеза $Re(CO)_5Br$, $(NH_4)_2[Re_2(HCOO)_2Cl_6]$ и $(NH_4)_2ReBr_6$.

Так, для получения соединений рения димеризованной формы типа $[Re_2(HCOO)_2Cl_6]^{2-}$, описанной нами ранее при автоклавном методе восстановления [5], синтез следует завершать на 150-й мин нагрева смеси. Максимальный выход соединений Re^{4+} в виде $ReBr_6^{2-}$ достигается при кипячении раствора на протяжении 180 мин. Целевой продукт $Re(CO)_5Br$ образуется с начала диспропорционирования Re_2^{6+} , на третьем часе кипячения. Процесс выделения карбонилгалогенида можно считать завершенным после образования гидроксопроизводных $[ReBr_{6-n}(OH)_n]^{2-}$ после 240 мин нагрева.

Присутствие всех описанных выше полос поглощения в спектральной картине исследуемого раствора позволяет нам утверждать об идентичном действии смеси кислот в условиях открытой и автоклавной систем [5, 6]. Использование в качестве восстановителя NaH_2PO_2 ускоряет процесс восстановления, не затрагивая состава промежуточных продуктов реакции.

РЕЗЮМЕ. Спектрофотометричним методом з аналізом складу інтермедіатів досліджено процес відновлення $KReO_4$ натрій гіпофосфітом у суміші мурашиної та бромідної кислот. Установлено, що реакція послідовно проходить через стадії утворення сполук Re^{VI} , Re^V , Re^{IV} , Re^{III} та завершується утворенням пентакарбонілброміду ренію (I). На основі отриманих даних оптимізовано параметри синтезу як цільового пентакарбонілброміду ренію (I), так і низки проміжних продуктів.

SUMMARY. The process of reduction of $KReO_4$ by sodium hypophosphite in the mixture of formic and hydrobromic acids was studied by the spectrophotometric method with analysis of intermediates of reaction. It was determined, that reaction passes by (over) phases of formation Re^{VI} , Re^V , Re^{IV} , Re^{III} and completes by formation rhenium (I) pentacarbonyl bromide. According to obtained data, synthesis parameters of target rhenium (I) pentacarbonyl bromide and series of intermediate products were optimized.

1. Карпова Л.А., Беленко И.А., Сперанская Е.Ф. // Прикл. и теорет. химия. -1975. -Вып. 7. -С. 38—46.
2. Жиров А.И., Суботина Н.А. // Тез. докл. XIV всесоюз. совещ. по химии комплексных соединений. -1981. -№ 2. -С. 439.
3. Брауэр Т. Руководство по неорганическому синтезу. -М.: Мир, 1985. -Т. 5. -С. 1728.
4. Chatt J., Rowe G.A. // J. Chem. Soc. -1962. -Р. 4019.
5. Голованева В.Ф., Бовыкин Б.А., Штеменко А.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1987. -32. -С. 387—393.
6. Штеменко А.В., Бовыкин Б.А., Скидан Н.А. // Укр.

хим. журн. -1995. -**61**, № 11. -С. 11—14.

7. Голованева И.Ф., Штеменко А.В., Котельникова А.С., Мисаилова Т.В. // Журн. неорган. химии. -1986. -**31**. -С. 911—916.

8. Шаповал А.Н., Штеменко А.В. // Вопросы химии

и хим. технол. -2005. -№ 3. -С. 32, 33.

9. Османов Н.С., Мисаилова Т.В., Котельникова А.С. и др. // Журн. неорган. химии. -1988. -**33**. -С. 628—635.

10. Синякова Г.С., Панова Л.М., Арт Д.Р. // Изв. АН Латв ССР. Сер. хим. -1975. -№ 2. -С. 141, 142.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 12.10.2005

УДК 536.63'722 : 666.281

Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Er_5Si_3 В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР

Впервые методами адиабатической калориметрии и смешения исследована теплоемкость и энтальпия Er_5Si_3 в температурном интервале 53—2304 К. Рассчитаны стандартные значения и температурные зависимости основных термодинамических функций соединения, определены энтальпия и энтропия плавления.

Среди тугоплавких соединений редкоземельных металлов (РЗМ) особое место занимают силициды, с уникальными физическими и физико-химическими свойствами, создающие надежную основу для применения их в различных областях народного хозяйства — металлургии, химической и керамической отраслях промышленности, микроэлектронике и т.д. Практическая реализация возможностей этих соединений, обоснование выбора составов сплавов с набором необходимых характеристик требует знания природы физико-химического взаимодействия компонентов в широких температурных интервалах, характера их поведения в условиях эксплуатации и, особенно, при повышенных температурах. Такую информацию предоставляют диаграммы состояния и термодинамические характеристики. Систематическое исследование фазовых равновесий бинарных систем РЗМ с кремнием, начатое в 70—80 годах прошлого столетия, стимулировало исследования термодинамических свойств. Однако до настоящего времени информация о термодинамических характеристиках силицидов РЗМ, и особенно иттриевой подгруппы, в частности эрбия, ограничена данными [1] о предельной энтальпии растворения Er в жидком кремнии, составляющей $-173 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и полученными в работе [2] величинами стандартных энтальпий образования $\Delta_f H^\circ (\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{ат})$: -70.7 ± 3.1 (Er_5Si_3), -84.9 ± 2.5 (ErSi), -62.6 ± 1.8 (ErSi_2). Сведения о теплоемкости, энтальпии и других характеристиках в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование теплоемкости, энтальпии и расчет термодинамических функций низшего силицида эрбия Er_5Si_3 в диапазоне температур от жидкого азота до плавления и жидкой фазы. Образец для исследований получен методом дуговой плавки в среде аргона из элементов Si (99.99 % мас.) и Er (99.80 % мас.), взятых в стехиометрическом соотношении. Гомогенизирующий отжиг проводился в течение 20 ч при температуре 1150°C и 100 ч — при 1500°C в среде аргона. Аттестация образца проведена методами металлографического и рентгенофазового анализов. Рентгеновская дифрактограмма порошка Er_5Si_3 (рис. 1) получена на установке ДРОН-3 с вращением образца и записью по точкам в персональную ЭВМ. Съемка проводилась в K_α -излучении меди при силе тока на рентгеновской трубке 30 мА с шагом сканирования 0.03° и периодом времени для подсчета импульсов в точке, равном 5 с.

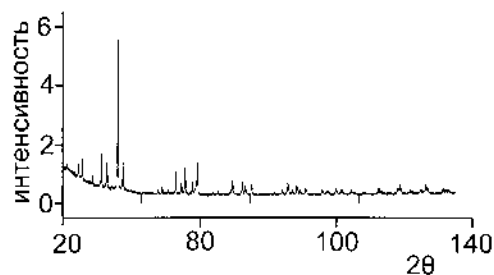


Рис. 1. Дифрактограмма Er_5Si_3 .

© Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, 2006

Для идентификации фаз использовали программу PowderCell, с помощью которой были рассчитаны теоретические дифрактограммы по кристаллографическим данным, приведенным в монографии [3] и оригинальной работе [4]. Было установлено, что выплавленный и отожженный силицид, зашихтованный как Er_5Si_3 , имеет структурный тип Mn_5Si_3 и содержит около 4 % мас. Er_5Si_4 (тип Sm_5Ge_4). Периоды решетки Er_5Si_3 составили: $a=0.8307$, $b=0.6225$ нм.

Теплоемкость образца Er_5Si_3 (табл. 1) массой 17.19 г измерена адиабатическим методом с периодическим вводом тепла на низкотемпературной образцовой теплофизической установке (УНТО) [5], аттестованной по $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (свидетельство № 147-71 по государственному реестру мер и измерительных приборов СССР, раздел "государственные образцы"). Погрешность измерений не превышала 0.4 %. Отметим, что экспериментальные данные не подвергали коррекции на наличие другой фазы, поскольку погрешность, вносимая малым количеством примесной фазы в измеренную теплоемкость, сравнима с погрешностью определения последней. Из данных табл. 1 видно, что температурная зависимость теплоемкости Er_5Si_3 имеет аномалию при 71.9 ± 0.4 К. Авторами работы [6], на основании полученных кривых зависимости намагниченности Er_5Si_3 в полях разной напряженности от температуры, сделан вывод о существовании в этом соединении, как и в других редкоземельных металлах и сплавах на их основе, конкурирующих обменных взаимодействий, приводящих к формированию неколлине-

арного упорядочения магнитных моментов. Наложение внешнего магнитного поля, превышающего некоторое значение, приводит, как правило, к разрушению такой структуры и установлению ферромагнитного упорядочения (переход типа порядок—порядок). Спин-переориентационный переход такого типа, по мнению авторов [6], обуславливает существование на полевых зависимостях намагниченности $\sigma(H)$ размытых максимумов, постепенно исчезающих при некотором критическом значении напряженности магнитного поля, характеризующего энергетический барьер, разграничивающий условия устойчивости двух магнитных структур.

Зависимость удельного электросопротивления от температуры $\rho(T)$ [6] имеет резкую аномалию. Из расчета по экспериментальным данным величин $d\rho/dT$ определена температура фазового перехода T_p , равная 15.5 К. Выше этой температуры зависимость $\rho(T)$ нелинейная, что, по всей видимости, связано с наличием в парамагнитной области зависящего от температуры магнитного вклада в электросопротивление, обусловленного s - f -рассеянием носителей тока.

Изучение температурных зависимостей намагниченности и электросопротивления в Tb_5Si_3 и Gd_5Si_3 [7], являющихся изоструктурными Er_5Si_3 , показало наличие на этих кривых размытых максимумов подобно найденным для Er_5Si_3 [6]. Наличие слабого гистерезиса на зависимостях $\sigma(H)$ и их нелинейность объясняется сложной магнитной структурой этих соединений. Приведенные в [8] измерения теплоемкости и коэффициента тер-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения теплоемкости ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) Er_5Si_3

T , К	C_p^0	T , К	C_p^0	T , К	C_p^0	T , К	C_p^0
53.04	125.01	69.20	151.26	108.50	166.82	197.52	195.16
54.46	127.50	70.16	156.49	115.95	169.31	208.21	197.09
55.85	129.02	71.54	166.16	124.33	173.34	213.88	198.56
56.57	130.23	72.28	160.03	132.49	176.75	214.47	198.61
57.10	130.72	73.01	154.02	139.32	180.43	222.79	200.22
59.51	134.40	74.62	153.56	145.91	181.63	231.77	201.60
60.34	135.35	77.15	153.69	153.93	183.28	240.09	203.02
60.44	135.60	78.40	154.03	162.27	187.78	248.36	204.32
63.03	139.90	79.79	154.43	170.07	189.63	257.77	206.01
63.50	140.50	82.72	155.75	177.01	190.77	267.70	207.47
66.10	144.51	86.16	156.49	180.24	191.92	276.70	208.50
66.23	144.76	92.11	158.80	185.22	193.50	285.44	209.40
68.31	148.47	100.51	162.29	186.44	193.12	293.12	210.08

мического расширения (к.т.р.) на образцах, исследованных в [7], позволили установить наличие на кривых $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ двух последовательных фазовых превращений у Tb_5Si_3 . Причем первый переход, являющийся, по мнению авторов [8], переходом типа порядок—порядок с перестройкой спиральной антиферромагнитной структуры в простую антиферромагнитную, реализуется при температуре, соответствующей изгибам на зависимостях намагниченности $\sigma(T)$ и удельного электро-сопротивления $\rho(T)$ [7]. Разупорядочение антиферромагнитной структуры происходит в точке Нелля, равной 73 ± 0.5 К, по данным по теплоемкости и $T_n = 76 \pm 3$ К — по данным по к.т.р. Из указанного выше следует, что аномалия на $C_p^o(T)$, обнаруженная в настоящей работе при $T = 71.9 \pm 0.4$ К, вероятно, обусловлена переходом из упорядоченной магнитной структуры в разупорядоченную, а при 15.5 К [6] — переходом типа порядок—порядок.

Сглаживание экспериментальных данных C_p^o (табл. 1), соответствующих магнитноразупорядоченному состоянию (92.11—293.12 К), проводили методом скользящей аппроксимации кубическими многочленами с весовыми коэффициентами [5]. Среднее относительное отклонение экспериментальных величин от сглаженной кривой составило 0.17 %. Экстраполяцию к 0 К сглаженных величин теплоемкости проводили с использованием модельного уравнения [5]:

$$C_p^o(T) = \gamma T + D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} E_i \left(\frac{\Theta_{E_i}}{T} \right), \quad (1)$$

где γ — коэффициент электронной теплоемкости, $\left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$ и $\sum_{i=1}^{n-1} E_i \left(\frac{\Theta_{E_i}}{T} \right)$ — теплоемкости по Дебаю и Эйнштейну соответственно, n — количество атомов в химической формуле вещества. Параметры уравнения (1), составившие $29.5 \cdot 10^{-3}$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-2}$ (γ), 117 К (Θ_D), 96, 95, 372 К (Θ_{E_i}), являются подгонными, поскольку подбором их добивались минимизации отклонения рассчитанных по уравнению (1) и сглаженных значений теплоемкости (рис. 2), составившего в среднем 0.51 %.

Составляющая теплоемкости Er_5Si_3 , обусловленная магнитным превращением $C_m(T)$, найдена как разность экспериментальных и рассчитанных по уравнению (1) величин. На

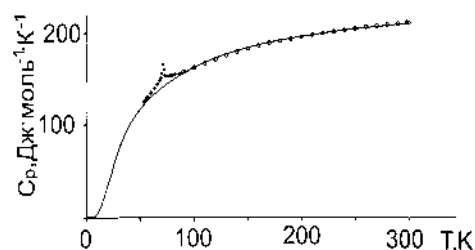


Рис. 2. Теплоемкость Er_5Si_3 : "—" — расчет по уравнению (1); "+" — магнитный вклад; "o" — сглаженные значения.

основании зависимостей $C_m(T)/T$ и $C_m(T)$ определены магнитный вклад в энтропию и энтальпию, составившие 5.9 Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ и 331 Дж·моль $^{-1}$. Рассчитанные по известным термодинамическим соотношениям значения термодинамических функций при 298.15 К с учетом магнитного вклада составили: $H^o(T) - H^o(0 \text{ К}) = 48422 \pm 245$ Дж·моль $^{-1}$, $C_p^o(T) = 210.51 \pm 0.84$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $S^o(T) = 392.9 \pm 3.2$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $\Phi^o(T) = 230.3 \pm 3.5$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$.

Энтальпия Er_5Si_3 (табл. 2) измерена методом смешения на высокотемпературном дифференциальном калориметре и высокотемпературной калориметрической установке [9] с погрешностью, не превышающей 1.5 %. Из табл. 2 видно скачкообразное увеличение этой характеристики в интервале температур 2210—2242 К, что связано с его плавлением. Температура плавления Er_5Si_3 , опре-

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные значения энтальпии (Дж·моль $^{-1}$) Er_5Si_3

$T, \text{ К}$	$H^o(T) - H^o(298.15)$	$T, \text{ К}$	$H^o(T) - H^o(298.15)$	$T, \text{ К}$	$H^o(T) - H^o(298.15)$
438	30013	822	119159	1628	330435
463	35266	842	125162	1735	359775
475	38614	897	137676	1827	385808
498	43186	918	143564	1910	408194
532	51012	943	150186	2034	442632
536	51962	985	160317	2117	467146
573	59977	1002	165253	2173	482091
610	69519	1100	190812	2184	486490
619	71573	1216	220259	2210	493997
639	76235	1237	225919	2242	834767
668	83147	1324	249310	2257	854343
714	93772	1390	266354	2304	879304
781	110318	1537	304836		

деленная нами как средняя для этого интервала, составляет 2226 ± 35 К и удовлетворительно согласуется с приведенной в работе [4] величиной, равной 2221 К. Погрешность определения ее включает и погрешность определения температуры оптическим термометром, составляющую 0.8 % от измеренной величины.

Для аппроксимации экспериментальных значений энтальпии в интервале 438—2226 К использовали уравнение Майера–Келли:

$$H^0(T) - H^0(298.15 \text{ К}) = AT^2 + BT + CT^{-1} + D, \quad (2)$$

а для жидкофазного состояния — линейную зависимость:

$$H^0(T) - H^0(298.15 \text{ К}) = aT + b. \quad (3)$$

Коэффициенты уравнения (2) находили методом наименьших квадратов с наложением двух граничных условий [9]: нулевого значения энтальпии при 298.15 К и стандартного значения теплоемкости, что позволило согласовать низко- и высокотемпературные величины теплоемкости исследуемого силицида. Коэффициенты уравнения (3) найдены с первым граничным условием. С учетом найденных параметров уравнения (2) и (3), аппроксимирующие энтальпию ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$) Er_5Si_3 , принимают вид:

$$H^0(T) - H^0(298.15 \text{ К}) = 20.958 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 209.05 \cdot T + 980753 \cdot T^{-1} - 67479; \quad (4)$$

$$H^0(T) - H^0(298.15 \text{ К}) = 434.59 \cdot T - 129573. \quad (5)$$

При доверительной вероятности 0.95 величины энтальпии, рассчитанные по уравнениям (4) и (5), характеризуются средним относительным доверительным интервалом, равным соответственно 0.70 и 1.73 %. Энтальпия плавления силицида, найденная как разность величин, полученных экстраполяцией уравнений (4) и (5) к температуре плавления, составляет 335.7 ± 18.1 кДж·моль $^{-1}$, а энтропия — 150.8 ± 8.1 Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$.

На основании уравнения (4), с учетом $S^0(298.15 \text{ К})$ и известных термодинамических соотношений, получены температурные зависимости теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) для интервала 298.15—2226 К:

$$C_p^0(T) = 41.916 \cdot 10^{-3} \cdot T + 209.05 - 980753 \cdot T^{-2}; \quad (6)$$

$$S^0(T) = 41.916 \cdot 10^{-3} \cdot T + 209.05 \cdot \ln T + 490377 \cdot T^{-2} - 816.28; \quad (7)$$

$$\Phi(T) = 20.958 \cdot 10^{-3} \cdot T + 209.05 \cdot \ln T + 67749 \cdot T^{-1} - 490377 \cdot T^{-2} - 1025.33. \quad (8)$$

Сопоставление полученных в настоящей работе величин теплоемкости Er_5Si_3 с таковыми для изоструктурных силицидов La_5Si_3 [10], Gd_5Si_3 [8, 11] и Tb_5Si_3 [8] показывает, что в парамагнитной области (120—300 К) кривые теплоемкости Gd_5Si_3 и Tb_5Si_3 [8] пересекают найденную нами зависимость $C_p^0(T)$ при 200 и 240 К соответственно. При этом в начале указанного температурного интервала теплоемкость силицидов гадолиния и тербия выше, чем у Er_5Si_3 на 7 и 9 %, а в конце интервала — ниже на 3 и 1.8 % соответственно. Величины теплоемкости, приведенные в работе [10] для La_5Si_3 , ниже, чем у Er_5Si_3 во всем интервале. Причем разница уменьшается от 11 % при 100 К до 1.7 % при 298.15 К. Из данных работы [11] видно превышение C_p^0 у Gd_5Si_3 по сравнению с Er_5Si_3 с уменьшением разницы от 4 до 0.7 % в интервале 100—298.15 К. Основными вкладами, определяющими изобарную теплоемкость в области низких температур для упомянутых выше силицидов, являются электронный, фононный, магнитный и вклад по Шоттки (Tb_5Si_3 , Er_5Si_3), обусловленный эффектом Штарка. Отсутствие необходимых данных не позволяет произвести расчет этих вкладов. Однако, очевидно, разницу в уровнях теплоемкости в парамагнитной области La_5Si_3 , Gd_5Si_3 , с одной стороны, и Tb_5Si_3 , Er_5Si_3 — с другой, определяют, в основном, составляющие по Шоттки. Оценка вклада по Шоттки для Er_5Si_3 как разницы величин теплоемкости, рассчитанных для этого соединения по уравнению (1) и таковых для La_5Si_3 [10] в предположении равенства регулярных частей теплоемкости (сумма фононного и электронного вкладов) показывает, что максимум этой составляющей находится при 40—50 К. Это, в свою очередь, указывает на незначительные энергетические параметры расщепления основного состояния иона Er^{3+} полем решетки силицида. Монотонный характер изменения теплоемкости Er_5Si_3 , рассчитанный по уравнению (6), вплоть до температуры плавления свидетельствует об отсутствии либо незначительной величине составляющей, обусловленной образованием термических вакансий. Ввиду значительной удаленности (более $6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) ближайшего от основного уровня энергии Er^{3+} [12] вклад в теплоемкость по Шоттки, обусловленный мультиплетной структурой термов, для Er_5Si_3 будет незначителен. Оценка его для двухуровневой системы (основ-

ной и первый возбужденный уровень) показывает, что его величина в исследуемой области температур значительно ниже погрешности определения изобарной теплоемкости из данных по энтальпии (4—5 %). При температурах выше комнатных, когда фоновая составляющая теплоемкости близка к предельному значению ($3Rn$), основными вкладами, определяющими разницу в величинах изобарной теплоемкости изоструктурных силицидов, являются электронный, ангармонический и в меньшей степени — вклад по Шоттки, обусловленный эффектом Штарка, влияние которого может проявляться вплоть до 1000 К. По-видимому, этим и объясняется более заметный температурный ход теплоемкости у Er_5Si_3 по сравнению с La_5Si_3 [13] и Gd_5Si_3 [11].

Следует отметить, что теплоемкость исследуемого в настоящей работе силицида при плавлении увеличивается на 43,8 %, что можно рассматривать как указание на сильное изменение ближнего порядка в этом соединении в процессе плавления. Увеличение энтальпий плавления силицидов R_5Si_3 ($\text{R} = \text{PЗМ}$) в ряду от лантана до гадолиния [14] и Er вместе с увеличением температур плавления, относительной термической стабильностью ($T_{\text{пл.Р}}/T_{\text{пл.Си}}$) и уменьшением объемов элементарных ячеек за счет эффекта лантаноидного сжатия свидетельствует об увеличении прочности химической связи в этом направлении за счет увеличения доли ковалентных составляющих связей Me—Me и Me—Si в общей энергии связи.

РЕЗЮМЕ. Вперше методами адіабатичної калориметрії і змішування досліджено теплоємність та ентальпію Er_5Si_3 в температурному інтервалі 53—2304 К. Розраховано стандартні значення і температурні залеж

ності основних термодинамічних функцій сполуки, визначено ентальпію і ентропію плавлення.

SUMMARY. In the first time by adiabatic and drop calorimetry method the heat capacity and enthalpy were investigated in temperature range 53—2304 K. The standard values and the temperature dependences of Er_5Si_3 thermodynamic functions enthalpy and entropy of melting were calculated.

1. Баталин Г.И., Судовцова В.С., Стреганова Н.В. // Укр. хим. журн. -1998. -**51**, № 7. -С. 775—777.
2. Meschel S.V., Kleppa O.J. // J. Chim. Phys. -1997. -**94**. -Р. 928—938.
3. Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. -М.: Металлургия, 1971.
4. Лузан С.П., Буянов Ю.Г., Марценюк П.С. // Порошк. металлургия. -1977. -№ 1/2. -С. 24—30.
5. Болгар А.С., Крикля А.И., Суодис А.П., Блиндер А.В. // Журн. физ. химии. -1998. -**72**, № 4. -С. 439—443.
6. Сафонов В.Н., Гельд П.В., Верещагин Ю.А., Калишевич Г.Н. // Физика тв. тела. -1983. -**25**, № 11. -С. 3471—3473.
7. Сафонов В.Н., Гельд П.В., Сычев Н.Н. и др. // Там же. -1983. -**25**, № 9. -С. 2785, 2786.
8. Сафонов В.Н., Бармин С.М., Севастьянов А.А., Гельд П.В. // Там же. -1983. -**27**, № 9. -С. 2870—2872.
9. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Теплофизика высоких температур. -1996. -**34**, № 4. -С. 541—545.
10. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В., Моисеев Н.В. // Журн. физ. химии. -1996. -**70**, № 3. -С. 491—494.
11. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В., Мелешевич К.А. // Физическое материаловедение и физико-химические основы создания новых материалов. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1994. -С. 130—138.
12. Dieke G.H., Crosswhite H.M. // J. Applied Optics. -1963. -**2**, № 7. -Р. 675—686.
13. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Порошк. металлургия. -1994. -№ 3/4. -С. 48—53.
14. Горбачук Н.П., Болгар А.С., Блиндер А.В. Термодинамические свойства силицидов. -Киев, 1995.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
НАН Украины, Киев

Поступила 10.10.2005

УДК 541.138.3

Ю.К. Пирский, В.А. Потаскалов, Л.Г. Рейтер, А.А. Андрийко, В.С. Кублановский

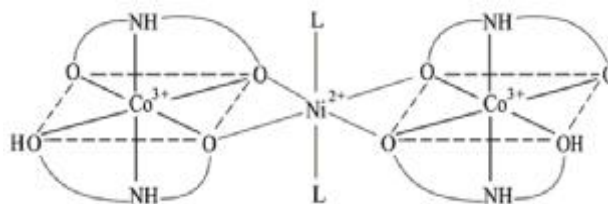
КАТАЛИЗАТОРЫ ЭЛЕКТРОВВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (III) И НИКЕЛЯ (II) *

Синтезированы электрокатализаторы восстановления молекулярного кислорода на основе биметаллических диэтанолминовых комплексов с различным содержанием кобальта и никеля $m(\text{Co}(\text{detm})\text{Hdetm})\cdot n(\text{NiCl}_2)$, где detm — $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2^{2-}$. Установлено, что оптимальное соотношение $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+}$ в биметаллических комплексах для получения активных катализаторов составляет 2:1. Полученные катализаторы могут быть использованы в металловоздушных ХИТ, электрохимических генераторах и сенсорах.

Биметаллические комплексы [1] представляют значительный интерес для получения новых высокоэффективных электрокатализаторов восстановления кислорода. Как было показано ранее [2, 3], с помощью пиролиза аминоэтилатных комплексов на углеродном носителе можно формировать каталитически активные центры в виде оксидов 3d-металлов, причем активные центры образуются при температурах 500–600 °С. Несмотря на то, что одними из лучших катализаторов являются оксиды 3d-металлов со структурой шпинели [4], они обладают низкой электропроводностью, а модифицировать углеродные носители ими с целью увеличения электропроводности и привязки их к поверхности углеродной матрицы достаточно сложно. В то же время известно, что электрокаталитическая активность оксидов зависит в основном от природы катионов на поверхности и дефектности структуры [5, 6]. В данной работе исследована возможность получения электрокатализаторов восстановления кислорода, содержащих каталитически активные оксиды со структурой шпинели, пиролизом биметаллических диэтанолминовых комплексов с различным содержанием кобальта (III) и никеля (II), нанесенных на углеродную матрицу.

Аминоспирты являются полифункциональными O,N-лигандами и могут присоединяться к ионам металлов как нейтральные молекулы или в депротонированной форме в виде аминоалкоголятов. В последнем случае атомы разных ме-

таллов соединяются мостиками через атомы кислорода, вследствие чего возникают гетерометаллические полиядерные комплексы [7–9]. В настоящей работе были использованы гетерополиядерные комплексы, образующиеся при взаимодействии NiCl_2 с внутрикомплексным диэтанолминовым соединением $[\text{Co}(\text{detm})\text{Hdetm}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, где detm и Hdetm — депротонированные остатки диэтанолмина H_2detm — $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$. В качестве примера предполагаемое строение одного из таких исследованных гетерополиядерных комплексов с соотношением $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 2:1$ представлено на приведенной ниже схеме, в которой учтены данные рентгеноструктурного исследования [10] и работ [11, 12] исходного $[\text{Co}(\text{detm})\text{Hdetm}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, согласно которым атомы азота находятся в транс-положении (дужками на схеме обозначены C_2H_4 , $\text{L} = \text{Cl}^-$, H_2O или диметилформамид).



Известно, что деструкция такого типа соединений на углеродной матрице начинается с отщепления концевых групп [13], а образующиеся фрагменты закрепляются и входят в структуру углеродной матрицы, поэтому есть основания предпо-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины.

Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода на катализаторах — продуктах пиролиза в атмосфере аргона биметаллических комплексов Co (III) и Ni (II) с диэтаноломином

Катализатор	T, °C	-E _{стац} , В	J ₀ , А/см ²	∂E/∂lgj, В	
				b ₁	b ₂
СИТ-1		0.007	2.40·10 ⁻⁷	0.063	0.125
{2(Co·Detm·Hdetm)·NiCl ₂ + СИТ-1} (Co : Ni = 2:1)	200	0.069	5.01·10 ⁻⁷	0.062	0.097
	400	0.073	2.29·10 ⁻⁶	0.065	0.103
	600	0.034	2.63·10 ⁻⁶	0.066	0.100
	800	0.064	2.00·10 ⁻⁶	0.066	0.105
{(Co·Detm·Hdetm)·2NiCl ₂ + СИТ-1} (Co : Ni = 1:2)	200	0.091	1.00·10 ⁻⁶	0.068	0.103
	400	0.068	1.63·10 ⁻⁶	0.065	0.108
	600	0.037	1.72·10 ⁻⁶	0.062	0.990
	800	0.026	1.51·10 ⁻⁶	0.070	0.101
{(Co·Detm·Hdetm)·NiCl ₂ + СИТ-1} (Co : Ni = 1:1)	200	0.067	6.03·10 ⁻⁷	0.070	0.107
	400	0.081	2.29·10 ⁻⁶	0.065	0.103
	600	0.057	1.86·10 ⁻⁶	0.065	0.098
	800	0.045	1.58·10 ⁻⁶	0.058	0.111
{Co(NO ₃) ₂ + Ni(NO ₃) ₂ + СИТ-1} (Co : Ni = 1:1)	200	0.091	1.26·10 ⁻⁶	0.063	0.105
	400	0.070	8.51·10 ⁻⁷	0.065	0.120
	600	0.090	2.51·10 ⁻⁶	0.066	0.095
	800	0.100	6.30·10 ⁻⁷	0.049	0.100

лагать, что такие фрагменты металлов с кислородом при пиролизе в определенном интервале температур закрепляются на углеродной поверхности в виде шпинели или двойных оксидов нестехиометрического состава в зависимости от соотношения кобальта и никеля в комплексе.

Электрокатализаторы восстановления кислорода получали следующим образом. К 1 г угля СИТ-1 дисперсностью менее 50 мкм, удельной поверхностью (измеренной методом БЭТ) 850 м²/г добавляли 5 мл раствора, содержащего [Co(Detm)Hdetm]·H₂O и NiCl₂ в диметилформамиде, рассчитанное на 10 %-е содержание кобальта в углеродном носителе. Для исследования брали соотношения Co³⁺:Ni²⁺ как 2:1; 1:1; 1:2, затем раствор оставляли на 12 ч для адсорбции и высушивали содержимое до постоянной массы.

Каталитическую активность данных катализаторов сопоставляли с активностью аналогичных катализаторов, полученных адсорбцией нитратов никеля (II) и кобальта (II) из водных растворов. Соотношение Co и Ni в этом случае составляло 1:1. Соли наносили на подложку из расчета 10 %-го содержания кобальта по отношению к СИТ-1. Затем высушивали при комнатной температуре в течение суток с последующим пиролизом, описанным ниже.

Навеску угля 200 мг с адсорбированным би-

металлическим диэтаноломиновым комплексом или никель-кобальтовой композицией помещали в трубчатую кварцевую печь, через которую постоянно пропускали аргон, постепенно нагревали до нужной температуры и выдерживали в течение 1 ч, затем температуру снижали до комнатной. Термообработке подвергали образцы в интервале 200—800 °C с шагом 200 °C, которые исследовали на каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода.

Электрохимические измерения проводили на "плавающем" газодиффузионном электроде [14] в реакции восстановления кислорода в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °C, на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1 М растворе КОН. Ток регистрировали миллиамперметром М 2020. Электрод сравнения — хлорсеребряный электрод.

"Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку диаметром 10 мм плотностью 0.95 г/см³ и толщиной 2 мм, изготовленную из гидрофобизированной 30 %-м политетрафторэтиленом ацетиленовой сажи массой 300 мг, спрессованную при давлении 5—7 МПа, в которую был впрыснут никелевый проволоочный токоотвод. На поверхность электрода наносили тонкий слой (монослой частиц диаметром 20 мкм) мелкодисперсного исследуемого матери-

ала в количестве не более 1 мг/см^2 , который подпрессовывали давлением 5–6 МПа. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживался за счет сил адгезии. Монослойное покрытие катализатором поверхности "плавающего" газодиффузионного электрода обеспечивало равнодоступность подачи кислорода к внешней поверхности зерен катализатора.

Кинетические параметры электровосстановления кислорода на полученных электрокатализаторах приведены в таблице, по данным которой видны некоторые закономерности, связанные с температурной обработкой исследуемых комплексов. Наиболее высокие величины токов обмена наблюдаются для катализаторов, полученных из биметаллических комплексов при соотношении $\text{Co}^{3+} : \text{Ni}^{2+} = 2:1$ и температуре пиролиза 600°C . При соотношении $\text{Co}^{3+} : \text{Ni}^{2+} = 1:1$ или $1:2$ также наблюдаются высокие токи обмена при 600°C , что, вероятно, связано с температурой образования активных центров. С повышением температуры до 800°C токи обмена уменьшаются вследствие разрушения активных центров и образования неактивных структур. Углы наклонов стационарных поляризационных кривых лежат в пределах: $b_1 = 0.058 - 0.070 \text{ В}$, $b_2 = 0.097 - 0.111 \text{ В}$.

На рис. 1 представлены зависимости скорости электровосстановления кислорода от температуры синтеза электрокатализаторов. Как видно из рисунка, наиболее активные электрокатализа-

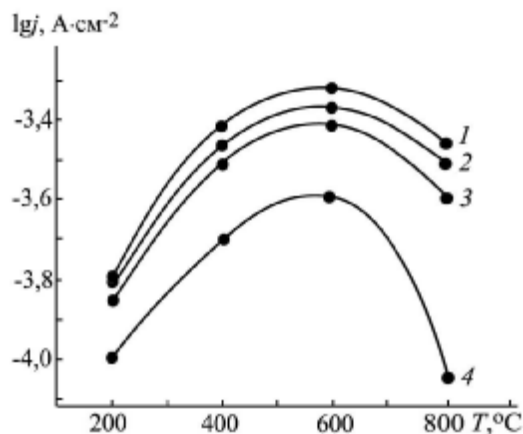


Рис. 1. Зависимость скорости электровосстановления кислорода на катализаторах (продуктах пиролиза биметаллических диэтаноламиновых комплексов на СИТ-1 с различным соотношением $\text{Co}(\text{III})$ и $\text{Ni}(\text{II})$) от температуры пиролиза при потенциале $E = -0.15 \text{ В}$ в 1 М КОН при 20°C . Катализаторы: 1 — $\{\text{Co}:\text{Ni}=2:1\}$; 2 — $\{\text{Co}:\text{Ni}=1:1\}$; 3 — $\{\text{Co}:\text{Ni}=1:2\}$; 4 — $\{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{СИТ-1}\}$.

торы получаются при 600°C , что соответствует максимуму токоотдачи. С увеличением температуры пиролиза активность получаемых катализаторов падает, что связано с упорядочением оксидной структуры и разрушением активных центров.

На рис. 2 приведены потенциостатические поляризационные кривые катализаторов, полученных при 600°C . Сравнивая величины углов наклона, можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает для исследуемых

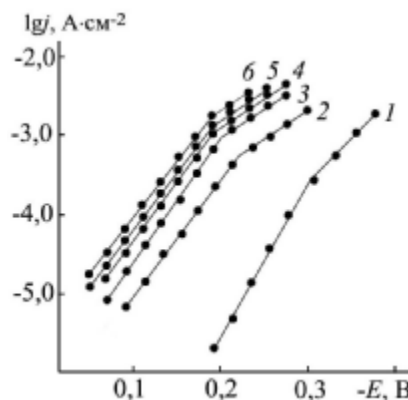


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода, измеренные в 1 М КОН при 20°C на подложке (1) из гидрофобизированной сажи, СИТ-1 (2); электрокатализаторы, полученные при 600°C — $\{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{СИТ-1}\}$ (3) и комплексы с различным соотношением $\text{Co}(\text{III})$ и $\text{Ni}(\text{II})$: $\{\text{Co}:\text{Ni}=1:2\}$ (4), $\{\text{Co}:\text{Ni}=1:1\}$ (5), $\{\text{Co}:\text{Ni}=2:1\}$ (6).

катализаторов по схожему механизму. Для электрокатализаторов, полученных на основе биметаллических диэтаноламиновых комплексов $\text{Co}(\text{III})$ и $\text{Ni}(\text{II})$, более активным является катализатор на основе биметаллического комплекса ($\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 2:1$), стационарная поляризационная кривая которого сдвинута в положительную сторону относительно углеродного носителя СИТ-1 на $0,08 \text{ В}$. Учитывая, что в состав такого комплекса входит кислород, а соотношение $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 2:1$, можно предположить, что образуется оксид металла, стехиометрически отвечающий никель-кобальтовой шпинели или нестехиометрическому смешанному оксиду. Каталитически активные центры в таком катализаторе образуются на поверхности углеродного носителя благодаря дефектным структурам, которые способствуют образованию катионных вакансий, повышению электрической проводимости. Это приводит в целом к улучшению электрохимических характеристик. Для стационарной поляризационной кривой катализатора

на основе биметаллического комплекса при соотношении $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 1:1$ наблюдается сдвиг кривой в положительную сторону на 0.07 В относительно СИТ-1, а при соотношении $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+} = 1:2$, соответственно, на 0.05. Таким образом, на основании проведенных электрохимических исследований можно сделать вывод, что оптимальное соотношение $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+}$ для получения активных катализаторов в реакции восстановления кислорода составляет 2:1.

С целью определения продуктов пиролиза никель-кобальтовой композиции на поверхности углеродного носителя проводили термический анализ образцов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также никель-кобальтовой композиции как с угольным носителем, так и без него.

Термический анализ исследуемых веществ выполняли на дериватографе системы Паулик-Эрдей Q-1500 D MOM Будапешт. Условия при измерении: навеска 650 мг, чувствительность гальванометра TG-500, фазовые превращения фиксировали в температурном интервале 16—800 °C в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10 °C/мин. Как эталонный образец использовался свежепрокаленный Al_2O_3 .

Из данных термического анализа следует, что у $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ термическое разложение начинается с отщепления кристаллизационной воды ($3\text{H}_2\text{O}$) до 170 °C, затем в температурном интервале 170—288 °C происходит дальнейшее отщепление воды и разложение нитрат-иона, конечным продуктом разложения нитрата кобальта является смешанный оксид Co_3O_4 .

Для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ разложение также начинается с отщепления кристаллизационной воды до 200 °C, а затем происходит разложение нитрат-иона в температурном интервале 200—250 °C и протекает через образование нитритов до оксидов NiO_x , где $x = 1—1.5$.

Термический анализ полученной нами Ni-Co-композиции показал ее термическую нестабильность. Уже при температуре 220—240 °C она полностью разлагается с большим экзотермическим эффектом. Однако после адсорбции этой композиции на углеродном носителе происходит ее стабилизация на поверхности и увеличивается термическая устойчивость.

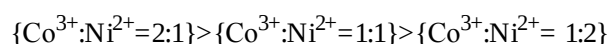
На основании проведенного термического анализа можно предположить, что в катализаторе образуются активные центры в виде оксидов металлов Co и Ni, диспергированные в активированном угле СИТ-1.

Электровосстановление кислорода на углерод-

ном носителе СИТ-1 с Ni-Co-оксидной композицией протекает также по механизму, характерному для катализаторов, полученных на основе биметаллических комплексов никеля (II) и кобальта (III), что позволяет сделать вывод об образовании каталитически активных центров в виде оксидов или шпинелей в результате пиролиза исследованных комплексов. Кинетические параметры электровосстановления кислорода на полученной композиции показывают, что оптимальная температура образования активных катализаторов оксидной Ni-Co композиции лежит в интервале 550—650 °C (рис. 2, кривая 4). Однако активность катализаторов, полученных из никель-кобальтовой композиции на углеродном носителе, меньше в отличие от катализаторов, полученных из биметаллических комплексов.

Сравнивая ранее полученные зависимости скорости электровосстановления кислорода на катализаторах, на основе биметаллических диэтанол-аминовых комплексов с Co^{3+} и Ni^{2+} в реакции восстановления кислорода и данными оксидной Ni-Co композиции (рис. 1, кривая 3, 4) можно сделать вывод, что применение комплексов для получения электрокатализаторов оказалось более эффективным, чем при использовании нитратов для получения оксидных композиций этих металлов в реакции восстановления кислорода.

Таким образом, в результате исследования установлено, что оптимальная температура пиролиза диэтанол-аминовых биметаллических комплексов никеля (II) и кобальта (III) в атмосфере аргона составляет 600 °C. На основании электрохимических измерений и результатов термического анализа предполагается, что активным центром электрокатализаторов восстановления кислорода являются шпинели или оксиды нестехиометрического состава, а соотношение $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+}$ для получения активных катализаторов в реакции восстановления кислорода составляет 2:1. Каталитическая активность в реакции восстановления кислорода электрокатализаторов на основе диэтанол-аминовых комплексов с различным соотношением кобальта и никеля можно расположить в ряду:



Полученные катализаторы могут быть использованы в металловоздушных ХИТ, электрохимических генераторах и сенсорах.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано електрокаталізатори відновлення молекулярного кисню на основі біметалічних діетаноламінових комплексів з різним вмістом ко-

бальту та нікелю $m(\text{Co}(\text{detm})\text{Hdetm})\cdot n(\text{NiCl}_2)$, де detm — $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2^{2-}$. Встановлено, що оптимальне співвідношення $\text{Co}^{3+}:\text{Ni}^{2+}$ в біметалічних комплексах для отримання активних каталізаторів складає 2:1. Отримані каталізатори можуть бути використані в металоповітряних ХДС, електрохімічних генераторах та сенсорах.

SUMMARY. Oxide electrocatalysts, based on bimetallic diethanolamine complexes with different cobalt and nickel content, $m(\text{Co}(\text{detm})\text{Hdetm})\cdot n(\text{NiCl}_2)$ (where detm — $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2^{2-}$), for the reduction of molecular oxygen have been synthesized. It has been found that the optimum ratio of Co^{3+} to Ni^{2+} in bimetallic complexes for the production of active catalysts is 2:1. The catalysts obtained can be used in air-metal electrochemical cells, electrochemical generators and sensors.

1. Soriaga M.P. // Chem. Rev. -1990. -**90**, № 5. -Р. 771—793.
2. Пирський Ю.К., Прокопчук А.Л. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 72—75.
3. Пирський Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г., Кублановський В.С. // Там же. -2003. -**69**, № 3. -С. 77—80.

4. Разина Н.Ф. // Окисные электроды в водных растворах. -Алма-Ата: Наука, 1982.
5. Проблемы электрокатализа / Под ред. В.С. Багоцкого. -М.: Наука, 1980.
6. Ефремов Б.Н., Тарасевич М.Р. // Электрокатализ и электрокаталитические процессы. Сб. науч. тр. -Киев: Наук. думка, 1986. -С. 44—71.
7. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2002. -№ 8. -Р. 2163—2169.
8. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -Р. 4253—4259.
9. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 12. -С. 1047—1053.
10. Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Русанов Э.Б. // Там же. -2001. -**67**, № 9. -С. 9—11.
11. Мазус М.Д., Коваленко А.Л., Поляков В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. -1986. -**31**, № 3. -С. 716—719.
12. Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 2. -С. 78—80.
13. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. // Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. -М.: Наука, 1982.
14. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев
Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 12.08.2005

УДК 541.64+541.13

Є.П. Ковальчук, Б.Б. Остапович, З.Л. Турик, Я.С. Ковалишин, М.В. Гончар

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПЛАТФОРМ ДЛЯ БІОСЕНСОРІВ

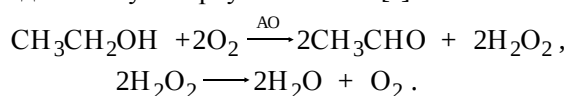
Досліджено вплив природи електропровідних полімерів, електрохімічно осаджених на поверхні платинового електрода, на їхню здатність адсорбувати на своїй поверхні ферменти глюкозооксидазу, алкогольоксидазу або біферментну систему алкогольоксидаза+пероксидаза (АО+ПО). Імобілізація ферментів на поверхні електродів, модифікованих електропровідними полімерами, дозволяє застосувати одержані ферментні електроди в ролі амперометричних біосенсорів.

Електропровідні органічні полімери (ЕПП) із системою спряжених π -зв'язків у макроланцюгу знайшли застосування у багатьох областях науки та техніки [1—3] і продовжують привертати до себе увагу дослідників, оскільки поєднують електричну провідність металів і неорганічних напівпровідників та можуть служити платформою для інкорпорації ферментів, що при використанні електрохімічних методів осадження дає можливість локалізувати біологічно активні молекули на електродах будь-якого розміру чи форми [4].

Сьогодні існує велика потреба у виготовленні електродів, які є сумісними із біологічними компонентами, що служить умовою забезпечення швидкого переносу електрона на поверхні. Провідні полімери розглядаються як перспективний матеріал для такого застосування, тому ключовою проблемою при використанні ЕПП для створення амперометричних біосенсорів є стабільна імобілізація макромолекулярних ферментів на провідній мікропористій поверхні із повним збереженням їхніх біологічних властивостей [5].

© Є.П. Ковальчук, Б.Б. Остапович, З.Л. Турик, Я.С. Ковалишин, М.В. Гончар, 2006

Дана робота присвячена дослідженню впливу природи ЕПП (поліанілін, політіофен, поліпірол, полікарбазол, полімета-амінофенол), електрохімічно осаджених на поверхні платиногового електроду, на їхню здатність іммобілізувати на своїй поверхні алкогольоксидазу або біферментну систему пероксидаза+алкогольоксидаза (АО+ПО) з метою застосування сконструйованих ферментних електродів у якості сенсорів, оскільки АО-електрод, із амперометричною детекцією пероксиду водню може служити алкогольчутливим елементом біосенсора, в якому струм, що генерується в результаті відновлення кисню, є пропорційним до вмісту спирту в аналіті [6]:



У залежності від режимів електролізу, складу реакційного середовища можливе одержання електрохімічно активних полімерних шарів різної товщини, мікропористості, ступеня допування, що впливатиме на їхню здатність до адсорбції фер-

ментів та переносу заряду при використанні модифікованих з допомогою ЕПП електродів в якості платформ для біосенсорів [7].

При вивченні особливостей електрохімічного синтезу плівок ЕПП на поверхні платиногового дискового електроду ($d=3$ мм) електроосадження полімерів проводили в потенціостатичному та потенціодинамічному режимах (електрод порівняння — Ag/AgCl), використовуючи розчини мономерів у воді або в ацетонітрилі із додаванням

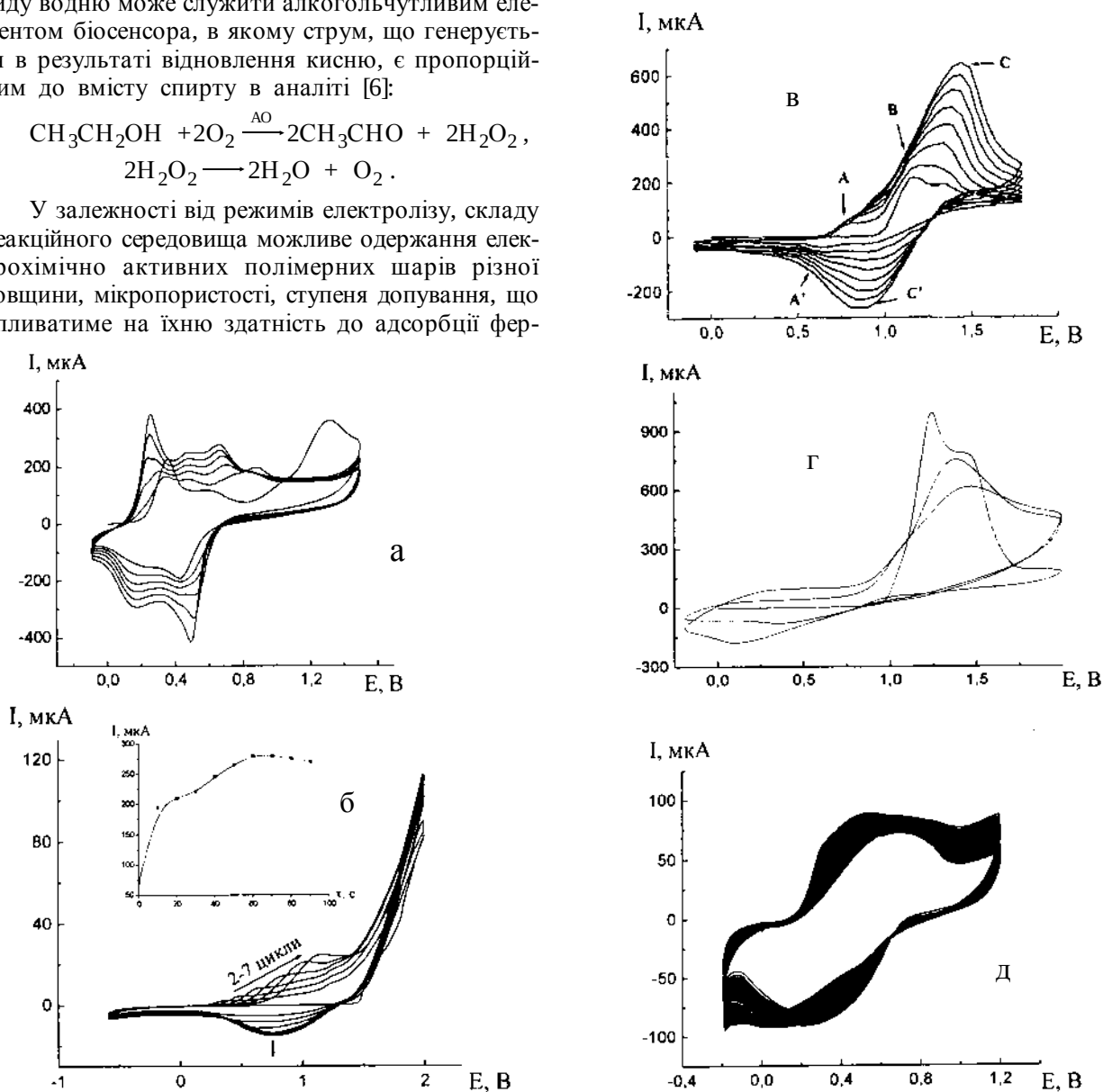


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми окиснення мономерів на платиновому електроді. Умови синтезу: C(аніліну) = 0.2 M; C(H₂SO₄) = 0.25 M; v = 20 мВ/с (а); C(тіофену) = 0.1 M; C(LiClO₄) = 1.0 M; v = 20 мВ/с (б); C(карбазолу) = 0.1 M; C(LiClO₄) = 1.0 M; v = 50 мВ/с (в); C(піролу) = 0.2 M; C(LiClO₄) = 1.0 M; v = 50 мВ/с (з); C(амінофенолу) = 0.5 M; C(H₂SO₄) = 0.5 M; v = 50 мВ/с (д).

Характеристики амперометричних біосенсорів на основі платинового електрода, модифікованого електропровідними полімерами

Модифікатор поверхні Pt-електрода	Імобілізовані ферменти	K_M , мкМ	$I_{\max}$, нА	Чутливість, нА/мкМ	Лінійна область, мМ
Поліанілін	АО	409.4 ± 328.2	33.02 ± 3.0	0.80	1000–3000
	АО+ПО	377.96 ± 11.4	410.74 ± 1.56	1.08	1000–5000
Політіюфен	АО+ПО	30.2 ± 2.5	889.1 ± 60.3	29.4	1000–5000
Полікарбазол	АО+ПО	33.74 ± 0.79	860.0 ± 0.28	26.0	1000–5000
	ГО	1980.1 ± 60.9	917.1 ± 8.26	0.46	1000–5000
Поліпірол	АО+ПО	344.8 ± 4.76	177.5 ± 0.25	0.51	1000–5000
	ГО	2874.8 ± 69.4	2313.4 ± 18.7	0.82	1000–10000
Полі-м-амінофенол	АО	292.82 ± 7.55	126.5 ± 0.29	0.43	1000–5000
	АО+ПО	1142.8 ± 37.165	1824 ± 126	1.59	1000–5000
	ГО	2245.9 ± 1265.8	888.9 ± 15.4	0.39	1000–5000
Безполімерний немодифікований електрод	АО	-23.7 ± 0.3	2094.4 ± 0.29	48.1	—
	АО+ПО	232.8 ± 2.7	314.45 ± 0.3	1.3	1000–4000
	ГО	3856.6 ± 182.6	2336.5 ± 24.7	0.6	1000–5000

H_2SO_4 і $LiClO_4$ відповідно для надання полімерам електропровідності.

Для синтезу поліаніліну в 0.25 М розчині H_2SO_4 нами був використаний потенціодинамічний метод із розгорткою потенціалу в інтервалі (–0.1 — +1.5) В [8] (рис. 1, а).

На першому циклі (рис. 1, а) видно чіткий максимум окиснення аніліну біля 1.2 В, якому відповідає утворення катіон-радикала, наступні хімічні перетворення останнього приводять до одержання поліаніліну і його осадження на поверхні електрода, що супроводжується одночасним окисненням до пернігралінової основи. Наступні сканування потенціалу супроводжуються прогресуючим окисненням–відновленням утвореного в першому циклі поліаніліну і його переходом від лейкомеральдину до перніграліну. Близькі до оборотних піки струмів при 0.26, 0.4, 0.8 В відповідають утворенню полярона, окисненню продуктів електрохімічної деструкції поліаніліну і утворенню біполярона відповідно [9].

Для створення амперометричного біосенсора в якості платформи використовували модифікований нанорозмірною поліаніліновою плівкою Pt-електрод, що забезпечувалось часом електролізу, достатнім для проходження 5–6 циклів розгортки потенціалу в інтервалі (–0.1 — +1.5) В (таблиця).

Для вивчення особливостей електрохімічного одержання полімерних плівок політіюфену проводились вольт-амперометричні дослідження синтезу даного полімеру на платиновому електроді

(рис. 1, б). Аналіз загального вигляду одержаних циклічних вольтамперограм електрохімічного синтезу плівок політіюфену із 0.1 М розчину тіюфену в ацетонітрилі в присутності 1 М перхлорату літію при розгортці потенціалу від –0.6 до +2.1 В і оцінка величини струмів окиснення і відновлення свідчать про доцільність синтезу політіюфену потенціостатичним методом, який проводили із 0.3 М розчину в ацетонітрилі на фоні $LiClO_4$ при потенціалі +1.6 В. Кінетична залежність $I=f(t)$ (вставка на рис. 1, б, потенціал +1.6 В) дає можливість розрахувати товщину плівки політіюфену, нанесеної на Pt-електрод (≈ 60 нм), а високі значення струмів електролізу (≈ 300 мкА) свідчать про електропровідність одержаної плівки.

Аналіз ЦВА, які відображають процеси, що відбуваються під час полімеризації карбазолу в ацетонітрилі (рис. 1, в) — окиснення мономеру при +(0.75—0.85) В, власне полімеризаційний процес при +(1.15—1.20) В, окиснення полімеру при +(1.30—1.50) В дозволяє обґрунтувати доцільність синтезу полікарбазольної плівки на Pt-електроді потенціостатичним методом при потенціалі +1.2 В.

Для модифікації поверхні Pt-електрода плівкою електропровідного поліпіролу застосовували потенціостатичний метод синтезу із ацетонітрильного розчину мономеру при потенціалі +1.1 В, змінюючи час експозиції (2—5 с), одержували полімерну плівку товщиною 40—100 нм. Оптимальні умови синтезу поліпіролу вибрані на основі аналізу ЦВА електрохімічної полімеризації

цього мономеру в ацетонітрилі (рис. 1, з), на яких процесам полімеризації піролу відповідає максимум при $+ (0.85—0.95)$ В, а одночасному протіканню полімеризації та окиснення — максимум при $+ (1.30—1.50)$ В та $+ (1.60—1.70)$ В.

Синтез поліамінофенольної плівки на платиновому електроді проводили потенціодинамічним методом із 0.1 М водного розчину в 0.5 М H_2SO_4 при розгортці потенціалу в межах $(-0.2—1.2)$ В (рис. 1, д).

На ЦВА, які характеризують електросинтез амінофенолу, проявляються два анодних максимуми, характер зміни яких є різним при повторних накладаннях розгортки потенціалу. В області потенціалів $E=0.6—0.9$ В спостерігаються необоротні максимуми струму, які, очевидно, відповідають окисненню вихідної речовини по гідроксильній групі фенолу. На відміну від необоротного електронного переносу при окисненні гідроксильної групи анодна реакція із участю аміногрупи носить необоротний характер, який спостерігається в діапазоні потенціалів $0—0.5$ В. Багатократне циклювання потенціалу в досліджуваному інтервалі приводить до росту як катодного, так і анодного максимумів струму, що може бути зв'язане з утворенням на поверхні електрода шару електроактивної речовини. Для нанесення ферментних систем використовували плівки полі-м-амінофенолу, одержаного 4–10-кратним циклюванням у діапазоні розгортки потенціалу $(-0.2—1.2)$ В.

На поверхню Pt-електрода, модифікованого одним із досліджуваних ЕПП, які одержували, використовуючи обговорені вище режими електрохімічної полімеризації, адсорбувалися із буферних водних розчинів протеїнові молекули фермента, іммобілізація яких на поверхні макромолекулярного шару ЕПП проводилась з допомогою парів глутарового альдегіду. Для запобігання швидкого змивання адсорбованих ферментних протеїнів на поверхню сформованого електрода накладалась пориста діалізна плівка, яка є проникною для молекул субстрата і низькомолекулярних продуктів реакції (виробництво Sigma-Aldrich.com, D9777, Lot2140628).

В роботі використовували алкогольоксидазу (АО) — фермент із *Hansenula polymorpha* з активністю 4 од./мг, пероксидазу хрому (ПО) з питомою активністю 90 од./мг та глюкозооксидазу (ГО) — фермент із *Penicillium Vitale* з активністю 85 од./мг, препарат виробництва КНПО Діагностикум (Львів), глюкозу, етанол і 50 %-й водний розчин глутарового альдегіду (Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l, Франція).

В ролі робочого фосфатного буферу використовували $(KH_2PO_4-Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O)$ із рН 7.4. Дослідження проводили в електрохімічній комірці з постійним перемішуванням реакційної суміші з допомогою потенціостата ПІ-50 із використанням трьохелектродної системи вимірювань: робочий електрод (платиновий дисковий, $D=3$ мм), хлорсрібний електрод порівняння і допоміжний Pt-електрод. На поверхню синтезованих електропровідних нанорозмірних плівок (поліаніліну, поліпіролу, політіюфену, полікарбазолу, поліамінофенолу) нами іммобілізовано алкогольоксидазу, глюкозооксидазу або біферментну систему (алкогольоксидаза + пероксидаза) і проведено порівняння електрохімічних та аналітичних характеристик ферментних електродів на платформах вказаних електропровідних полімерів з аналогічними параметрами для немодифікованого ЕПП платинового електрода.

На рис. 2 зображені циклічні вольтамперограми ферментних електродів у чистому буферному розчині та при додаванні до нього субстрату, з яких видно, що для поліпірольного біферментного (АО+ПО) електрода, наприклад, при додаванні в комірку етанолу спостерігається пік з максимумом при $\sim +0.5$ В, який може бути наслідком анодного окиснення H_2O_2 . Аналогічне збільшення анодного струму окиснення має місце при додаванні етанолу та глюкози до сконструйованих на платформі ЕПП до алкогольоксидазних та глюкозооксидазних електродів відповідно, що свідчить про можливість використання їх для ам-

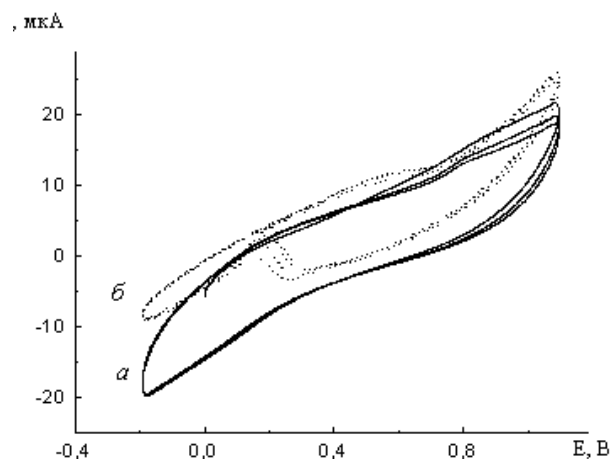


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми біоелектрокаталітичного окиснення етанолу на ферментних електродах, модифікованих ЕПП: поліпірол + (АО+ПО), 50 мМ фосфатний буфер, рН 7.4 (а); поліпірол + (АО+ПО), 100 мМ етанол, 50 мМ фосфатний буфер, рН 7.4 (б).

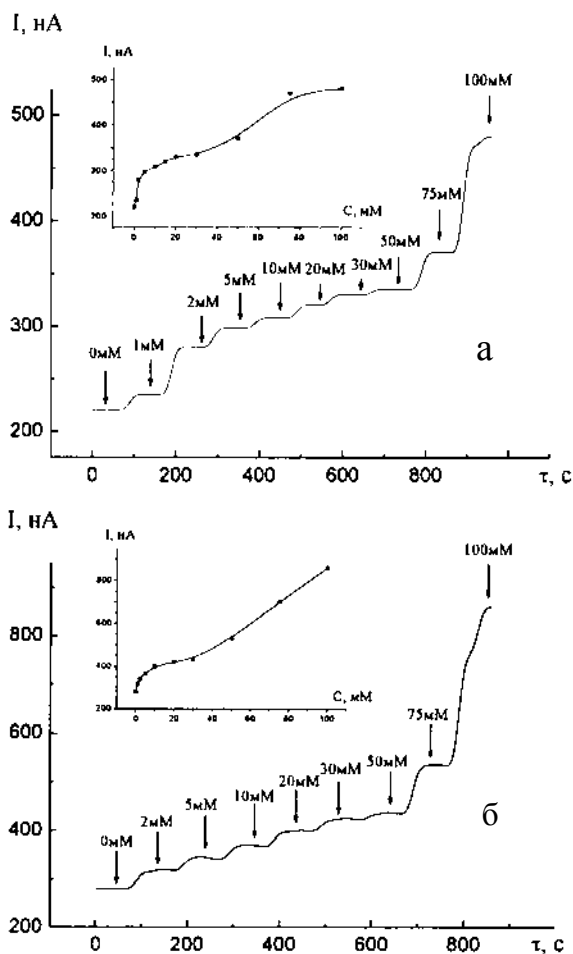


Рис. 3. Амперометричні відклики електрохімічної ячейки на додані кількості етанолу. Pt-електрод, модифікований поліаніліном в присутності алкогольоксидази (а) та біферментної системи (алкогольоксидаза+пероксидаза) (б). Вимірювання проводились в 50 мМ фосфатному буферному розчині (рН 7.4) при потенціалі +0.5 В. Графік на вставці: калібрувальна крива для визначення етанолу.

перометричної детекції сигналу при збільшенні концентрації субстрату. Виготовлені АО-ферментні електроди були протестовані на вміст етанолу в аналіті в інтервалі концентрацій 0.2—100 мМ при рН 7.4. На рис. 3 зображені криві залежності струму відклику електрохімічної ячейки від концентрації етанолу у фосфатному буфері при потенціалі +0,5В та величин струму відклику від часу експозиції при додаванні фіксованих кількостей етанолу.

Аналогічні дослідження були проведені для платинового електрода, модифікованого досліджуваними ЕПП у присутності глюкозооксидази (GOx) при реєстрації амперометричних відкликів на

глюкозу, а також для платинового електрода із ферментною системою, нанесеною безпосередньо на поверхню металу.

Сумарний вигляд калібрувальних кривих амперометричного відклику ферментних електродів на етанол та глюкозу приведено на рис. 4.

На основі експериментальних даних (рис. 4) були розраховані величини констант Міхаеліса (K_M) для дослідження ферментно-каталітичних реакцій, які протікають між субстратом та ферментом на поверхні електрода (таблиця).

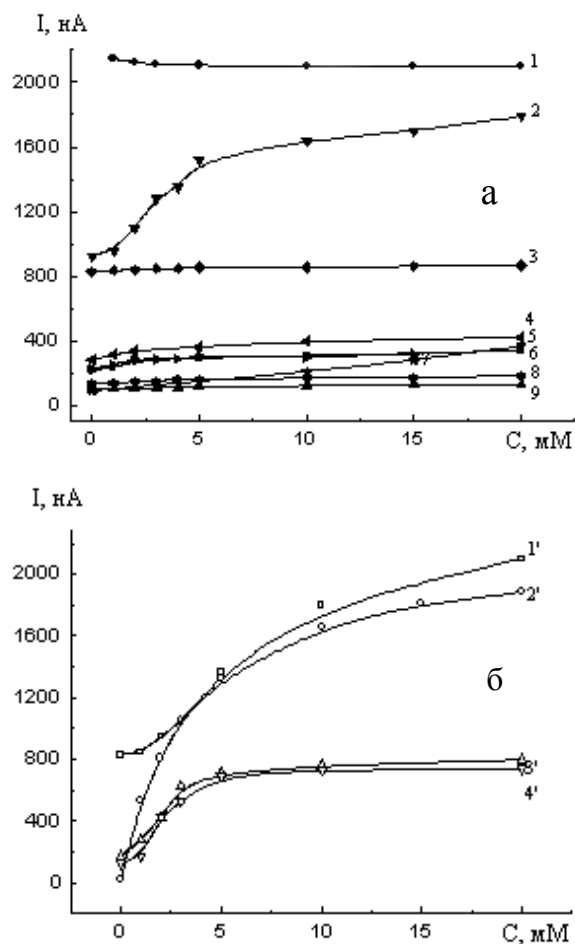


Рис. 4. Калібрувальні криві амперометричного відклику на етанол (а) і глюкозу (б), виміряного при +0.5 В відносно електрода порівняння Ag/AgCl при рН 7.4 для платинового електрода, модифікованого електропровідними полімерами з адсорбованими на їхній поверхні ферментами. Будова поверхневого шару на Pt-електроді: 1 — без полімеру (АО); 2 — поліамінофенол (АО+ПО); 3 — полікарбазол (АО+ПО); 4 — поліанілін (АО+ПО); 5 — поліанілін (АО); 6 — без полімеру (АО+ПО); 7 — поліпірол (АО+ПО); 8 — поліамінофенол (АО) (а); 1' — поліпірол (ГО); 2' — без полімеру (ГО); 3' — полікарбазол (ГО); 4' — поліамінофенол (ГО) (б).

Порівнюючи електрохімічні та аналітичні характеристики електродів на основі електропровідних полімерів, можна відмітити, що при адсорбції самої алкогольоксидази на поверхні платини, сенсор практично не реагує на додавання етанолу, хоча загальний фоновий струм у цьому випадку є високим, що може бути обумовлено процесами електрохімічного окиснення функціональних груп макромолекулярного ланцюга білка, які каталізуються платиною поверхню у випадку прямого нанесення фермента на неї.

Відомо, що у білковому середовищі, яке вважається діелектриком, перенос електрона із донора на акцептор носить переважно "тунельний" характер [10]. Надлишковий електрон, здійснивши "тунельний" перехід від "збудженого" активного центру фермента до "кінцевого" атомного угруповання білка, попадає на границю розділу фаз платина—білок, тобто на електронні орбіталі металу, який є матеріалом електрода. У випадку немодифікованого електрода швидкість передачі електрона залежить як від тунельних факторів, так і від взаємного розміщення рівнів енергії атомів макромолекули білка і деталей розподілу електронної густини в молекулах-переносчиках.

Наявність ароматичних амінокислотних залишків у макромолекулі фермента або наявність системи спряжених зв'язків і неподілених електронних пар на атомах азоту, які утворюють рухливу систему π -електронів, забезпечує достатню кількість π -мостиків, які утворюють у структурі білка подібність "доріжки", вздовж якої тунелювання електрона іде ефективніше, аніж по інших шляхах, чим можна пояснити зміну провідності фонового струму залежно від природи фермента. Важливу роль в організації процесів електронного транспорту в молекулах білків (ферментів) відіграють також електронно-конформаційні взаємодії, які обумовлені відносним зміщенням білкових груп з амплітудами, що перевищують амплітуди валентних коливань атомів ($>1 \text{ \AA}$) (обмежена дифузія). Спонтанний тепловий рух білкових груп по конформаційних ступенях свободи сприяє виходу системи в реакційно-здатну конфігурацію, яка при адсорбції фермента на макромолекулярній поверхні ЕПП буде також залежати від розподілу заряджених центрів у ланцюгах полімерних матриць, що модифікують поверхню платинового електрода, а розподіл визначається хімічною природою елементарної ланки ЕПП, способом допування і видом допуючого агенту, умовами електрохімічного синтезу плівки ЕПП. Основною моделлю переносу заряду в полімерах на

сьогодні признана поляронна теорія провідності, згідно з якою при окисненні полімеру спочатку відбувається утворення поляронів, а при збільшенні окисленості можливе утворення біполяронів, кожний з яких локалізується протягом кількох мономерних ланок [2, 3]. Після акту переносу електрона з'являються нові заряджені центри і змінюється баланс електростатичних сил у молекулі білка. Це приводить до зміни рівноважних положень молекулярних груп, тобто до певної зміни просторової форми білка або до конформаційного переходу. В новій конформації мікроточечення окремих груп може істотно змінитися і, як наслідок, зміниться їхня реакційна здатність. Тим самим створюються передумови для регулювання в ланцюжку послідовних реакцій.

Чутливість немодифікованого полімером платинового електрода до етанолу підвищується при адсорбції на його поверхні біферментної системи АО+ПО. Очевидно, в присутності ПО покращується передача електрона до поверхні електрода. Зростання струмів миттєвих відкликів для ферментного електрода АО+ПО (рис. 4, крива 4), модифікованого поліаніліном, порівняно із АО-електродом (крива 5) теж може бути пов'язано із покращенням транспорту електрона із зони біохімічної реакції (активний центр фермента) до поверхні поліанілінової плівки внаслідок кращої здатності пероксидази до передачі електрона, оскільки приблизно 50 % її активних центрів розміщені на поверхні макромолекул фермента. На відміну від пероксидази, у якої гем-вмісний редокс-центр виявляється доступним для електронного переносу, алкогольоксидаза містить два редокс-центри, тому електронний перенос відбувається направлено від периферійного центру до внутрішнього компонента реакції [11]. Особливо яскраво ефект покращення передачі електрона у присутності пероксидази проявляється для Pt-електрода, модифікованого поліамінофенольною плівкою (рис. 4, а, крива 2), очевидно, це обумовлено зростанням функціональності модифікуючої плівки полімеру і здатності до окисно-відновних взаємодій із пероксидазою. Приведені результати дослідження, а також порівняння параметрів одержаних сенсорів, числові значення яких подано у таблиці, свідчать про вплив природи модифікуючого полімера на швидкість досліджуваних ферментно-каталітичних реакцій, розраховані величини констант Міхаеліса–Ментен (K_M) змінюються в межах від 11.64 ± 2.9 до $4391.2 \pm 169.6 \text{ мМ}$ при адсорбції на поверхні електропровідного полімеру самої алкогольоксидази та в межах від 33.74 ± 0.79 до

1142.8 ± 37.16 мМ — у випадку адсорбованої суміші ферментів (алкогольоксидаза + пероксидаза). Тип і природа фермента, адсорбованого на поверхні макромолекулярної плівки, яка модифікує Pt-електрод, теж впливає на величину струмів відклику амперометричної комірки і на характер взаємодії протеїн—електропровідний полімер: $I_{\max}$ для поліамінофенольного електрода зростає при переході від алкогольоксидази (≈ 100 нА) до глюкозооксидази (120—600 нА) і до біферментної системи АО+ПО (900—1700 нА). Глюкозооксидаза, яка в водному розчині несе негативний заряд, може при накладанні електричного потенціалу допуватись у макромолекулярний ланцюг електропровідного полімеру [12]. Покращення операційної стабільності глюкозооксидазного електрода після циклювання (рис. 5, 6), очевидно, теж зв'язано з додатковою інкорпорацією фермента в полікарбазольну та в поліамінофенольну плівки [13]. Операційна стабільність алкогольоксидазного та (АО+ПО)-електрода, визначена через 2 год, навпаки, дещо зменшується порівняно із первинним відкликом (12 та ≈ 30 % відповідно), що може обумовлюватись складними йонообмінними, електростатичними та окисно-відновними взаємодіями в системі електропровідний полімер—функціональні групи макромолекул фермента, оскільки, згідно із літературними даними, електрохімічні властивості поліаніліну, наприклад, не залежать від наявності H_2O_2 , який є основним електроактивним продуктом даної ферментативної реакції [12].

При адсорбції АО та АО+ПО на немодифікованому платиновому електроді його чутливість до зміни концентрації субстрату спостерігається тільки для біферментної системи, максимальна величина струму відклику якої знаходиться в межах 170—1820 нА і зростає в ряду модифікуючих плівок: поліпірол > поліанілін > чистий Pt-електрод < полікарбазол < поліамінофенол (рис. 4, а).

Отже, при глобулярній структурі ЕПП внаслідок розвинутої площі поверхні контакту фермент—полімер можуть бути покращені механізми транспорту електронів між ферментами і електродом, що впливатиме на активність іммобілізованих молекул. Змінюючи природу електропровідного полімеру, з допомогою якого модифіковано поверхню електрода чи товщину полімерного шару, яку можна регулювати кількістю сканувань електродного потенціалу в заданих межах в потенціодинамічному режимі чи кількістю пропущеної електрики через систему в

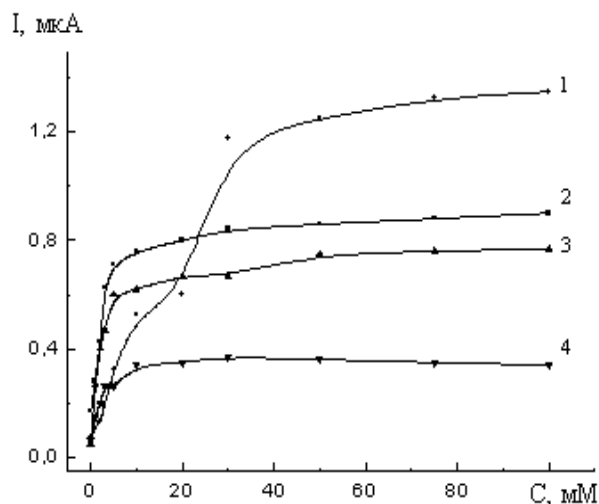


Рис. 5. Визначення операційної стабільності ферментного електрода ГО: 1 — відклик через 1 добу; 2 — первинний відклик; 3 — відклик через 3 доби; 4 — через 6 діб. Pt-електрод, модифікований полікарбазолом. $E = +0.5$ В.

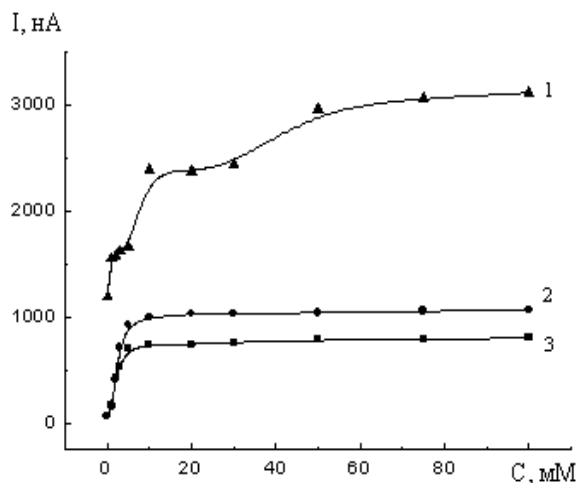


Рис. 6. Оцінка операційної стабільності ферментного електрода ГО: 1 — відклик через 3 доби; 2 — через 2 год; 3 — початковий відклик. Pt-електрод, модифікований поліамінофенолом. $E = +0.5$ В.

гальваностатичному режимі електролізу, можна впливати на характеристики амперометричних алкогольоксидазних біосенсорів, працездатність яких забезпечується перш за все сумісністю синтезованих ЕПП із даними ферментами, що свідчить про перспективність досліджень їх одночасного електроосадження на струмопровідних поверхнях.

Досліджені ферментні електроди, для яких іммобілізація біологічно активних компонентів

у матрицю ЕПП проводилась шляхом адсорбційної інкорпорації, характеризуються пропорційним зростанням струмового відклику ензимного електрода до кількості субстрату в аналіті, що може бути використано з діагностичною метою в медицині, для аналізу харчових продуктів та в екології.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние природы электропроводных полимеров, электрохимически осажденных на поверхности платинового электрода, на их способность адсорбировать на своей поверхности ферменты глюкозооксидазы, алкогольоксидазы или биферментную систему алкогольоксидаза + пероксидаза (АО+ПО). Имобилизация ферментов на поверхности электродов, модифицированных электропроводными полимерами, позволяет применять полученные ферментные электроды в качестве амперометрических биосенсоров.

SUMMARY. The influence of nature of electroconductive polymers on their ability to adsorb on it's surfaces ferments: glucose oxidase; alcohol oxidase; alcohol oxidase + peroxidase biferment system were studied. Polymers were electrochemically precipitated on platinum electrode surface. The ferments immobilization on surface of electrodes, modified by the electroconductive polymer

allows to use the prepared ferment electrodes as the amperometric biosensors.

1. Alan J. Heeger // *Current Appl. Physics.* -2000. -№ 1. -P. 247—267.
2. Alan G. MacDiarmid. // *Ibid.* -2001. -№ 1. -P. 269—279.
3. Saraswathi R., Gerard M., Malhotra B.D. // *J. Appl. Polym. Sci.* -1999. -74. -P. 145—150.
4. Manju Gerard, Asha Chaubey, Malhotra B.D. // *ELSEVIER. Biosensors and Bioelectronics.* -2002. -17. -P. 345—359.
5. Шеллер Ф., Киришайн Д., Шуберт Ф. и др. Ферменты в электрохимических биосенсорах. *Электрохимия.* -1993. -29, № 12. -С. 1522—1527.
6. Gonchar M., Maidan M., Korpan Ya. et al. // *ELSEVIER.* -2002. -2. -P. 307—314.
7. Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Жутаева Г.В. // *Электрохимия.* -1993. -23, № 12. -С. 1554—1561.
8. Koval'chuk E.P., Whittingham S., Skolozdra O.M. et al. // *Mater. Chem. Phys.* -2001. -69. -P. 154—162.
9. Genies E. M., Lapkowski M. // *J. Electroanal. Chem.* -1987. -236. -P. 189—197.
10. Шайтан К.В. // *Соросовский образовательный журн.* -1999. -№ 3. -С. 55—62.
11. Cass A.E.G., Davis G., Francis G.D. et al. // *Anal. Chem.* -1984. -56. -P. 667—671.
12. Shaolin Mu., Huaiguo Xue. // *Sensors and actuators.* -1996. -B31. -P. 155—160.
13. Bartlett P.N., Caruana D.J. // *Analyst.* -1992. -117. -P. 1287—1292.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 16.06.2005

УДК 547.854.83 + 547.856.1

А.И. Васькевич, В.И. Станинец

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АЛЛИЛТИОПИРИМИДИН-4(3H)-ОНОВ
С АРИЛСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДАМИ**

Изучена реакция замещенных 2-аллилтиопиримидин-4(3H)-онов с арилсульфенилхлоридами. Найдена зависимость влияния добавок перхлората лития и полярности растворителя на соотношение продуктов реакции. Показано, что с ростом ионной силы среды увеличиваются выходы продуктов циклообразования, а в малополярных растворителях преимущественно происходит присоединение ArSCl по кратной $\text{C}=\text{C}$ связи.

Реакции сульфенилхлоридов с ненасыщенными системами — один из наиболее удобных способов функционализации соединений, позволяющих в зависимости от условий получать широкий спектр различных веществ.

Сульфенилхлориды относят к слабым электрофилам, поэтому их реакции с кратной $\text{C}=\text{C}$ связью обычно приводят к продуктам присоединения RSCl , в то время как присоединение сильных электрофилов часто сопровождается перегруппировками, участием внешнего нуклеофила, миграциями заместителей и т.п. [1].

В средах умеренной полярности электрофильное присоединение RSCl протекает через образование интермедиатов малополярных ионных пар или сульфурана. Увеличение ионизирующей способности растворителя способствует увеличению эффективной электрофильности RSCl , что в свою очередь приводит к увеличению полярности интермедиата (образуется разделенная ионная пара или эписульфониевый ион) [2]. Еще одна возможность достичь этого — использование перхлората лития, действие которого основано на так называемом "солевом эффекте" [1—4]. Именно промежуточное образование разделенной ионной пары или эписульфониевого иона приводит к реализации неаддитивного направления реакции — перегруппировкам, циклизациям, участию внешнего нуклеофила [5].

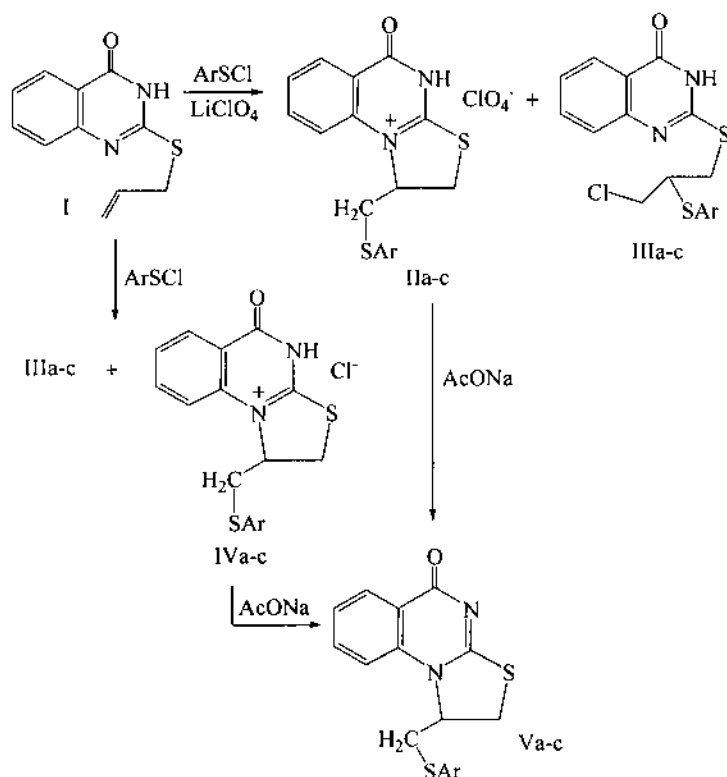
Ранее нами сообщалось, что взаимодействие 2-аллилтиопиримидин-4(3H)-онов с $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SCl}$ ведет к образованию продуктов присоединения, в то время как при использовании в качестве электрофила бензтиазолилсульфенилхлорида происходила циклизация [6]. Такое различие в региоселективности заставило нас внимательнее

рассмотреть влияние природы RSCl и условий проведения реакции на соотношение продуктов. Используя те же субстраты — производные 2-аллилмеркаптопиримидин-4(3H)-онов мы расширили круг арилсульфенилхлоридов (*para*-нитрофенилсульфенилхлорид, фенилсульфенилхлорид, *para*-толилсульфенилхлорид), варьировали растворители (нитрометан, хлороформ, уксусная кислота), а также изучали влияние добавок перхлората лития.

Так, взаимодействием соединения I с ArSCl в нитрометане с добавлением эквимолярного количества LiClO_4 получены вещества II а–с и незначительное количество продуктов присоединения против правила Марковникова III а–с (схема 1, табл. 1). При проведении реакции в нитрометане в отсутствие перхлората лития отмечалось снижение на треть выходов циклических солей IV а–с, а при проведении реакции в хлороформе получены в основном продукты присоединения III а–с.

Из этих данных можно сделать вывод, что, как и предполагалось, увеличение полярности растворителя, а также добавление в среду соли хлорной кислоты, способствует большему участию внутреннего нуклеофила на завершающей стадии реакции и увеличивают выходы циклических продуктов.

Соотношение продуктов реакции установлено при помощи ЯМР ^1H спектроскопии по соответствующим реперным химическим сдвигам. Для соединений II а и IV а выбран метиновый протон тиазолинового ядра, химический сдвиг которого находился в области 5.71—5.87 м.д. Аналогично для II б, IV б — при 5.49—5.70 м.д., а для II с и IV с — в области 5.42—5.68 м.д. Для соединения III а соотношение определялось по химическим сдвигам группировки $\text{CH}(\text{SAr})$ при 4.39—



Ar = 4-NO₂-C₆H₄ (a), C₆H₅ (b), 4-CH₃-C₆H₄ (c).

Схема 1.

4.45 м.д., аналогично для III с — в области 3.83—3.87 м.д., а для III b — по химическому сдвигу метиленовой группы при 3.56—3.73 м.д.

Дальнейшая обработка солей II а-с и IV а-с в ДМСО водным раствором ацетата натрия приводит к образованию ангулярных соединений V а-с.

Аналогичные результаты получены при

проведении реакции соединения VI с ArSCl в хлороформе, нитрометане, нитрометане в присутствии эквимолярного количества LiClO₄ (схема 2, табл. 1). Кроме того, для соединения VI проводились реакции в уксусной кислоте и уксусной кислоте с эквимолярным количеством LiClO₄. Полученные результаты сопоставимы с результатами использования в качестве растворителя нитрометана.

Соотношение продуктов реакции установлено при помощи ЯМР ¹H спектроскопии по соответствующим реперным химическим сдвигам. Так, для соединений VII а и IX а выбран метиновый протон тиазолинового ядра, химический сдвиг которого находился в области 5.23—5.39 м.д. Аналогично для VII b, IX b — при 5.04—5.23 м.д., а для VII с и IX с — в области 5.04—5.21 м.д. Для соединений VIII а соотношение определялось по химическим сдвигам группировки CH(SAr) при 4.32—4.36 м.д., аналогично для VIII с — в области 3.80—3.83 м.д., а для VIII b — по химическому сдвигу метиленовой группы при 3.43—3.65 м.д. (табл. 2,3).

Для получения соединений X а-с раствор солей VII а-с и IX а-с в ДМСО обрабатывался водным раствором ацетата натрия.

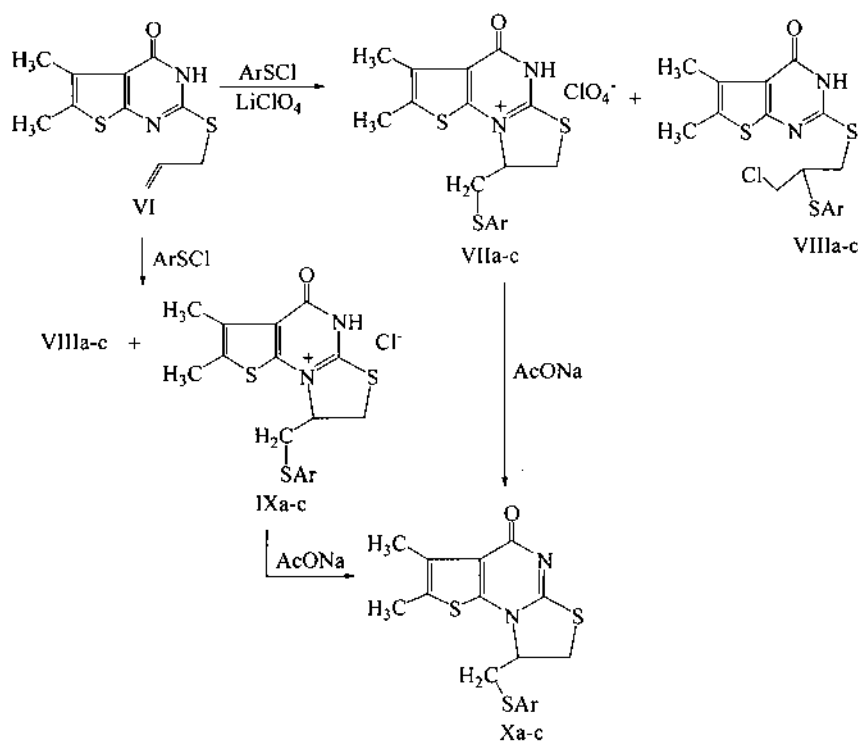
Взаимодействием аллилтиопиримидина XI с арилсульфенилхлоридами в присутствии перхлората лития в нитрометане получены соли циклических соединений XII а-с и XIII а-с в соотношении 4:3 соответственно (схема 3). В спектрах ЯМР ¹H прореагировавшей реакционной смеси

Т а б л и ц а 1

Соотношение продуктов взаимодействия соединений I, VI с ArSCl *

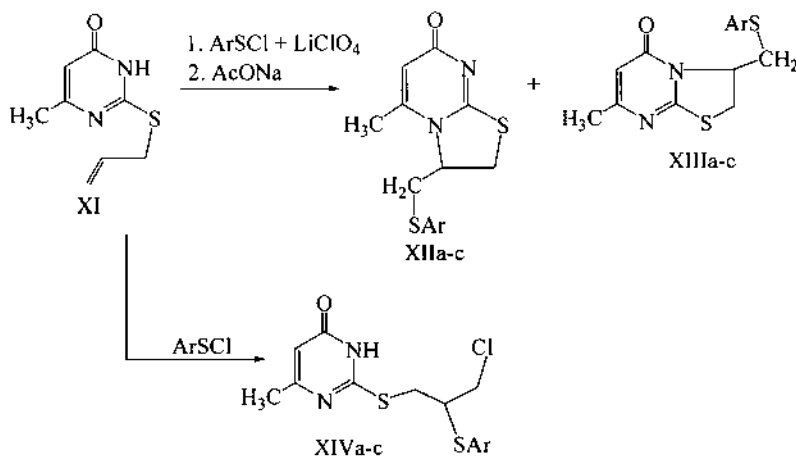
Условия проведения реакции	ArSCl		
	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SCl	C ₆ H ₅ -SCl	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SCl
CH ₃ NO ₂ (LiClO ₄)	II а : III а = 7:3	II б : III б = 20:1	II с : III с = 9:1
CH ₃ NO ₂	III а : IV а = 3:2	III б : IV б = 3:7	III с : IV с = 3:7
CHCl ₃	III а : IV а = 30:1	III б : IV б = 15:1	III с : IV с = 30:1
CH ₃ NO ₂ (LiClO ₄)	VII а : VIII а = 3:1	VII б : VIII б = 20:1	VII с : VIII с = 7:1
CH ₃ NO ₂	VIII а : IX а = 3:2	VIII б : IX б = 2:3	VIII с : IX с = 4:7
CHCl ₃	VIII а : IX а = 45:1	VIII б : IX б = 15:1	VIII с : IX с = 45:1
CH ₃ COOH	VIII а : IX а = 7:3	VIII б : IX б = 2:3	VIII с : IX с = 3 : 7
CH ₃ COOH (LiClO ₄)	VII а : VIII а = 3:1	VII б : VIII б = 30:1	VII с : VIII с = 45:1

* Устанавливалось с помощью ЯМР ¹H спектроскопии.



Ar = 4-NO₂-C₆H₄ (a), C₆H₅ (b), 4-CH₃-C₆H₄ (c).

Схема 2.



Ar = 4-NO₂-C₆H₄ (a), C₆H₅ (b), 4-CH₃-C₆H₄ (c).

Схема 3.

были зафиксированы незначительные количества продуктов присоединения XIV а-с (химический сдвиг реперного метинового протона наблюдался при 4.35 м.д. для XIV а, 3.72—3.77 м.д. для XIV с, а для XIV б химический сдвиг реперной метиленовой группы был при 3.44—3.63 м.д.). Замыкание кольца на атомы N¹ или N³ пиримидина XI

можно объяснить стерическими затруднениями, которые оказывает метильная группа в положении 6 пиримидинового ядра. Иного характера результаты получены при проведении реакции в хлороформе, где в реакционной смеси идентифицированы в основном продукты присоединения XIV а-с и с выходом 2—7 % — продукты циклизации.

Соотношение солей соединений XII а-с и XIII а-с установлено по химическому сдвигу метинового протона тиазолинового ядра. Так, для солей соединения XII а химический сдвиг был зафиксирован при 5.26—5.36 м.д., для XII б — в области 5.21, для XII с — при 5.15 м.д. Немного отличаются реперные химические сдвиги соответствующих им изомерных соединений: 5.14 м.д. для XIII а, 5.05 м.д. для XIII б и 5.01 м.д. для XIII с.

В ИК-спектрах соединений II а-с и VII а-с наблюдаются валентные колебания карбонильной группы пиримидинового ядра в области 1745—1730 см⁻¹, а также колебания группы ClO₄⁻ в области 1140—1055 см⁻¹. Для соответствующих оснований V а-с и X а-с колебания C=O группы наблюдались при 1660—1640 см⁻¹. Для соединений III а-с и VIII а-с колебания карбонильной группы отмечались при 1695—1670 см⁻¹. Существенно отличались также колебания карбонильной группы для соединений XII а-с и XIII а-с. Так, для XII а-с ν(C=O) они наблюдались при 1655—1650 см⁻¹, а для XIII а-с — при 1685—1680 см⁻¹ (табл. 3). Различие полос погло-

щения карбонильной группы обусловлено разной степенью сопряжения группы C=O с пиримидиновым ядром.

ИК-спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H растворов веществ в ДМСО-*d*₆ получены на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) с внутренним стандар-

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений II, III, V, VII, VIII, X, XII—XIV

Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °C	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
			C	H	Cl	N		C	H	Cl	N
II a	59 ^a	256–258 ¹	43.19	2.83	7.43	8.79	$C_{17}H_{14}ClN_3O_7S_2$	43.27	2.99	7.51	8.90
II b	65 ^a	250–252 ¹	47.71	3.52	8.16	6.42	$C_{17}H_{15}ClN_2O_5S_2$	47.83	3.54	8.30	6.56
II c	84 ^a	217–219 ¹	48.89	3.77	7.93	6.27	$C_{18}H_{17}ClN_2O_5S_2$	49.03	3.89	8.04	6.39
III b	83 ^c	165–166 ²	56.21	4.05	9.83	7.65	$C_{17}H_{15}ClN_2O_5S_2$	56.27	4.17	9.77	7.72
III c	58 ^c	166–167 ²	57.26	4.49	9.37	7.36	$C_{18}H_{17}ClN_2O_5S_2$	57.36	4.55	9.41	7.43
V a	69	209–211 ¹	54.85	3.47	—	11.18	$C_{17}H_{13}N_3O_3S_2$	54.97	3.53	—	11.31
V b	77	169–171 ³	62.48	4.31	—	8.53	$C_{17}H_{14}N_2O_5S_2$	62.55	4.32	—	8.58
V c	86	140–142 ¹	63.44	4.63	—	8.17	$C_{18}H_{16}N_2O_5S_2$	63.50	4.74	—	8.23
VII a	61 ^a , 56 ^c	209–211 ¹	40.31	3.13	6.95	8.16	$C_{17}H_{16}ClN_3O_7S_3$	40.35	3.19	7.01	8.30
VII b	74 ^a , 78 ^c	247–249 ¹	44.16	3.68	7.52	6.04	$C_{17}H_{17}ClN_2O_5S_3$	44.29	3.72	7.69	6.08
VII c	76 ^a , 82 ^c	262–265 ¹	45.39	3.95	7.31	5.78	$C_{18}H_{19}ClN_2O_5S_3$	45.51	4.03	7.46	5.90
VIII b	78 ^c	170–172 ²	51.38	4.23	8.79	7.03	$C_{17}H_{17}ClN_2O_5S_3$	51.44	4.32	8.93	7.06
VIII c	76 ^c	170–171 ¹	52.54	4.63	8.53	6.77	$C_{18}H_{19}ClN_2O_5S_3$	52.60	4.66	8.63	6.82
X a	71	213–215 ¹	50.18	3.71	—	10.25	$C_{17}H_{15}N_3O_3S_3$	50.35	3.73	—	10.36
X b	83	161–162 ³	56.57	4.36	—	7.71	$C_{17}H_{16}N_2O_5S_3$	56.64	4.47	—	7.77
X c	82	161–163 ³	57.63	4.75	—	7.43	$C_{18}H_{18}N_2O_5S_3$	57.72	4.84	—	7.48
XII a	34	216–217 ¹	50.01	3.83	—	12.39	$C_{14}H_{13}N_3O_3S_3$	50.14	3.91	—	12.53
XII b	33	178–180 ³	57.82	4.78	—	9.57	$C_{14}H_{14}N_2O_5S_2$	57.90	4.86	—	9.65
XII c	36	162–164 ³	58.97	5.29	—	9.14	$C_{15}H_{16}N_2O_5S_2$	59.18	5.30	—	9.20
XIII a	21	175–176 ¹	50.03	3.85	—	12.47	$C_{14}H_{13}N_3O_3S_3$	50.14	3.91	—	12.53
XIII b	26	99–101 ³	57.78	4.77	—	9.64	$C_{14}H_{14}N_2O_5S_2$	57.90	4.86	—	9.65
XIII c	27	90 ³	59.06	5.26	—	9.19	$C_{15}H_{16}N_2O_5S_2$	59.18	5.30	—	9.20
XIV b	59	132–133	51.26	4.53	10.73	8.43	$C_{14}H_{15}ClN_2O_5S_2$	51.44	4.63	10.85	8.57
XIV c	63	148–149 ¹	52.74	5.07	10.36	8.18	$C_{15}H_{17}ClN_2O_5S_2$	52.85	5.03	10.40	8.22

¹ Соединение кристаллизовано из метанола; ² из ацетона; ³ из этилацетата; ^a соединение получено по методике А; ^c по методике С; ^e по методике Е.

Данные ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии соединений II, III, V, VII, VIII, X, XII—XIV

Соединение	ЯМР ^1H , δ м.д., J , Гц	ν , см^{-1}
II a	3.61–3.94 м (3H, $\text{CH}_2 + \text{CH}$); 4.03–4.09 м (1H, CH); 5.83–5.90 м (1H, CH); 7.47 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 9.3); 7.55 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.1); 7.69 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.4); 7.89–7.98 м (4H, $4\text{CH}_{\text{аром}}$)	1730 (C=O), 1130 (ClO_4^-), 1060 (ClO_4^-)
II b	3.38–3.77 м (3H, $\text{CH}_2 + \text{CH}$); 4.03–4.09 м (1H, CH); 5.70 м (1H, CH); 7.19–7.34 м (5H, $5\text{CH}_{\text{аром}}$); 7.43 д (1H, $1\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.4); 7.54 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.8); 7.84 т (1H, $1\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.1); 8.00 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.5)	1745 (C=O), 1130 (ClO_4^-), 1055 (ClO_4^-)
II c	2.23 c (3H, CH_3); 3.30–3.75 м (3H, $\text{CH}_2 + \text{CH}$); 4.01–4.08 м (1H, CH); 5.65 м (1H, CH); 6.95 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.1); 7.19 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.1); 7.37 д (1H, $1\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.4); 7.54 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.8) 7.82 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.4); 7.99 д (1H, $1\text{CH}_{\text{аром}}$, J 9.3)	173 (C=O), 1110 (ClO_4^-), 1080 (ClO_4^-)
III b	3.55–3.73 м (2H, CH_2); 3.92–4.08 м (3H, CH + CH_2); 7.32–7.60 м (7H, 7 $\text{CH}_{\text{аром}}$); 7.78 т (1H, 1CH, J 8.7); 8.04 д (1H, 1CH, J 8.1); 12.68 c (1H, NH)	1695 (C=O)
III c	2.33 c (3H, CH_3); 3.53–3.68 м (2H, CH_2); 3.80–4.02 м (3H, CH + CH_2); 7.21–7.29 м (3H, $3\text{CH}_{\text{аром}}$); 7.40–7.48 м (3H, $3\text{CH}_{\text{аром}}$); 7.76 т (1H, 1CH, J 8.4); 8.03 д (1H, 1CH, J 9.0); 12.64 c (1H, NH)	1690 (C=O)
V a	3.49–3.53 м (1H, CH); 3.58–3.87 м (2H, 2CH); 3.92–3.98 м (1H, CH); 5.65–5.71 м (1H, CH); 7.39–7.46 м (3H, $3\text{CH}_{\text{аром}}$); 7.53 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.1); 7.77 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.1); 7.86–7.95 м (3H, $3\text{CH}_{\text{аром}}$)	1655 (C=O)
V b	3.28–3.56 м (3H, CH + CH_2); 3.89–3.95 м (1H, CH); 5.38–5.43 м (1H, CH); 7.15 д (1H, 1CH, J 8.4); 7.25–7.42 м (6H, $6\text{CH}_{\text{аром}}$); 7.66 т (1H, $1\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.2); 7.95 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 9.0)	1660 (C=O)
V c	2.26 c (3H, CH_3); 3.24–3.53 м (3H, CH + CH_2); 3.87–3.93 м (1H, CH); 5.31–5.38 м (1H, CH); 7.05 м (3H, $3\text{CH}_{\text{аром}}$); 7.27 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.4); 7.39 т (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.5); 7.64 т (1H, 1CH, J 7.2); 7.94 д (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.2)	1655 (C=O)
VII a	2.23 c (3H, CH_3); 2.40 c (3H, CH_3); 3.67–3.96 м (3H, CH + CH_2); 4.04–4.10 м (1H, CH); 5.37 м (1H, CH); 7.54 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.8); 8.02 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.4)	1730 (C=O), 1130 (ClO_4^-), 1060 (ClO_4^-)
VII b	2.27 c (3H, CH_3); 2.36 c (3H, CH_3); 3.42–3.79 м (3H, CH + CH_2); 4.04–4.11 м (1H, CH); 5.20–5.25 м (1H, CH); 7.21–7.22 м (3H, $3\text{CH}_{\text{аром}}$); 7.34–7.38 м (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$)	1730 (C=O), 1125 (ClO_4^-), 1060 (ClO_4^-)
VII c	2.24 c (3H, CH_3); 2.28 c (3H, CH_3); 2.37 c (3H, CH_3); 3.36–3.77 м (3H, CH + CH_2); 4.02–4.09 м (1H, CH); 5.18–5.24 м (1H, CH); 7.01 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.1); 7.24 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.1)	1730 (C=O), 1130 (ClO_4^-), 1060 (ClO_4^-)
VIII b	2.34 2c (6H, 2CH_3); 3.44–3.66 м (2H, CH_2); 3.92–4.05 м (3H, CH + CH_2); 7.32–7.56 м (5H, $5\text{CH}_{\text{аром}}$); 12.67 c (1H, NH)	1670 (C=O)
VIII c	2.32 c (3H, CH_3); 2.33 2c (6H, 2CH_3); 3.41–3.58 м (2H, 2CH); 3.76–4.00 м (3H, CH + CH_2); 7.22 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.1); 7.42 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.1); 12.64 c (1H, NH)	1675 (C=O)
X a	2.22 c (3H, CH_3); 2.34 c (3H, CH_3); 3.52–3.55 м (1H, CH); 3.62–3.86 м (2H, 2CH); 3.92–3.99 м (1H, CH); 5.12–5.17 м (1H, CH); 7.52 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.7); 8.02 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.7)	1650 (C=O)
X b	2.29 c (3H, CH_3); 2.30 c (3H, CH_3); 3.29–3.57 м (3H, 3CH); 3.90–3.97 м (1H, CH); 4.87–4.93 м (1H, CH); 7.23–7.43 м (5H, $5\text{CH}_{\text{аром}}$)	1640 (C=O)
X c	2.27–2.30 3c (9H, 3CH_3); 3.31–3.50 м (2H, CH_2); 3.52–3.56 м (1H, CH); 3.89–3.95 м (1H, CH); 4.85–4.89 м (1H, CH); 7.10 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.1); 7.29 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 7.8)	1655 (C=O)
XII a	2.28 c (3H, CH_3); 3.41–3.44 м (1H, CH); 3.56–3.69 м (2H, 2CH); 3.75–3.82 м (1H, CH); 5.07–5.14 м (1H, CH); 5.68 c (1H, CH); 7.67 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 9.0); 8.15 д (2H, $2\text{CH}_{\text{аром}}$, J 8.7)	1655 (C=O)

фильтровали, промывали на фильтре эфиром. Смесь анализировали при помощи ЯМР ^1H спектроскопии.

Е. ($\text{LiClO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$). К суспензии 1 ммоль вещества VI в 10 мл уксусной кислоты при 15—20 °С и перемешивании прибавляли раствор 0.11 г (1 ммоль) LiClO_4 в 10 мл уксусной кислоты, прикапывали 1.1 ммоль ArSCl в 10 мл уксусной кислоты. Смесь перемешивали 5—6 ч и оставляли на 12 ч. Растворитель удаляли в вакууме, остаток растирали в эфире, фильтровали, промывали на фильтре эфиром. Полученные соединения VII а—с кристаллизовали из метанола.

Общая методика получения 1-арилтиометил-1,2-дигидро-5Н-[1,3]тиазоло[3,2-а]хиназолин-5-онов (Va-с), 1-арилтиометил-5,6-диметил-1,2-дигидро-5Н-тиено[3,2-е][1,3]тиазоло[3,2-а]пиримидин-5-онов (X а—с). Соли II а—с, VII а—с растворяли в ДМСО и добавляли 20 %-й водный раствор ацетата натрия. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой.

1-арилтиометил-7-метил-1,2-дигидро-5Н-[1,3]-тиазоло[3,2-а]пиримидин-5-оны (XII а—с) и 3-арилтиометил-7-метил-1,2-дигидро-5Н-[1,3]тиазоло[2,3-б]пиримидин-5-оны (XIII а—с). К суспензии 0.18 г (1 ммоль) вещества XI в 10 мл нитрометана при 15—20 °С и перемешивании прибавляли раствор 0.11 г (1 ммоль) LiClO_4 в 10 мл нитрометана, прикапывали 1.1 ммоль ArSCl в 10 мл нитрометана. Смесь перемешивали 5—6 ч и оставляли на 12 ч. Отфильтровывали LiCl , фильтрат упаривали в вакууме, остаток растирали в смеси эфир—ацетон (1:1). Выпавший осадок фильтровали (перхлорат соединения XIII а—с), промывали смесью ацетон—эфир. В фильтрат добавляли эфир и осаждали перхлорат соединения XII а—с, который отфильтровывали, промывали эфиром. Соли веществ XII а—с, XIII а—с растворяли в ДМСО и добавляли 20 %-й водный раствор ацетата натрия. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой.

2-(2-арилтио-3-хлорпропилтио)-6-метилпиримидин-4(3Н)-оны (XIV а—с). К суспензии 0.18 г (1 ммоль) соединения XI в 10 мл хлороформа при

15—20 °С и перемешивании прикапывали 1.1 ммоль ArSCl в 10 мл хлороформа. Смесь перемешивали 5—6 ч и оставляли на 12 ч. Соединения XIV а—с отделяли фильтрованием, промывали на фильтре хлороформом, эфиром. Отфильтрованный продукт растворяли в ацетоне, добавляли водный раствор ацетата натрия, экстрагировали хлороформом. Хлороформ удаляли в вакууме, остаток растирали в эфире.

РЕЗЮМЕ. Вивчено реакцію заміщених 2-алілтіопіримідин-4(3Н)-онів з арилсульфенілхлоридами. Знайдено залежність впливу добавок LiClO_4 і полярності розчинника на співвідношення продуктів реакції. Встановлено, що зі зростанням полярності та йонної сили середовища збільшуються виходи продуктів внутрішньомолекулярної циклізації, а в малополярних розчинниках переважно проходить приєднання ArSCl до подвійного $\text{C}=\text{C}$ зв'язку.

SUMMARY. The reaction of substituted 2-allylthio-pyrimidin-4(3H)-ones with arylsulfenyl chlorides has been studied. It was found that the addition of LiClO_4 and polarity of solvent has a role in the distribution of reaction's products. It was shown that the yields of products of intramolecular cyclization rise with increasing of polarity of solvents and with growing of ionic strength of the solutions. The predominant formation of products of ArSCl addition to $\text{C}=\text{C}$ double bond is observed in solution with low polarity.

1. Зефиров Н.С., Садовая Н.К., Магадранов А.М., Бодриков И.В. // Журн. орган. химии. -1977. -**13**, № 2. -С. 245—250.
2. Зефиров Н.С., Садовая Н.К., Новгородцева Л.А., Бодриков И.В. // Там же. -1978. -**14**, № 9. -С. 1806—1810.
3. Бодриков И.В., Гурвич Л.Г., Зефиров Н.С. и др. // Там же. -1974. -**10**, № 7. -С. 1545, 1546.
4. Бодриков И.В., Ганженко И.С., Зефиров Н.С., Карташов В.Р. // Докл. АН СССР. -1976. -**226**, -С. 831—834.
5. Бодриков И.В., Суботин А.Ю. // Журн. орган. химии. -2002. -**38**, № 6. -С. 807—810.
6. Васильевич А.И., Геваса Ю.И., Васильевич Р.И., Станинец В.И. // Химия гетероцикл. соединений. -2004. -№ 8. -С. 1251—1255.

Р.А. Дорошук, А.В. Туров, Р.Д. Лампека

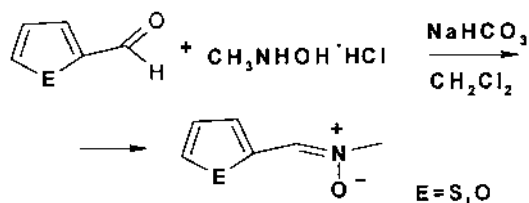
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ С-2-ТИОФЕН-N-МЕТИЛ- И С-2-ФУРАН-N-МЕТИЛНИТРОНА

Синтезированы новые соединения С-2-тиофен-N-метилнитрон и С-2-фуран-N-метилнитрон. Установлено строение полученных соединений в кристаллической фазе и растворах с помощью рентгеноструктурного анализа и ПМР-спектроскопии соответственно.

Одним из перспективных направлений развития современной координационной химии является целенаправленное создание новых эффективных лигандных систем и синтез на их основе координационных соединений с заданными свойствами [1]. С нашей точки зрения, к таким системам следует отнести нитроны, которые могут координироваться центральным ионом атомом кислорода вследствие высокой электронной плотности на нем [2]. Интерес к синтезу и исследованию таких соединений вызван возможностью их использования в реакциях 1,3-дипольного присоединения для повышения селективности взаимодействия нитронов с моно- и дизамещенными олефинами [3]. В литературе описаны свойства алифатических, шестичленных ароматических и гетероциклических нитронов [4, 5]. Следующим логическим шагом в этом направлении нам представляется синтез и изучение строения пятичленных С-гетерилнитронов как в кристаллическом виде, так и в растворах.

Поэтому целью данной работы были синтез и изучение строения новых лигандов — С-2-тиофен-N-метилнитрона (2NT) и С-2-фуран-N-метилнитрона (2NF).

Синтез С-2-тиофен-N-метилнитрона и С-2-фуран-N-метилнитрона проводили по общей методике [6] конденсацией 2-тиофенкарбальдегида или 2-фуранкарбальдегида (Aldrich) с солянокислым N-метилгидроксиламином (Aldrich) в присутствии гидрокарбоната натрия в хлористом метиле:



ИК-спектры синтезированных соединений в области 400—4000 см⁻¹ были записаны на приборе UR-20 (таблетки KBr).

Спектры ЯМР ¹H исследованных соединений

записаны на спектрометре Mercury 400 фирмы Varian (400 МГц) при комнатной температуре. Было изучено взаимодействие 2NT и 2NF с лантаноидным сдвигающим реагентом (ЛСР) Eu(ФОД)₃ (ФОД — остаток 1,1,1,2,2,3,3-гексафтор-7,7-диметил-октан-4,6-диона). Эксперименты проводили путем добавления к раствору взвешенного образца изучаемого вещества порций ЛСР и измерения полученных спектров ЯМР ¹H в дейтерохлороформе. Величину химических сдвигов для каждого из протонов наносили на график и находили по нему методом экстраполяции сдвиги при соотношении ЛСР : субстрат = 1:1. Определенные таким образом лантаноидные индуцированные сдвиги (ЛИС) сигналов использовали для последующего анализа. В качестве внутреннего стандарта химических сдвигов использован ТМС. В качестве ЛСР применяли коммерческие реактивы без дополнительной очистки.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов синтезированных соединений проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4. Структура 2NT расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [7]. При уточнении была использована весовая схема Чебышева [8] с пятью параметрами: 5.95, 6.48, 2.80 и -0.21. Учет поглощения в кристалле был выполнен с помощью метода азимутального сканирования [9]. Структура 2NF расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием программ SHELXS97 и SHELXL97 [10, 11]. Использована весовая схема $\omega = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0449P)^2 + 0.0797P]$, где $P = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$, отношение максимального (среднего) сдвига к погрешности в последнем цикле 0.002 (0.000). Была включена поправка на аномальное рассеяние. На финальной стадии расчетов введена поправка на изотропную экстинкцию (0.065 (7)).

Основные кристаллографические данные и

параметры экспериментов приведены в табл. 1, некоторые геометрические характеристики — в табл. 2 и 3.

ИК-спектры синтезированных соединений характеризуются интенсивными полосами поглощения в области 1170 см^{-1} для 2NT и 1160 см^{-1} для 2NF, которые можно отнести к колебаниям группы N–O. Кроме этого, в спектрах наблюдаются уширенные полосы поглощения средней интенсивности в области 1590 см^{-1} (2NT) и 1600 см^{-1} (2NF), отвечающие сопряженной системе двойных связей гетероцикла и нитронной группы.

Рентгеноструктурное исследование полученных соединений показало, что в кристаллической фазе С-2-тиофен-N-метилнитрон и С-2-фуран-N-метилнитрон являются неизоструктурными и находятся в разных конформациях. Так, в соединении 2NT гетероатом и атом кислорода нитрон-

Т а б л и ц а 2

Длины связей в структурах 2NT и 2NF

2NT		2NF	
Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
S(1)–C(1)	1.716(5)	C(1)–C(2)	1.323(3)
S(1)–C(4)	1.721(4)	C(1)–O(1)	1.362(2)
O(1)–N(1)	1.291(4)	C(2)–C(3)	1.417(3)
N(1)–C(5)	1.303(5)	C(3)–C(4)	1.351(2)
N(1)–C(6)	1.465(6)	C(4)–O(1)	1.378(2)
C(1)–C(2)	1.338(7)	C(4)–C(5)	1.421(2)
C(2)–C(3)	1.397(7)	C(5)–N(1)	1.300(2)
C(3)–C(4)	1.367(6)	C(6)–N(1)	1.468(2)
C(4)–C(5)	1.414(6)	N(1)–O(2)	1.295(18)

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры рентгенодифракционных экспериментов для соединений 2NT и 2NF

Характеристика	2NT	2NF
Эмпирическая формула	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NOS}$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2$
<i>M</i>	141.19	125.13
Температура, К	293	293
Длина волны, Å	0.71069	0.71069
Параметры элементарной ячейки, Å, град.	<i>a</i> =16.229(4) <i>b</i> =9.418(6) <i>c</i> =8.745(3) β =90	<i>a</i> =5.053(3) <i>b</i> =10.321(5) <i>c</i> =11.922(6) β =97.62(5)
Сингония	Орторомбическая	Моноклинная
Пространственная группа	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>Z</i>	8	4
<i>V</i> , Å ³	1336.6(10)	616.3(6)
<i>F</i> (000)	592	264
Размер кристалла, мм	0.28x0.32x0.50	0.55x0.40x0.40
<i>D</i> _{выч} , г/см ³	1.4	1.349
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$, мм ⁻¹	3.9	0.103
Измерение отражения	1395	1492
Независимые отражения	1173	1344
Отражения с $I > 3\sigma(I)$	720	—
Отражения с $I > 2\sigma(I)$	—	965
Число параметров	110	111
<i>wR</i> ₂	0.072	0.092
<i>R</i> ₁ ($I > 3\sigma(I)$)	0.045	—
<i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	—	0.041
Максимальный пик разности синтеза Фурье, е/Å ³	0.23 и –0.20	0.14 и –0.14

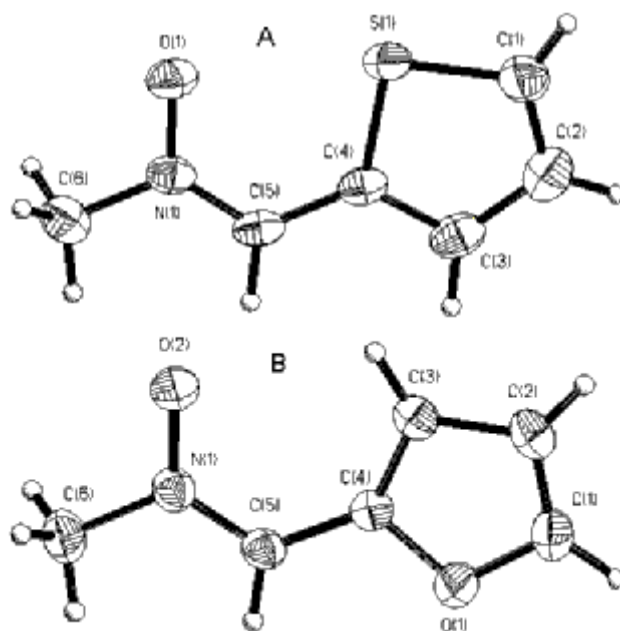
ной группы находятся в Z-конформации (см. рисунок, А).

Это обусловлено взаимодействием частично положительно заряженного атома серы гетероцикла и отрицательно заряженного атома кислорода нитронной группы. Расстояние между атомами S(1) и O(1) составляет 2.703 Å, а сама молекула планарна в пределах 0.062 Å. Угол между плоскостями C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–S(1) и C(5)–C(6)–N(1)–O(1) равен 5°.

В соединении 2NF, в отличие от структуры 2NT, гетероатом и атом кислорода нитронной группы располагаются в E-конформации, что вызвано, очевидно, взаимным отталкиванием двух атомов кислорода (см. рисунок, В).

Молекула 2NF планарна в пределах 0.045 Å. Угол между плоскостями C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–O(1) и C(5)–C(6)–N(1)–O(2) равен 3.5°.

Длины связей в тиофеновом и фурановом гетероциклах близки к стандартным значениям [12]. Формально одинарная связь C(4)–C(5) сильно сокращена в обеих структурах до 1.414(6) и 1.421(2) Å соответственно и ее длина приближается к значению, характерному для делокализованной C–C связи в ароматических системах. В то же время длина связи C(5)–N(1) (1.303(5) Å в 2NT) и (1.300(2) Å в 2NF) близка к стандартному для двойной связи углерод–азот значению (1.28–1.29 Å) [13].



Строение соединений 2NT (А) и 2NF (В).

Лантаноидные сдвигающие реагенты наряду с другими методами во многих случаях используются для определения конформации молекул или функциональных групп в растворе. Их применение основано на том, что вызываемые ЛСР лантаноидные индуцированные сдвиги определяются расположением протонов молекулы отно-

Т а б л и ц а 3

Значения некоторых валентных углов в структурах 2NT и 2NF

2NT		2NF	
Угол	Величина угла, град.	Угол	Величина угла, град.
C(1)–S(1)–C(4)	91.5(2)	C(2)–C(1)–O(1)	111.17(18)
O(1)–N(1)–C(5)	122.5(4)	C(1)–C(2)–C(3)	106.61(17)
O(1)–N(1)–C(6)	116.0(4)	C(4)–C(3)–C(2)	107.04(16)
C(5)–N(1)–C(6)	121.5(4)	C(3)–C(4)–O(1)	109.00(15)
S(1)–C(1)–C(2)	112.0(4)	C(3)–C(4)–C(5)	136.45(16)
C(1)–C(2)–C(3)	112.8(5)	O(1)–C(4)–C(5)	114.54(14)
C(2)–C(3)–C(4)	113.6(4)	N(1)–C(5)–C(4)	123.17(15)
S(1)–C(4)–C(3)	110.2(4)	O(2)–N(1)–C(5)	123.39(14)
S(1)–C(4)–C(5)	123.7(3)	O(2)–N(1)–C(6)	116.35(16)
C(3)–C(4)–C(5)	126.1(4)	C(5)–N(1)–C(6)	120.25(16)
N(1)–C(5)–C(4)	123.7(4)	C(1)–O(1)–C(4)	106.19(14)

Т а б л и ц а 4

Найденные величины ЛИС для 2NT и 2NF

Соединение	1-CH ₃	2-H	3-H	4-H	5-H
2NT	11.1	5.9	0.6	0.8	3.2
2NF	37.7	21.7	16.3	13.6	44.8

сительно координационного центра и могут быть рассчитаны исходя из их дипольной природы. Поэтому в работе использовали такой подход для выяснения строения полученных соединений в растворе. В условиях эксперимента наблюдаются сильные ЛИС сигналов для обоих нитронов (табл. 4). Прежде всего, обращает на себя внимание сильное различие в величинах ЛИС: для 2NF сдвиги сигналов примерно в 4 раза больше, чем для 2NT. Вторым важным для установления конформации соединения в растворе фактом является значительная величина ЛИС для протона Н-5 гетероциклического фрагмента. Это свидетельствует о близости данного протона к парамагнитному центру молекулы ЛСР.

Исходя из структурных формул (табл. 4), наиболее активным донорным центром для взаимодействия с ЛСР в изучаемых молекулах является атом кислорода нитронной группы. В соединении 2NF вторым донорным центром может выступать гетероатом. Отрицательный заряд на атоме кислорода фуранового гетероцикла способствует более эффективному его взаимодействию с Eu(ФОД)₃ и величины ЛИС для 2NF значительно больше по сравнению с 2NT. И, наоборот, положительный заряд на атоме серы тиафенового гетероцикла препятствует координации соединения 2NT по гетероатому к ЛСР, что вызывает значительное уменьшение ЛИС для С-2-тиофен-Н-метилнитрона.

Хелатирование с ЛСР возможно лишь для одной конформации изучаемых соединений, а именно той, в которой экзоциклический фрагмент имеет Z-конфигурацию. Полученные результаты свидетельствуют о реализации Z-конформации в растворе для обоих полученных нитронов. Таким образом, в отличие от кристаллической фазы в растворе в соединении 2NF происходит поворот гетероциклического фрагмента.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано нові сполуки С-2-тіофен-*N*-метилнітрон та С-2-фуран-*N*-метилнітрон. Встановлено будову отриманих сполук у кристалічній фазі та розчинах за допомогою рентгеноструктурного аналізу та ПМР-спектроскопії відповідно.

SUMMARY. The new ligands C-2-thiophene-*N*-methylnitron and C-2-furyl-*N*-methylnitron have been prepared. Their structure was confirmed by ^1H NMR and IR spectroscopy as well as by X-ray crystallographic study. Moreover, lanthanide shifting reagents technique was employed to determine of ligands conformations in the solution.

1. Скопенко В.В. // Тез. докл. XXI междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. -Киев, 2003. -С. 20—21.
2. Распертова И.В., Жигалко М.В., Шишкин О.В., Лампека Р.Д. // Журн. структур. химии. -2003. -44, № 6. -С. 1161—1164.
3. Tufariello J.J. 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry. -New York: J. Wiley, 1984. -P. 83.
4. Jensen K.B., Hazell R.G., Jorgensen K.A. // J. Org.

Chem. -1999. -64, № 7. -P. 2353—2360.

5. West D.X., Sivasubramanian S., Manisankar P. et al. // Trans. Met. Chem. -1983. -№ 8. -P. 317—322.
6. Распертова И.В., Осецька О.В., Лампека Р.Д. // Доп. АН України. -2002. -С. 144—147.
7. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS, Issue 10. Chem. Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford, 1996.
8. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Acta Cryst. (A). -1979. -35, № 8. -P. 698, 699.
9. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Ibid. -1968. -24, № 2. -P. 351—359.
10. Sheldrick G.M. SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structure. -Univ. of Gottingen, Germany, 1997.
11. Sheldrick G.M. SHELXL97. Program for the Refinement of crystal Structures. Univ. of Gottingen, Gottingen, Germany
12. Общая органическая химия / Под. ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. -Т. 9. Кислородсодержащие, серусодержащие и другие гетероциклы / Под. ред. П.Г. Сэммса. -Пер. с англ. / Под. ред. Н.К. Кочеткова. -М.: Химия, 1985.
13. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. -М.: Мир, 1988. -Т. 2.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев

Поступила 30.05.2005

УДК 547.581.2

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек

ПРОТОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ

На основании анализа измеренных энтальпий образования 9 комплексов бензойной, *n*-аминобензойной, *n*-нитробензойной кислот и литературных данных показана хорошая применимость к комплексам бензойной кислоты мультипликативной схемы В.А. Терентьева. Уточнены константы акцепторности ацетона, диметилсульфоксида, бензойной кислоты. Определены константы акцепторности *n*-аминобензойной и *n*-нитробензойной кислот.

Бензойная кислота и ее производные широко используются в разных областях промышленного и сельскохозяйственного производства, в медицине, в научных исследованиях. В последнее время эти соединения, в частности *n*-аминобензойная кислота, стали использоваться для производства биостимуляторов [1]. Для лучшего понимания особенностей их взаимодействия с живыми организмами необходимо обстоятельнее изучить свойства входящих в состав препаратов компонентов. В настоящей работе продолжено изучение протонодонорной способности бензойной кислоты (I), оценена протонодонорная способность *n*-амино-

бензойной (II) и *n*-нитробензойной (III) кислот. Необходимость в изучении этого свойства обусловлена тем, что оно связано с интенсивностью воздействия кислот на многие клеточные рецепторы.

Методики регистрации спектров были те же, что и ранее [2]. Методика калориметрических измерений была та же, что и в работе [3], погрешность измерения тепловых эффектов — порядка 5 %. В процессе обработки результатов принималось, что бензойная кислота в концентрированных бензольных растворах и в растворах CCl_4 практически нацело связана в кольцевые димеры. Энтальпии Н-связей в димерах приняты равными

© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, 2006

4.4 ккал/моль [4—7]. Комплексы готовили непосредственным смешением кислот и оснований. В тех случаях, когда смеси имели температуры плавления больше 20 °С, смешения производили при повышенных температурах.

Учитывая, что клеточными рецепторами могут быть разные функциональные группы, жела-

тельно было представить протонодонорные способности кислот в виде корреляций, охватывающих основания разных классов. Литературный поиск дал значительное количество данных для построения такой корреляции для бензойной кислоты (таблица). Анализируя эти данные, мы учитывали, что энтальпии образования комплексов

Энтальпийные характеристики эквимольных комплексов бензойной кислоты с различными основаниями по ранее опубликованным и нашим данным

Комп-лекс	Основание	Среда	Метод	$-\Delta H$, E , ккал/моль	Литература	ΔH_D
1	C_6H_6	C_6H_6 CCl_4	Калориметрия $\Delta A(OH)$	2.3 1.7	[8] [9]	0.72
2	$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5NO_2$	Калориметрия	4.3	[10]	0.93
3	C_6H_5CN	C_6H_5CN	Калориметрия	4.8	[10]	1.29
4	CH_3CN	CCl_4 CCl_4 CCl_4 CH_3CN	$\Delta \nu(OH)$, $\Delta A(OH)$ $k(T)$ $k(T)$ Калориметрия	5.3 5.4 3.4 5.5	[11] [11] [12] [8]	1.49
5	$CH_3COOC_2H_5$	$CH_3COOC_2H_5$	Калориметрия	6.7	[10]	1.72
6	$n-C_4H_8O_2$	CCl_4 CCl_4 $n-C_4H_8O_2$	$\Delta \nu(OH)$, $\Delta A(OH)$ Корреляционный анализ Калориметрия	6.0 6.2 6.7	[11] [13] [10]	1.84
7	$(CH_3)_2C=O$	$(CH_3)_2C=O$ $(CH_3)_2C=O$	Калориметрия $\Delta \nu(OH)$	7.0 6.8	[10] Наши данные	1.96
8	$CH_3(C_2H_5)C=O$	CCl_4	$k(T)$	4.3	[12]	2.02
9	$(n-C_4H_9)_2O$	$(n-C_4H_9)_2O$	Калориметрия	7.5	[10]	2.18
10	$(CH_3)_2NC(O)H$	CCl_4 $(CH_3)_2NC(O)H$	$\Delta \nu(OH)$, $\Delta A(OH)$ Калориметрия	8.4 8.6	[11] [8]	2.36
11	$2,6-(CH_3)_2C_5H_3N$	$2,6-(CH_3)_2C_5H_3N$	Калориметрия	8.5	Наши данные	2.37
12	$(CH_3)_2S=O$	CCl_4 CCl_4 $(CH_3)_2S=O$	$k(T)$ $k(T)$ Калориметрия	8.8 7.8 9.0	[11] [12] [8]	2.5
13	C_5H_5N	CCl_4 CCl_4 C_5H_5N	Корреляционный анализ $\Delta A(OH)$ Калориметрия	8.5 ~10.5 9.0	[13] [9] Наши данные	2.55
14	$(CH_3)_3NO$	CH_2Cl_2	$\Delta \nu(OH)$, $\Delta A(OH)$	15.3	[14]	—
15	C_5H_5NO	CCl_4 Бинарная смесь Бинарная смесь	$\Delta \nu(OH)$, $\Delta A(OH)$ $\Delta \nu(OH)$ $\Delta \nu(NO)$	10.9 10.0 9.9	[11] Наши данные Наши данные	2.77
16	$(C_2H_5)_3N$	C_6H_6 C_6H_6 C_6H_6	$k(T)$ Калориметрия Калориметрия	11.0 15.0 ¹ 11.3	[15] [16] Наши данные	3.19
17	$n-(C_3H_7)_3N$	C_6H_6	Калориметрия	12.9	[16]	3.25

П р и м е ч а н и я. $\Delta \nu(OH)$ определено по сдвигу частоты валентных колебаний группы OH; $\Delta \nu(NO)$ — по сдвигу частоты валентных колебаний группы NO; $\Delta A(OH)$ — по изменению интегральной интенсивности полосы поглощения колебания $\nu(OH)$ в ИК-спектре; $k(T)$ — по изменению константы равновесия комплексообразования в интервале температур; E — энергия водородной связи, до $-\Delta H$ 10—12 ккал/моль величины E и $-\Delta H$ достаточно хорошо совпадают; ¹ последние результаты в серии опубликованных авторами данных [16—18].

из свободных молекул в разных средах обычно совпадают в пределах ошибок опытов [5]. В свете этого была констатирована низкая точность измерений в работе [12]. Ее результаты для комплекса 4 не согласовались с совпадающими результатами трехкратных измерений $-\Delta H$ комплекса другими авторами, данные для комплекса 6 тоже не согласовались с данными двух других независимых измерений. По этой причине мы исключили результаты работы [12] из дальнейшего рассмотрения. Сильно расходились также данные для комплекса 16. Мы повторили калориметрические измерения энтальпии образования этого комплекса в бензоле и получили величину $-\Delta H$, близкую к данным работы [15] (таблица). Результаты работы [16] соответственно нами далее также не рассматривались. Представлялись завышенными данные для комплексов 14, 15. Авторы производили расчеты по уравнению, мало отличающемуся от уравнения Иогансена–Рассадиана [19]:

$$(-\Delta H)^2 = 0.11[\Delta\nu(\text{ОН}) - 40]. \quad (1)$$

Ранее [2] нами было показано, что для прочных водородных связей расчеты по этому уравнению лучше проводить с учетом одновременно воздействия на $\nu(\text{ОН})$ в карбоновых кислотах межмолекулярной водородной связи и внутримолекулярной Н-связи с карбонилем ($-\Delta H=3.5$ ккал/моль). Мы определили частоту максимума поглощения колебания $\nu(\text{ОН})$ в расплавленном комплексе 15 (1910 см^{-1}) и рассчитали $-\Delta H$ по этой методике (таблица), приняв частоту колебания свободного от Н-связей гидроксила 3610 см^{-1} [20]. Одновременно мы независимо определили эн тальпию Н-связи по измеренному сдвигу полосы $\nu(\text{НО})$ (55 см^{-1}) и предложенной ранее [21] корреляции $\nu(\text{НО})$ – $-\Delta H$. Были получены совпадающие результаты, отличающиеся от результатов работы [11]. Пересчет данных авторов для комплекса 14 тоже дал меньшую величину $-\Delta H$: 12.4 ккал/моль. Этот результат также нуждается в независимом подтверждении. Существенно разнились данные для комплекса 13. Наши калориметрические измерения дали величину $-\Delta H$, более близкую к результатам работы [13]. В работах [8, 10] величины $-\Delta H$ определялись на основе тонкого анализа составляющих тепловых эффектов. Результаты таких анализов обычно близки к результатам измерений $-\Delta H$ традиционными способами. Рассмотренные данные мы также дополнили результатами собственных измерений для комплексов бензойной кислоты с 2,6-лутидином и ацетоном.

Энтальпии образования комплексов мы сопоставили на рис. 1 с константами донорности молекул оснований ($\Delta H_{\text{Д}}$) в мультипликативной схеме расчета $-\Delta H$ В.А. Терентьева [20]:

$$-\Delta H = \Delta H_{\text{Д}} \cdot \Delta H_{\text{А}}, \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{А}}$ — константа акцепторности молекулы кислоты.

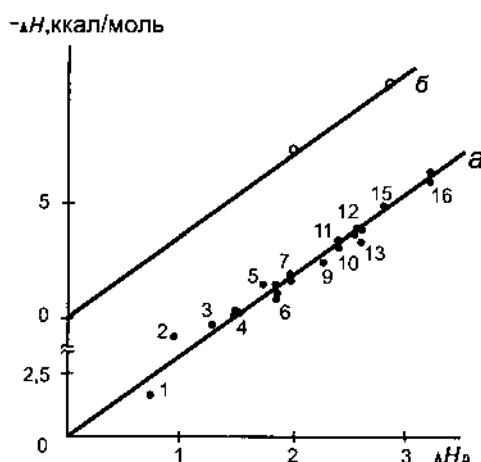


Рис. 1. Зависимость энтальпии образования эквимольного комплекса от константы донорности молекулы основания: а — комплексы бензойной кислоты, б — *п*-аминобензойной и *п*-нитробензойной кислот.

Определенную с невысокой точностью (± 0.23) $\Delta H_{\text{Д}}$ диметилсульфоксида мы уточнили с использованием данных о $\Delta\nu(\text{ОН})$ комплекса этого основания со стандартной кислотой — фенолом в более поздней сводке [22] и уравнения (1). $\Delta H_{\text{Д}}$ ацетона была уточнена с использованием результатов более поздних калориметрических измерений энтальпии образования его комплекса с фенолом в работе [10]. По условию зависимость $-\Delta H$ – $\Delta H_{\text{Д}}$ должна быть линейной и проходить через начало координат. Варьируя угол наклона зависимости с "шагом" 1° , мы получили прямую, показанную на рис. 1. Среднее отклонение энтальпий от нее лишь незначительно превышает 0.2 ккал/моль, среднеквадратичное отклонение составляет 0.35 ккал/моль. Хорошее соблюдение зависимости позволило нам в очередной раз заключить, что распространенное пессимистическое отношение к зависимости (1), являющейся из предлагавшихся подобных зависимостей [20, 23–25] наиболее простой, часто базируется на неточных экспериментальных данных и не вполне обоснованно. Тангенс угла наклона зависимости равен $\Delta H_{\text{А}}$ бензойной кислоты (3.51). В книге [20]

приведено значение этой константы: 3.55 ± 0.12 .

Для оценки прочности водородных связей, образованных разными основаниями с кислотами II, III, в свете изложенного достаточно располагать для каждого ряда по одному надежно установленному значению $-\Delta H$. Мы определили частоты $\nu(\text{OH})$ в ИК-спектрах комплексов кислот I—III с ацетоном в среде ацетона ($2610, 2480, 2515 \text{ см}^{-1}$) и с N-оксидом пиридина в бинарных смесях ($1910, 1830, 1850 \text{ см}^{-1}$). Величины $-\Delta H$ получены равными 6.8, 7.5, 7.3 ккал/моль и 10.0, 10.3, 10.2 ккал/моль. Для комплексов соединений II, III

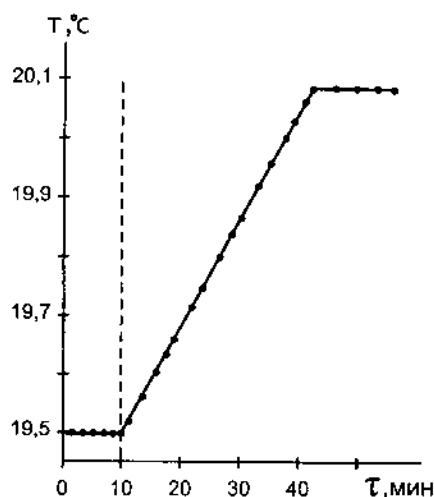


Рис. 2. Изменение температуры в калориметре после смешения растворов 0.00206 М N-оксида пиридина и 0.00189 М бензойной кислоты в CCl_4 , вес растворителя 52.2 г. Пунктир — момент смешения.

они хорошо согласуются между собой и тоже удовлетворяют условию прохождения зависимостей через начало координат (рис. 1). Коэффициенты наклона зависимостей (тождественные величинам ΔH_A) оказались очень близкими: 3.77 и 3.70. Различия между этими значениями и ΔH_A бензойной кислоты соответствуют полученным ранее данным для других ароматических соединений. Например, различие ΔH_A фенола и *n*-фторфенола составляет 0.3, фенола и *n*-хлорфенола — 0.15 [20]. С другой стороны, с точки зрения электронных влияний [26] несколько неожиданно, что обе кислоты оказались протонодонорами примерно равной силы.

При попытках калориметрического определения энтальпии образования комплекса 15 в CCl_4 мы столкнулись с медленным установлением равновесия в растворах, что не соответствует традиционным представлением о том, что равновесие

в подобных системах достигается практически мгновенно. На рис. 2 показана одна из диаграмм установления температуры в калориметре. Окончательно равновесие установилось приблизительно лишь через 30 мин. Степень термической диссоциации комплекса составляла около 8 %. Промежуточные концентрации описывались уравнениями реакций нулевого порядка.

РЕЗЮМЕ. На основі аналізу вимірювань ентальпій утворення 9 комплексів бензойної, пара-амінобензойної, пара-нітробензойної кислот та літературних даних показано добре пристосування до комплексів бензойної кислоти мультиплікативної схеми В.А. Терентьєва. Уточнені константи акцепторності ацетону, диметилсульфоксиду, бензойної кислоти. Визначені константи акцепторності *p*-амінобензойної та *p*-нітробензойної кислот.

SUMMARY. On base of the analysis measurements enthalpy of formation of 9 complexes benzoic, *p*-aminobenzoic, *p*-nitrobenzoic acids and the literary date is shown good applicability to complexes of benzoic acids of multiplication scheme of V.A. Terentyev. The constants of acceptor function of acetone, dimethyl-sulfoxide, benzoic acids make more accurated. Determinated the constants acceptor function of *p*-aminobenzoic, *p*-nitrobenzoic acids.

1. Пономаренко С.П. Регуляторы роста растений. - Киев: Интертехнодрук, 2003.
2. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Журн. общ. химии. -2003. -73, вып. 11. -С. 1867—1872.
3. Боровиков Ю.Я., Егоров Ю.П., Матей А.А. // Там же. -1975. -45, вып. 11. -С. 2600—2606.
4. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
5. Сечкарев А.В., Петров А.К. // Применение молекулярной спектроскопии в химии. -М.: Наука, 1966. -С. 209—215.
6. Hanrahan E.S., Bruce B.D. // Spectrochim. acta. -1967. -A23, № 9. -Р. 2497—2503.
7. Жукова В.А., Тарасова Л.И., Шейх-Заде М.Н. // Теорет. и эксперим. химия. -1978. -14, № 3. -С. 396—398.
8. Бреус В.А., Хафизов Ф.Т., Соломонов Б.Н., Коновалов А.Н. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по термодинамике орг. соединений. -Куйбышев, 1987. -С. 158.
9. Одинокоев С.Е., Дзизенко А.К. // Докл. АН СССР. -1975. -220, № 5. -С. 1130—1132.
10. Бреус В.А., Хафизов М.Д., Борисов М.Д. и др. // Журн. общ. химии. -1990. -60, вып.5. -С. 1147—1151.
11. Машиковский А.А., Глазунов В.П., Одинокоев С.Е. // Журн. прикл. спектроскопии. -1974. -20, вып. 5. -С. 852—856.
12. Денисов Г.С., Шейх-Заде М.Н. // Теорет. и эксперим. химия. -1978. -14, № 3. -С. 398—401.
13. Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1987. -53, № 7. -С. 755—758.

14. Глазунов В.П., Машковский А.А., Одинокое С.Е. // Журн. прикл. спектроскопии. -1975. -**22**, вып. 4. -С. 696—702.
15. Devis M.M., Paabo M. // J. Amer. Chem. Soc. -1960. -**82**, № 19. -Р. 5081—5084.
16. Перепелкова Т.И. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -М., 1975.
17. Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н., Перепелкова Т.И. // Журн. общ. химии. -1972. -**42**, вып. 9. -С. 2091—2098.
18. Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н., Перепелкова Т.И. // Докл. АН СССР. -1972. -**207**, № 3. -С. 636—639.
19. Иогансен А.В., Рассадин Б.В. // Журн. прикл. спектроскопии. -1969. -**11**, вып. 5. -С. 828—836.
20. Терентьев В.А. Термодинамика водородной связи. -Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1973.
21. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Пивоварова Н.С. и др. // Журн. общ. химии. -1993. -**63**, вып. 8. -С. 1872—1878.
22. Коппель И.А., Паю А.И. // Реакционная способность органических соединений. -1974. -**11**, вып. 1. -С. 121—128.
23. Иогансен А.В. // Теорет. и эксперим. химия. -1971. -**7**, № 3. -С. 302—311.
24. Drago R., Vogel G., Needhann T. // J. Amer. Chem. Soc. -1971. -**93**, № 23. -Р. 6014—6026.
25. Мартынов И.В., Раевский О.А. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Менделеева. -1983. -**28**, № 6. -С. 116—117.
26. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. -Л.: Химия, 1977.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 03.03.2005

УДК 541.64:541.49:678.019.253

Т.Б. Желтоножська, О.В. Демченко, Л.Р. Куницька, В.Г. Сиромятніков

ПРОЦЕСИ НАБУХАННЯ І РОЗЧИНЕННЯ ПРИЩЕПЛЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ДО ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ З РІЗНОЮ ГУСТИНОЮ ЩЕПЛЕНЬ

На основі досліджень процесів набухання і розчинення, виконаних за спеціально розробленою методикою, встановлено структурні особливості прищеплених кополімерів поліакриламід до полівінілового спирту (ПВС-*g*-ПАА_{*N*}) з різною кількістю *N* прищеплених ланцюгів. Показано, що при контакті ПВС-*g*-ПАА_{*N*} та ПАА з водою відбувається фронтальний розвиток набухання, пошарове розчинення плівок і, в деяких випадках, розкльовання полімерного шару в процесі його набухання. Встановлено, що незважаючи на практично однаковий вміст гідрофільних груп, всі кополімери і ПАА суттєво відрізняються за швидкостями набухання та розчинення. Цей ефект розглянуто з точки зору перерозподілу водневих зв'язків типу основа—щеплення та щеплення—щеплення в ПВС-*g*-ПАА_{*N*} при зміні *N*. Обговорено вплив на процеси набухання і розчинення плівок кополімеру присутності у воді гумінової кислоти.

Вивчення процесів набухання і розчинення полімерів є певним "містком" між дослідженнями їх блочної структури та властивостей у розчинах. Більш того, саме в цих процесах проявляється вся гама особливостей хімічної будови полімерів, їх молекулярної, надмолекулярної, макроскопічної структури і фазового стану, а також термодинамічної спорідненості до розчинника. На жаль, останнім часом основний науковий інтерес сконцентрований на дослідженнях процесів набухання і контракції полімерних сіток [1—3]. Для прищеплених кополімерів, які є перспективними багатофункціональними полімерними матеріалами, є лише поодинокі роботи, присвячені процесам сорбції розчинника [4], набухання і розчинення їх плівок [5, 6]. Щодо прищеплених кополімерів особливого типу, які містять хімічно комплементарні полімерні компоненти (такі, зокрема, як поівініловий спирт — ПВС, та поліакриламід — ПАА) і утворюють інтрамолекулярні полікомплекси (ІнтраПК) [7], то для них процеси набухання і розчинення не вивчалися взагалі. Разом з тим прищеплені кополімери даного типу характеризуються підвищеною зв'язувальною здатністю, специфічними реологічними властивостями і перспективні як флокулянти, сорбенти, загущувачі, агенти зниження гідродинамічного опору тертя [8].

Було встановлено, що структуру ІнтраПК у прищеплених кополімерах ПВС-*g*-ПАА_{*N*} стабілізує система водневих зв'язків типу основа—щеплення та щеплення—щеплення, яка залежить

від кількості *N* і молекулярної маси прищеплених ланцюгів [8]. Зміни в системі Н-зв'язків викликають зміни блочної структури [8], стану в розчинах [8] і зв'язувальної здатності кополімерів, зокрема, по відношенню до фенолу [9]. Перерозподіл Н-зв'язків повинен суттєво впливати і на процеси набухання і розчинення кополімерів, що представляє значний науковий інтерес. Тому головною метою даної роботи було встановлення впливу кількості (густини) щеплень на параметри набухання і розчинення ПВС-*g*-ПАА_{*N*} для виявлення їх структурних особливостей і термодинамічної спорідненості до води в залежності від *N* і у порівнянні з індивідуальним ПАА. Дослідження цих процесів, а також впливу на них деяких поширених компонентів річкової води (зокрема, гумінової кислоти) мали і важливий практичний аспект, оскільки відомо, що плівки ПВС-*g*-ПАА_{*N*} активно сорбують фенол з водного середовища і можуть застосовуватись як чутливі сенсори для моніторингу вмісту цієї токсичної речовини в природній воді [10].

У роботі використовували ряд прищеплених кополімерів з постійною молекулярною масою основного ланцюга ($M_{\text{ПВС}}=8 \cdot 10^4$), зі співрозмірною довжиною щеплень ($M_{\text{ПАА}} \sim 1 \cdot 10^5$), але різною їх кількістю на основному ланцюзі: *N*=25 (ПВС-*g*-ПАА_{*N*}1), 31 (ПВС-*g*-ПАА_{*N*}2) та 49 (ПВС-*g*-ПАА_{*N*}3). Методика синтезу та очищення прищеплених кополімерів детально описані раніше [11]. Для синтезу використовували ПВС марки Serva (Швеція) із вмістом залишкових ацетатних груп 13 %, як

ініціатор — сіль Се (IV) (Китай) та акриламід фірми Reanal (Угорщина).

Відомо, що дослідження набухання рідко зшитих гелів мають великі ускладнення, пов'язані з низькою механічною міцністю набухлих зразків [12]. Ще більше труднощів викликає коректна одночасна реєстрація величин набухання і розчинення плівок полімерів, які необмежено змішуються з розчинником. З метою подолання цих труднощів і зведення до мінімуму негативного зовнішнього впливу на плівки в процесі їх набухання і розчинення була розроблена спеціальна методика, основним принципом якої є: одна плівка — одна точка на кривій набухання і розчинення. Для реалізації цього принципу проводили жорстку стандартизацію експерименту. На шліфованих скляних дисках однакового діаметра ($d=32$ мм) і товщини ($l=2.07$ мм) в стандартних умовах (горизонтальна поверхня, одна піпетка тощо) формували певну кількість полімерних плівок (до 10), які мали практично однакову масу (~ 0.02 г), площу і товщину (~ 20 мкм). Плівки сушили на повітрі, а потім у вакуум-ексикаторі протягом тижня. Далі за допомогою спеціальних скляних підтримувачів, кількість яких дорівнювала кількості дисків і стандартних стаканчиків об'ємом 50 см^3 , диски з плівками занурювали на певну глибину дейонізованої води чи відповідного розчину об'ємом 20 см^3 . Після певного часу витримки (від 5 хв до 24 год) диск з плівкою обережно виймали, промокали фільтром з усіх боків (крім плівки) і контролювали зміну ваги плівки. Одночасно в стаканчику визначали концентрацію розчиненого полімеру. Кількість розчинника по відношенню до маси плівки підбиралась таким чином, щоб при умові повного розчинення полімеру його концентрація у розчині складала $1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Ступінь набухання α розраховували за відомою формулою:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

в якій m_0 — маса плівки до набухання з урахуванням кількості розчиненого полімеру; m — маса набухлої плівки.

Концентрацію розчиненого полімеру визначали спектрофотометричним методом при $\lambda=220$ нм за калібровочною прямою. Таким чином фіксували кількість розчиненого полімеру і величину набухання нерозчинного шару плівки у часі. Результати наведені на рис. 1.

Найбільш швидке набухання і розчинення плівок кополімерів і ПАА відбувається в

перші 10 хв контакту з водою. Розраховані з цих даних максимальні швидкості набухання і розчинення представлені в табл. 1. При $\tau > 10$ хв швидкість розчинення всіх полімерів більш чи менш різко знижується і через 24 год експерименту для ПАА та ПВС-*g*-ПАА_{N3} вона стає вже близькою до нульової (рис. 1, в, криві 3, 4). Аналогічним чином, з поступовим зниженням швидкості набухання, змінюються і криві $\alpha=f(\tau)$ для ПВС-*g*-ПАА_{N1} та ПВС-*g*-ПАА_{N2} (рис. 1, б, криві 1, 2). Це є типовим і для набухання полімерних сіток у добромому розчиннику [13]. Дещо інший характер мають кінетичні криві набухання плівок ПАА та зразка ПВС-*g*-ПАА_{N3} з найбільшою кількістю щеплень. На них проявляються дві "сходинки" набухання (рис. 1, а, б, крива 3). Для зразка ПВС-*g*-ПАА_{N3} перша "сходинка" закінчується приблизно через 1 год контакту з водою, а потім швидкість набухання різко зростає. Для ПАА аналогічне підвищення швидкості набухання відбувається при $\tau > 3$ год. Таке явище можна пояснити, якщо нагадати, що плівки всіх досліджених полімерів до контакту з водою знаходились у склоподібному стані, а вода є відомим пластифікатором гідрофільних полімерів [13]. У таких випадках розчинення полімерів відбувається не лише за рахунок дифузії їх макромолекул з поверхні зразка, а, головним чином, завдяки ефекту пластифікації, тобто зниженню T_g полімеру до температури, нижчої за температуру експерименту [13]. Як показано в багатьох термодинамічних дослідженнях [14], що стосуються, зокрема, і таких полімерів, як поліаміди та полісахариди [13], явище розкльовання полімерів у процесі сорбції гарного розчинника проявляється у виг-

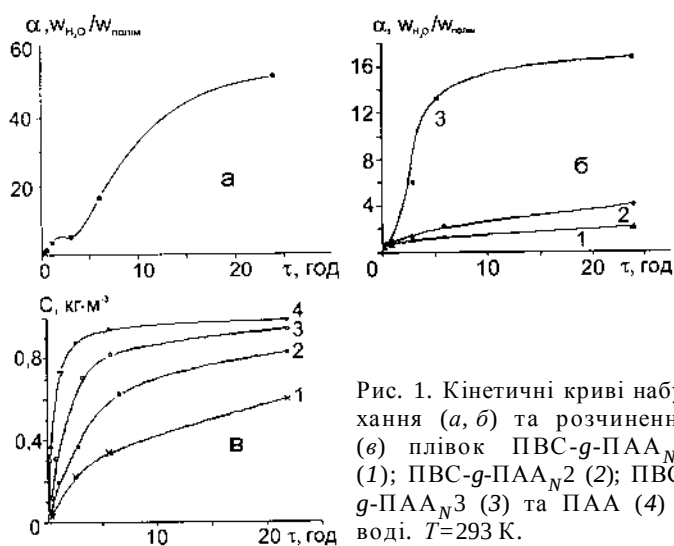


Рис. 1. Кінетичні криві набухання (а, б) та розчинення (в) плівок ПВС-*g*-ПАА_{N1} (1); ПВС-*g*-ПАА_{N2} (2); ПВС-*g*-ПАА_{N3} (3) та ПАА (4) у воді. $T=293 \text{ K}$.

Т а б л и ц я 1

Параметри набухання і розчинення прищеплених кополімерів та індивідуального ПАА

Полімер	$V_n \cdot 10^8$	$V_p \cdot 10^9$	$X_{m_{24}}$	$\alpha_{24},$ $w_{M_2O} / w_{\text{полін}}$	Молекули води *, моль·моль ⁻¹
	кг·с ⁻¹				
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N1}	1.23	0.33	38.7	2.12	8.3
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N2}	1.37	0.83	25.7	3.89	15.1
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N3}	1.47	2.33	6.6	16.67	65.2
ПАА	1.57	2.67	2.0	51.25	201.9

* Зв'язані з однією гідрофільною групою.

ляді переги́ну (*S*-подібного характеру) кривих сорбції при досягненні певного значення тиску парів розчинника, тобто при досягненні певного вмісту пластифікуючого агента. На відміну від цього криві сорбції гарного розчинника плівками полімерів, що знаходяться у високоеластичному стані, мають виражений вогнутий характер [14]. У нашому випадку необхідний для розкльовання вміст води забезпечує лише час експерименту. Тому не дивно, що саме на кінетичних кривих набухання можна спостерігати цей ефект. Таким чином, появу двох "сходинок" на кривих набухання ПВС-*g*-ПАА_{N3} та ПАА ми пов'язуємо з розкльованням залишкового шару даних полімерів через певний час набухання. Однак у випадках набухання ПВС-*g*-ПАА_{N1-2} межа розкльовання співпадає, очевидно, з межею між розчинним і залишковим шарами плівок. Одержані результати вказують на фронтальне набухання плівок ПВС-*g*-ПАА_{N1-3} та ПАА, пошарове розчинення плівок у воді, розкльовання плівок ПВС-*g*-ПАА_{N3} та ПАА в процесі їх набухання.

Досліджений ряд полімерів є дуже привабливим з тієї точки зору, що всі його складові мають практично однаковий вміст гідрофільних груп, здатних сорбувати воду: 0.0141—0.0143 моль·г⁻¹ полімеру. Крім того, масова доля ПВС в прищеплених кополімерах є відносно невеликою ($w_{ПВС} = 0.024—0.040$). Це дозволяє провести чітку кореляцію між структурою даних полімерів та їх поведінкою при набуханні і розчиненні. Як видно (табл. 1), для прищеплених кополімерів швидкості набухання V_n і розчинення V_p плівок зростають при збільшенні N і наближаються до відповідних значень для ПАА. Однак, якщо при переході від ПВС-*g*-ПАА_{N1} до ПАА значення V_n зростає всього на 28 %, то значення V_p — у 8 разів. Фактично, в даному ряду полімерів швид-

кості набухання і розчинення плівок зближуються, проте і в найкращому варіанті (для ПАА) V_n перевищує V_p більш, ніж на порядок. У відповідності зі зростанням V_n та V_p при переході від ПВС-*g*-ПАА_{N1} до ПАА зменшується доля нерозчинного шару полімеру, що залишається на скельцях через 24 год (X_{m24}), і для зразків ПВС-*g*-ПАА_{N3} та ПАА різко підвищується ступінь набухання залишкового шару α_{24} (табл. 1). Останній факт є додатковим аргументом на користь розкльовання плівок цих полімерів при набуханні. Показовою є також різ-

ниця в кількості молекул води, що приходяться на одну гідрофільну групу кожного полімеру в залишковому шарі через 24 год (остання колонка таблиці). В результаті найменш гідрофільним серед прищеплених кополімерів виявляється ПВС-*g*-ПАА_{N1} з найнижчою густиною прищеплених ланцюгів. При зростанні N спорідненість до води підвищується.

Теоретичний опис явища набухання найбільш детально пророблений для полімерних сіток [15]. Ключовою величиною в цих теоріях є тиск набухання, який відображає різницю хімічних потенціалів розчинника всередині та поза межами набухаючої сітки, а також баланс розтягуючих та стискаючих сил, що діють на сітку в розчиннику. Для нейонних сіток тиск набухання π_{net} складається з двох внесків — осмотичного π_{osm} , який відображає взаємодію полімеру з розчинником, та пружного π_{el} , який пов'язаний з деформацією ланцюгів сітки і визначається їх конформаційними властивостями [15]:

$$\pi_{net} = \pi_{osm} + \pi_{el}. \quad (2)$$

Набухання сіток відбувається до тих пір, поки осмотичний внесок буде компенсований їх пружним розтягуванням і π_{net} буде дорівнювати нулю. Конкретні вирази для кожного внеску можуть бути знайдені, базуючись на тій чи іншій теоретичній моделі, однак найчастіше розрахунок цих внесків проводять на базі теорії Флорі-Хаггінса. Зокрема, для першого внеску:

$$\pi_{osm} = -(RT/V_1) \cdot [\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \cdot \phi_2^2], \quad (3)$$

де V_1 — мольний об'єм розчинника; ϕ_2 — об'ємна доля полімеру в набухлом полімерному зразку; χ — параметр взаємодії полімер—розчинник.

Розрахункова формула для другого внеску містить два найважливіших параметри сітки, а

сама: f — функціональність вузлів сітки та X_e — середній ступінь полімеризації ланцюгів між вузлами сітки, яка характеризує густину шивки [15].

Процес набухання фізичних сіток (ними є, зокрема, набухаючі шари ПАА та ПВС- g -ПАА $_N$) при відносно невеликих ступенях набухання відбувається по суті аналогічним чином, як і набухання хімічних сіток. Різними в обох процесах, особливо при високих ступенях набухання, є пружні внески π_{el} в загальний тиск набухання, оскільки необмежене набухання фізичних сіток супроводжується неухильним зменшенням густини сітки завдяки руйнуванню нековалентних зв'язків між сегментами макромолекул. Відповідна теоретична модель для розрахунку π_{el} при набуханні фізичних сіток у літературі відсутня. Тому оцінимо хоча б внесок π_{osm} у загальний тиск набухання, використовуючи формулу (3) і дані рис. 1, а, б. При цьому для розрахунку об'ємної долі полімеру в набухлomu шарі використаємо співвідношення [15]:

$$\phi_2 = \frac{\rho_s}{\rho_p \cdot \alpha + \rho_s}, \quad (4)$$

в якому ρ_s — щільність води, ρ_p — щільність сухого полімеру ($\rho_{ПАА} = 1.35 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [2]); α — ступінь набухання полімеру. Далі, при визначенні π_{osm} використаємо значення $\chi = 0.49$ для гелів ПАА [15]. Результати розрахунків (рис. 2) є найбільш коректними для ПАА, оскільки його лінійні макромолекули якнайбільше відповідають теоретичній моделі Флорі. Макромолекули ПВС- g -ПАА $_N$ мають специфічну розгалужену будову. Тому для набухання їх плівок розрахунки $\pi_{osm} = f(t)$ є лише оціночними, хоча і мають певну користь для розуміння причин зниження швидкості набухання у часі. Як видно з рис. 2, в ході проникнення в плівки все більшої кількості молекул води величина π_{osm} в залишкових набухлих шарах закономірно знижується. Аналогічний результат дає ек-

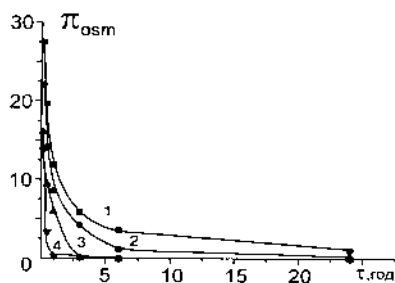


Рис. 2. Зміна у часі осмотичної складової тиску набухання для ПВС- g -ПАА $_N$ 1 (1); ПВС- g -ПАА $_N$ 2 (2); ПВС- g -ПАА $_N$ 3 (3) та ПАА (4).

периментальне вимірювання зміни тиску набухання в полімерних сітках у процесі набухання [15]. Зниженням тиску набухання і обумовлено послідовне зменшення V_H полімерів на рис. 1.

У розрахунках π_{osm} була використана в першому наближенні єдина для всіх полімерів константа Флорі–Хаггінса χ . Однак дані рис. 1, табл. 1, а також значення другого віріального коефіцієнту A_2 у водних розчинах даних кополімерів (їх визначали методом пружного світлорозсіювання [8]), які збільшуються при зростанні N , свідчать про те, що досліджені полімери утворюють наступний ряд по зменшенню термодинамічної спорідненості до води:

$$\text{ПАА} > \text{ПВС-}g\text{-ПАА}_N3 > \text{ПВС-}g\text{-ПАА}_N2 > \text{ПВС-}g\text{-ПАА}_N1.$$

При цьому величина χ повинна зростати, починаючи з $\chi = 0.49$ для ПАА. Згідно з оцінками, це не приведе до зміни характеру кривих на рис. 2, а викличе лише зменшення перших значень π_{osm} для прищеплених кополімерів і більш повільне зниження цих величин у часі. Зауважимо, що на поведінку полімерів при набуханні і розчиненні впливає не тільки вказаний термодинамічний фактор, але й інші фактори, від яких залежить коефіцієнт дифузії розчинника: фазовий стан полімеру, щільність упаковки його сегментів, ефект кластеризації молекул води в полімерах тощо [13]. Якщо подивитися з цього боку на досліджені системи полімер–розчинник, можна констатувати: 1) всі полімерні плівки до набухання знаходяться в одному фазовому стані; 2) щільність упаковки сегментів в ряду кополімерів підвищується з ростом N (дані роботи [16]), що ніяк не узгоджується зі збільшенням їх розчинності у воді; 3) фактор кластероутворення відіграє значну роль лише в процесах сорбції і дифузії води в гідрофобних полімерах [13]. Таким чином, зміну термодинамічної спорідненості до води в дослідженому ряду полімерів можна вважати головним фактором, який визначає різницю в їх поведінці при набуханні і розчиненні.

Постає питання, чим може бути обумовлена різна спорідненість до води полімерів, які містять однакову кількість гідрофільних груп, здатних сильно адсорбувати молекули води? Маються на увазі, перш за все, первинні амідні групи, які зв'язують у воді до 4 молекул води кожна і тому займають провідне положення серед інших нейоногенних гідрофільних груп [13]. Відповіддю на це питання може бути лише різна доступність гідрофільних груп для води, що пов'язано зі змі-

нами в структурі макромолекул ПВС-*g*-ПАА_N при збільшенні густини щеплень. Дійсно, утворення в макромолекулах кополімерів системи Н-зв'язків типу основа—щеплення за участю гідроксильних і амідних груп та щеплення—щеплення (*цис-транс*-мультимери амідних груп) [8] повинно екранувати частину гідрофільних груп від води і знижувати спорідненість кополімерів до води. Аналогічні ефекти спостерігаються і при утворенні інтермолекулярних полікомплексів (ІнтраПК) [17]. Відзначимо, що розподіл амідних груп ПВС-*g*-ПАА_N між вказаними типами Н-зв'язків суттєво залежить від кількості (густини) щеплень [8]. Коли кількість щеплень мала ($N \leq 31$), утворюється відносно більше Н-зв'язків типу основа—щеплення і менше — типу щеплення—щеплення. Однак при значній кількості щеплень ($N > 31$) число Н-зв'язків між основним і щепленими ланцюгами суттєво зменшується (за рахунок стеричних перешкод), а число Н-зв'язків між сусідніми щепленнями росте [8].

Разом з тим молекули води можуть виступати як конкурент і викликати руйнування тих чи інших Н-зв'язків у процесі набухання кополімерів. У світлі цього нагадаємо результати аналізу, зробленого нами в роботі [18] щодо відносної сили певних Н-зв'язків, яка залежить від електронота протонодонорної здатності хімічних груп, що їх утворюють. У відповідності з ним, в процесах набухання і розчинення ПВС-*g*-ПАА_N у воді слід чекати руйнування *транс*-мультимерів амідних груп, але збереження енергетично більш сильних *цис-транс*-асоціатів і, головне, Н-зв'язків типу основа—щеплення [18], які відповідають за утворення ІнтраПК. Дані роботи підтверджують цей прогноз і разом з обговореним вище характером змін у системі Н-зв'язків ПВС-*g*-ПАА_N1-3 при збільшенні N [8] приводять до висновку, що в процесі набухання і розчинення прищеплених кополімерів не відбувається руйнування структури ІнтраПК, а зростання термодинамічної спорідненості до води в даному ряду кополімерів обумовлене лише зменшенням загальної кількості Н-зв'язків між основним і прищепленими ланцюгами.

Як було показано нами в попередніх роботах [10], швидка сорбція плівками ПВС-*g*-ПАА_N фенолу з води у сполученні з чутливим УФ-спектроскопічним методом реєстрації є основою використання цих плівок як високоефективних сенсорів на дану речовину. Однак початкова швидкість сорбції фенолу з води $V_{\text{ф}} = 8.05 \cdot 10^{-4}$ моль_ф · (осн-моль_{ПАА} · с)⁻¹, визначена за даними УФ-спект-

роскопії для зразка ПВС-*g*-ПАА_N2 [10], виявляється в 3.5 рази нижче, ніж швидкість сорбції самої води даним кополімером $V_{\text{H}_2\text{O}} = 2.814 \cdot 10^{-3}$ моль_{H₂O} · (осн-моль_{ПАА} · с)⁻¹, яка була розрахована на основі V_{H} в табл. 1. Це означає, що процеси набухання і розчинення ПВС-*g*-ПАА_N у воді, які тісно пов'язані з молекулярною будовою кополімерів, повинні суттєво впливати на їх сорбційну здатність до фенолу. Разом з тим, в багатоконцентній природній (річковій) воді не тільки структура кополімерів, але й ще два фактори будуть визначати сенсорні властивості плівок по відношенню до фенолу. Один з них — конкурентна сорбція плівками інших, переважно низькомолекулярних компонентів річкової води. Другий — вплив основних компонентів річкової води на процеси набухання і розчинення плівок. Малий розмір молекул фенолу, а також отримані раніше дані про комплексоутворення фенолу з макромолекулами ПВС-*g*-ПАА_N у водному середовищі [9] і значне (до 38 % мас.) виведення фенолу з сильно забрудненої ним (до 20 мг · дм⁻³) річкової води при її коагуляційно-флокуляційному очищенні з використанням як флокулянтів даних кополімерів [19] дають підстави прогнозувати високу вибірковість сорбції фенолу плівками ПВС-*g*-ПАА_N на фоні інших компонентів річкової води (безпосередні експерименти в цьому плані — предмет подальших досліджень). Інша цікава річ — можливий вплив основних високомолекулярних компонентів річкової води, зокрема гумінової кислоти, яка також має термодинамічну спорідненість до кополімерів (на це вказує комплексоутворення ГК з ПВС-*g*-ПАА_N у водному середовищі [19]), але завдяки великому розміру макромолекул практично не сорбується набухаючими плівками [10]. Дійсно, початкова масова швидкість сорбції ГК плівками ПВС-*g*-ПАА_N у 10 разів нижча, ніж фенолу. В результаті створюються умови взаємодії між ГК і макромолекулами ПВС-*g*-ПАА_N переважно на поверхні плівок. У зв'язку з цим цікаво було вивчити вплив ГК на процеси набухання і розчинення плівок прищеплених кополімерів.

У цій серії досліджень використовували зразок ПВС-*g*-ПАА_N2 та зразок ГК, виділений з торфу, який був комерційним продуктом. За даними гель-хроматографії зразок ГК містив 4 фракції з $M_w < 250$ (14.9 % мас.), 5— $15 \cdot 10^3$ (12.5 % мас.), 3— $5 \cdot 10^4$ (16.7 % мас.) та 6— $7 \cdot 10^4$ (55.9 % мас.). ГК розчиняли у воді з додаванням NaOH. Експерименти виконували аналогічним чином, як і попередні дослідження набухання і розчинен-

ня ПВС-*g*-ПАА_N у воді, тобто одна плівка давала по одній точці на результуючих кривих. На рис. 3 показані криві набухання і розчинення плівок ПВС-*g*-ПАА_N2 в розчинах ГК і у воді. Видно, що обидві криві на рис. 3, а практично співпадають на початку процесу, але потім, при $\tau \geq 30$ хв, крива набухання ПВС-*g*-ПАА_N2 в розчині ГК (крива 2) йде значно вище, ніж крива набухання у воді (крива 1). Більш активно розвивається в розчинах ГК і процес розчинення плівок (рис. 3, б). Результати розрахунків дозволяють більш конкретно обговорити різницю обох процесів (табл. 2), зокрема, практично однакові значення V_n і вдвічі більше значення V_p в розчинах ГК, ніж у воді. Зростання швидкості розчинення плівок у присутності ГК підтверджує і зменшення величини X_{m24} (масової долі кополімеру, що залишається на скельцях через 24 год) в табл. 2. Привертає увагу також значне (в 1.7 рази) зростання ступеня набухання α_{24} під впливом ГК. Розглянемо отримані результати з двох позицій. З однієї точки зору, можна передбачати, що в розчинах ГК процес набухання плівок ПВС-*g*-ПАА_N2 починається переважно з сорбції води, яка має високу термодинамічну спорідненість до кополімеру і малий розмір молекул. Достовірність цієї картини підкріплюють такі факти: 1) практично однакові значення обох V_n в табл. 2; 2) в 35 разів менша початкова швидкість сорбції ГК, ніж води плівками кополімеру (УФ-спектроскопія в роботі [10]); 3) практичне співпадання кривих 1, 2 на рис. 3 протягом перших 30 хв набухання. Далі, через певний час (30 хв), коли полімерний шар плівки достатньо набухне, починається активна сорбція низькомолекулярної, а потім і інших фракцій ГК за рахунок осмотичної складової тиску набухання чи, інакше кажучи, різниці хімі-

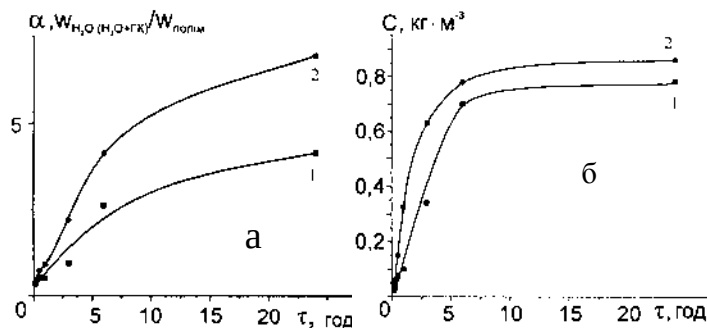


Рис. 3. Криві набухання (а) і розчинення (б) плівок ПВС-*g*-ПАА_N2 у воді (1) та в розчинах ГК ($C=0.02$ кг·м⁻³) (2). $T=293$ К.

чного потенціалу ГК в розчині і в набухаючій плівці. З такої точки зору цікаво оцінити розмір пор плівки, які утворюються за 30 хв набухання. Відомо, що в концентрованих розчинах і гелях вільному руху дифундуючої речовини протидіє головним чином фізична сітка зачеплень, характерний розмір якої можна оцінити за теорією скейлінга [20]: $\zeta_e \sim \phi^{-3/4}$, де ϕ — об'ємна доля полімеру в системі, а величина ζ_e відображає фактично діаметр пори геля [20]. З урахуванням того, що плівка ПВС-*g*-ПАА_N2 на 96 % складається з ПАА, більш доцільно скористатися іншим рівнянням, знайденим з КРЛС експериментів для гідрогелів ПАА [20]: $\zeta_e = 0.985 \cdot \phi^{-0.635}$ (нм). При визначенні діаметра пори плівки об'ємну долю полімеру розраховували за формулою (3) при умові, що в перші 30 хв набухання сорбується переважно вода. Згідно з розрахунками, значення ζ_e через 30 хв набухання складає ще незначну величину — 1.43 нм. В такі пори можуть дифундувати лише низькомолекулярні органічні речовини, які входять до складу найбільш низькомолекулярної фракції ГК. В результаті припущення про початок активної сорбції ГК в плівку через 30 хв набухання стає сумнівним.

З іншої точки зору, можна передбачати, що різке зростання ступеня набухання плівок кополімеру після 30 хв витримки у розчинах ГК пов'язане не з сорбцією ГК, а з додатковою сорбцією води, яка компенсує внесок ГК у загальний тиск набухання. Таку причину додаткового набухання плівок в розчинах ГК можна вважати найбільш вірогідною. Дійсно, згідно з оцінками, додатковий приріст величини α_{24} в розчинах ГК за рахунок сорбції навіть всієї природної органічної речовини повинен складати всього 1 %, а реально він

Т а б л и ц я 2

Параметри набухання і розчинення плівок кополімеру в розчинах ГК та у воді

Кополімер	Розчин- ник	$V_{\text{н}} \cdot 10^8$	$V_{\text{р}} \cdot 10^9$	X_{m24} , % мас.	α_{24} , $w_{\text{ГК}}/w_{\text{полім}}$
		кг·с ⁻¹			
ПВС- <i>g</i> -ПАА _N 2	H ₂ O	1.34	0.67	22.0	4.114
	H ₂ O + ГК*	1.20	1.33	14.0	6.928

* $C_{\text{ГК}} = 0.02 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$

* $C_{ГК} = 0.02$ кг·м⁻³

складає 68.4 %. Щодо помітного підвищення швидкості розчинення плівок ПВС-*g*-ПАА_N2 в розчинах ГК можна додати, що цей ефект пов'язаний, на нашу думку, зі спільною дією двох факторів: обговореного вище збільшення ступеня набухання, а також взаємодії високомолекулярних фракцій ГК з макромолекулами кополімеру на поверхні набуваючої плівки, в результаті чого відбувається "витягування" їх у розчин у вигляді стабільного ІнтерПК.

Таким чином, утворення ІнтерПК в макромолекулах прищеплених кополімерів за рахунок Н-зв'язків між основним і прищепленими ланцюгами яскраво проявляється і в процесах набухання та розчинення плівок кополімерів. Чим більша кількість (густина) щеплень і, відповідно, чим менша кількість Н-зв'язків, стабілізуючих структуру ІнтерПК, тим більша спорідненість ПВС-*g*-ПАА_N до води і тим більші швидкості набухання та розчинення їх плівок. Показано, що зменшення швидкостей набухання і розчинення плівок прищеплених кополімерів і ПАА у часі обумовлено зменшенням тиску набухання по мірі проникнення все більшої кількості розчинника в набуваючі плівки. На основі аналізу форми кривих набухання зроблено висновок про розкльовання залишкового шару плівок ПАА, а також ПВС-*g*-ПАА_N3 з найбільшою кількістю щеплень (*N*=49) в процесі їх набухання. Встановлено, що такий поширений високомолекулярний компонент річкової води, як ГК (яка має термодинамічну спорідненість до прищеплених кополімерів, але завдяки великому розміру макромолекул практично не сорбується їх плівками), значно інтенсифікує процеси набухання і, особливо, розчинення плівок кополімерів. Показано, що визначення параметрів набухання і розчинення плівок ПВС-*g*-ПАА_N і впливу на них ГК є важливою складовою успішного використання плівок прищеплених кополімерів як високочутливих сенсорів на фенол у річковій воді.

РЕЗЮМЕ. На основі досліджень набухання і розчинення, виконаних по спеціально розробленій методикі, установлені структурні особливості привитих сополімерів поліакриламида к полівинилового спирту (ПВС-*g*-ПАА_N) з різним кількістю привитих цепей. Установлено, що при контакті плівок сополімерів і ПАА з водою відбувається фронтальне розширення процесу набухання, послідовне розчинення плівок і, в деяких випадках, фазовий перехід. Показано, що, незважаючи на практично однакове вміст гідрофільних груп, образці сополімерів і ПАА суттєво розлічуються по швидкостям набухання і розчинення. Розсмот-

рен этот эффект с точки зрения изменения водородных связей типа основа—прививка и прививка—прививка в ПВС-*g*-ПАА_N при увеличении количества прививок. Обсуждено влияние на процессы набухания и растворения пленок сополимеров присутствия в воде гуминовой кислоты.

SUMMARY. On the basis of investigations of swelling and dissolution processes, carried out by specially developed method, the structural peculiarities of polyacrylamide-poly(vinyl alcohol) graft copolymers (PVA-*g*-PAA_N) with different graft chains density were ascertained. It was established that at the contact of copolymers and PAA with water the frontal development of swelling process, level-by-level film dissolution and, in some cases, phase transition occurs. It was shown that in spite of practically identical content of hydrophilic groups, the copolymers and PAA samples are differing on swelling and dissolution rates. The discussion of this effect carried out from the point of view of the change of relative quantity of hydrogen bonds like main chain-graft and graft-graft in PVA-*g*-PAA_N at grafts quantity increase. The effect of the humine acid presence in water on the swelling and dissolution processes of copolymer films is discussed.

1. Панюков С.В., Кучанов С.И. // Высокомолекуляр. соединения. -1990. -**A32**, № 4. -С. 744—750.
2. Plavsky M., Mamytkov G., Hanykova L., Dusek K. // Europ. Polym. J. -2002. -**38**. -Р. 875—883.
3. Евсюкова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолекуляр. соединения. -2002. -**A44**, № 5. -С. 802—808.
4. Разумовский Л.П., Мосина Н.Ю., Дружинина Т.В. и др. // Журн. прикл. химии. -1991. -**64**, № 11. -С. 2373—2378.
5. Eastmond G.C., Gibas M., Pacynko W.F., Paprotny J. // J. Membrane Sci. -2002. -**207**. -Р. 29—41.
6. Курятников Э.И., Кисленко В.Н. // Журн. прикл. химии. -2000. -**73**, № 9. -С. 1530—1532.
7. Zheltonozhskaya T.B., Melnik N.P., Ostapchenko S.G. et al. // Ukr. Polym. J. -1995. -**4**, № 3—4. -Р. 137—151.
8. Желтоножская Т.Б., Загданская Н.Е., Демченко О.В. и др. // Успехи химии. -2004. -**73**, № 8. -С. 877—896.
9. Syromyatnikov V.G., Zheltonozhskaya T.B., Demchenko O.V. et al. // Macromol. Symp. -2001. -**166**. -Р. 237—242.
10. Zheltonozhskaya T.B., Demchenko O.V., Syromyatnikov V.G. et al. // Functional materials. -1998. -**5**, № 3. -Р. 398—401.
11. Загданская Н.Е., Желтоножская Т.Б., Сыромятников В.Г. // Вопросы химии и хим. технологии. -2002. -№ 3. -С. 53—58.
12. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Лагутина М.А., Казанский К.С. // Высокомолекуляр. соединения. -1990. -**A32**, № 1. -С. 165—169.
13. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. -М.: Химия, 1987.
14. Тагер А.А., Цилипоткина М.В., Решетько Д.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1975. -**A17**, № 11. -С. 2566—2572.
15. Лагутина М.А., Дубровский С.А. // Там же. -1996.

-А38, № 9. -С. 1587—1592.

16. Куцевол Н.В., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В. и др. // там же. -2004. -А46, № 5. -С. 839—843.
17. Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. -1991. -60, № 7. -С. 1570—1595.
18. Желтоножська Т.Б., Мельник Н.П., Момот Л.М.,

Усков І.О. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 6. -С. 658—664.

19. Demchenko O.V., Zheltonozhskaya T.B., Kutsevol N.V. et al. // Chem. Inz. Ekol. -2001. -8, № 5. -Р. 463—478.
20. Протозанова Е.Е., Архипович Г.Н., Ливишц М.А., Казанский К.С. // Высокомолекуляр. соединения. -1996. -А38, № 2. -С. 315—322.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 18.03.2005

УДК 541.64:678.6

Т.И. Кадурин, С.И. Лобок, Л.И. Лаевская, А.В. Шевчук, А.А. Бровко,
А.А. Кочетов, В.В. Шевченко

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ГЕНЕРАЦИИ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭПОКСИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Методом динамического механического термического анализа исследовано влияние степени генерации гиперразветвленных сложных полиэфиров на структуру и физико-механические свойства эпоксиизоциануратных полимеров. Установлено, что гиперразветвленные полиэфиры представляют собой слабо сегрегированные сетки. Обнаружено, что увеличение степени функциональности влияет на уровень микрофазового разделения. Показано, что введение до 3 % гиперразветвленных полиэфир-полиолов способствует эластификации эпоксиизоциануратов, устраняет хрупкость полимера.

Введение полиэфир-полиольных модификаторов в структуру эпоксиизоциануратных полимеров является эффективным методом их химической модификации, позволяющим активно влиять на физико-механические свойства термически стойких материалов. Данная модификация направлена на образование в структуре гетероциклической эпоксиизоциануратной матрицы межциклических уретановых фрагментов. Этого можно достичь, используя одновременно реакции циклотримеризации изоцианатного компонента и уретанообразования, проходящие в смесевой композиции, состоящей из эпоксидного олигомера, полиэфира и полиизоцианата [1, 2].

В работе [3] была установлена эффективность применения полиэфир-полиолов в данных системах и показано, что структурные изменения в полимерной матрице существенно зависят от молекулярной архитектуры используемых полиэфиров, которая менялась от линейного до гиперразветвленного строения. При этом особый интерес в силу своей нетрадиционной молекулярной архитектуры вызывают гиперразветвленные сложные полиэфир-полиолы (ГРП), являющиеся в настоящее время перспективными объектами исследования в плане модификации полимерных композиций, их синтеза и применения [4, 5].

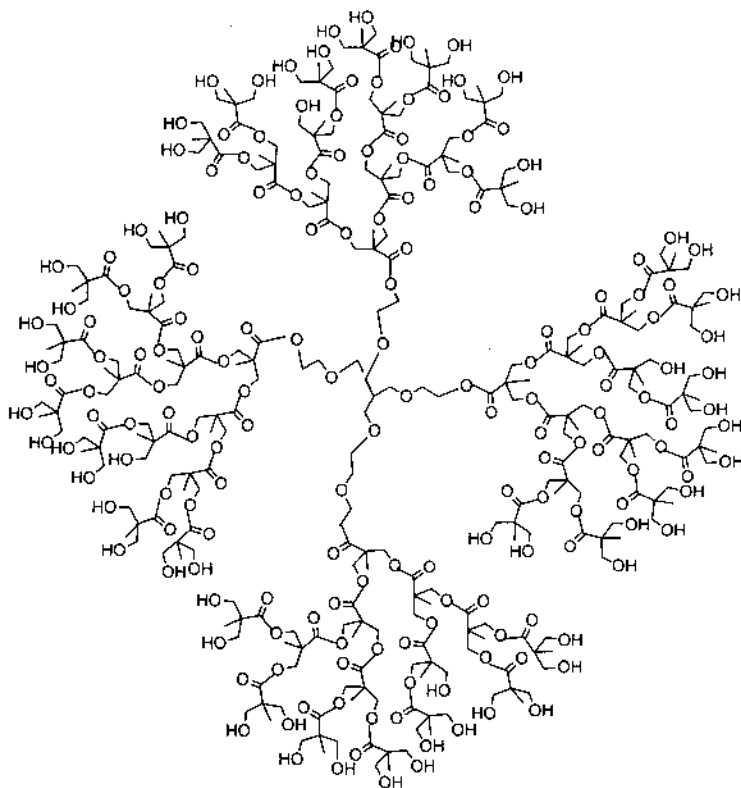
Как было показано нами ранее [3], по степени влияния на структуру и свойства полимерной матрицы алифатический ГРП третьей степени генерации занимает несоответствующее его сверхбольшой функциональности промежуточное положение между би- и трехфункциональными полиэфирами. В связи с этим представляло интерес изучить влияние степени функциональности ГРП на микрофазовую структуру и физико-механические свойства модифицированных эпоксиизоциануратов.

В настоящей статье представлены результаты исследования вязкоупругих свойств эпоксиизоциануратов, модифицированных ГРП различной степени генерации, то есть эпоксиполиизоциануратполиуретанов.

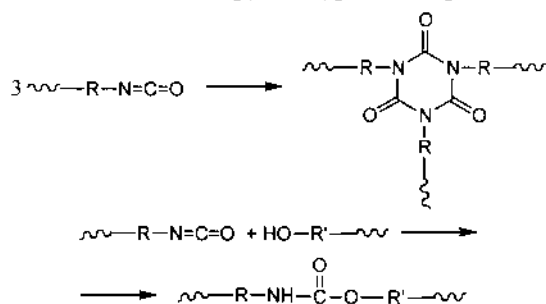
Для синтеза эпоксиполиизоциануратполиуретанов были использованы следующие компоненты: эпоксидная смола ЭД-20 (M_n 450 г/моль, содержание эпоксидных групп $(17.8 \pm 0.1) \%$, ОН-групп $(2.17 \pm 0.1) \%$); полиизоцианат марки Д, ПИЦ-Д (содержание NCO-групп $(29.2 \pm 0.1) \%$); гиперразветвленные алифатические полиэфир-полиолы различной степени генерации, обобщенная структура которых приведена ниже, (продукты взаимодействия этоксилированного пентаэритрита с 2,2-диметилпропионовой кислотой, Vol-

© Т.И. Кадурин, С.И. Лобок, Л.И. Лаевская, А.В. Шевчук, А.А. Бровко, А.А. Кочетов, В.В. Шевченко, 2006

torn ТМ Н₂₀, Н₃₀, Н₄₀ (Perstorp АВ, Швеция) со следующими характеристиками: М_w 2100, 3728, 5100 г/моль, условная средняя функциональность $f = 16, 32, 64$). Структурная формула ГРП третьей степени генерации с $f = 64$ представлена ниже.



Синтез гетероциклических уретансодержащих эпоксиполиизоциануратов (эпоксиполиизоциануратполиуретанов) в смеси ЭД-20, ПИЦ-Д и ГРП осуществляли при $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$, что обеспечивало одновременное прохождение реакций тримеризации изоцианатных групп и уретанообразования [6]:



Такой метод синтеза дает возможность формировать полимерную матрицу, состоящую из основного каркаса — изоциануратных гетероциклов и из промежуточных включений уретановых фрагментов, имеющих различную степень сшив-

ки в зависимости от сверхвысокой функциональности используемого ГРП.

Для исследований были получены пленкообразующие полимеры с соотношением исходных компонентов ЭД-20:ГРП:ПИЦ, равным 0.8:0.2:1.0 в эквивалентах. Полимерные матрицы получали и исследовали как пленки и покрытия. Реакционноспособные смесевые композиции в виде 50%-х растворов в циклогексаноне наносили на стеклянные и металлические подложки и отверждали при $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$. Свободные пленки получали аналогичным способом на лавсановых пленках. В ходе эксперимента были использованы следующие методы исследований: ИК-спектроскопия, метод динамического механического термического анализа (ДМТА), метод определения гель-фракции, а также методики (ГОСТ) исследования пленкообразующих полимеров. ДМТА-исследования проводили на лабораторном релаксметре [7] в режиме периодического растяжения с частотой 100 Гц в температурном интервале от 220 до 400 К при скорости нагрева 1.5—2.0 град/мин. Температуру стеклования (T_g) или температуру релаксационных переходов определяли по положению максимумов на кривой зависимости модуля механических потерь от температуры $E''=f(T)$.

На рис. 1 приведены результаты исследований вязкоупругих свойств синтезированных полимеров в зависимости от температуры. Из кривых рисунка видны значительные изменения значений T_g исследуемых полимеров в зависимости от функциональности (степени генерации) ГРП, что, в первую очередь, свидетельствует об изменении плотности сшивки или молекулярной массы отрезков цепи между узлами сетки (M_c) полимерной матрицы. Причем T_g зависит от функциональности (M_w) полиэфиров нелинейно. Так, увеличение степени генерации ГРП с 16 до 32 приводит к увеличению T_g на 40 К. Дальнейшее же увеличение степени генерации до $f=64$ не изменяет T_g . Таким образом, наблюдается некое насыщение системы функциональными группами. Увеличение T_g , а также снижение интенсивности и уширение релаксационных пиков модуля механических потерь (E'') полимеров на основе ГРП Н₃₀ и Н₄₀ однозначно указывают на увеличении их плотности сшивки по сравнению с системой на основе ГРП Н₂₀ (рис. 1, кривые 2' и 3') [8].

Отметим, что увеличение значения f с 16 до 64 приводит не только к увеличению степени сшивки, но и к перераспределению физических связей в исследуемых сетках. Об этом можно судить по снижению значений динамического модуля упругости (E') в области температур ниже T_c (рис. 1, кривая 1–3) [9]. С увеличение функциональности ГРП наблюдается двукратное уменьшение значений E' , указывающее, в свою очередь, на снижение уровня меж- и внутримолекулярного физического взаимодействия.

Для всех образцов на основе ГРП независимо от степени генерации на графике зависимости $E''=f(T)$ (рис. 1, кривые 1'–3') наблюдается один релаксационный максимум, характерный для однофазных систем, что, казалось бы, свидетельствует о формировании однородной сетчатой структуры полимеров. Однако наличие на низкотемпературном крыле релаксационного пика в интервале температур от 298 до 343 К (кривая 1'), от 298 до 353 К (кривая 2') и от 323 до 358 К (кривая 3') плеча можно рассматривать как свидетельство формирования микрогетерогенной структуры. На это указывает и наличие дополнительных изгибов на кривых $E'=f(T)$ (рис. 1, кривые 1–3). Микрофазовое разделение, очевидно, является следствием того, что в результате экранирования в ГРП части ОН-групп они не принимают участия в реакции полиуретанообразования, что было показано в работе [3] и поэтому не встраивается в общую структуру формирующейся сетки.

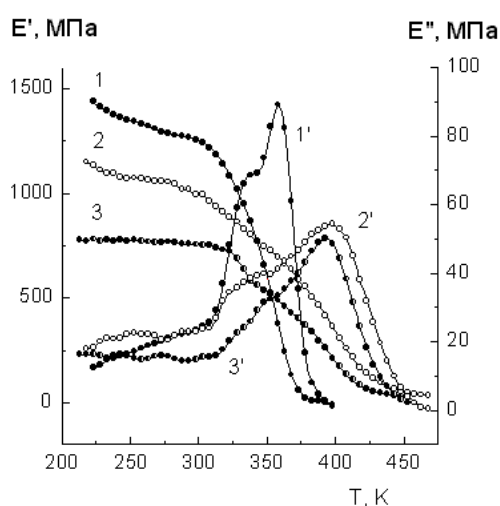


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля упругости (E') (1–3) и модуля механических потерь (E'') (1'–3') эпоксиполиизоциануратполиуретанов с разными полиэфир-модификаторами: 1,1' — ГРП H_{20} ; 2,2' — ГРП H_{30} ; 3,3' — ГРП H_{40} .

Рассмотрим, как степень генерации ГРП влияет на уровень микрогетерогенности исследуемых систем. Ее качественную оценку позволяет провести анализ кривых $E''=f(T)$, который основывается на учете интенсивности и положении наблюдаемых релаксационных переходов.

Как видно из рис. 1 (кривые 1'–3'), при увеличении степени генерации ГРП до $f=32$ температурный интервал, в котором наблюдается релаксационный пик (кривая 2'), увеличивается на 55 К. При этом область дополнительного температурного перехода расширяется на 10 К, а расстояние между максимумом пика и границей плеча увеличивается с 15 (для полимера на основе ГРП с $f=16$) до 45 К. Такое изменение поведения кривой $E''=f(T)$ на качественном уровне свидетельствует об увеличении уровня микрогетерогенности полимера на основе ГРП $f=32$. В свою очередь, увеличение степени генерации ГРП до $f=64$ приводит к обратному эффекту. Из рис. 1 (кривая 3') видно, что наблюдается вырождение плеча, то есть интенсивность дополнительного релаксационного перехода заметно снижается, что может указывать на снижение уровня микрогетерогенности. Такое поведение может быть обусловлено тем, что с увеличением степени генерации ГРП увеличивается и его молекулярная масса, а это, в свою очередь, из-за увеличения вероятности образования дополнительных зацеплений может препятствовать микрофазовому разделению.

Очевидно, что обнаруженные зависимости связаны с особенностью архитектурного оформления молекул ГРП, которое способствует образованию внутримолекулярных водородных связей в молекулах и обеспечивает различную степень экранирования ОН-групп ГРП в зависимости от степени генерации ГРП, что в разной степени блокирует участие ОН-группы в реакции уретанообразования. О связанности ОН-групп водородными связями свидетельствуют ИК-спектральные исследования. Как видно из фрагментов ИК-спектров исходных ГРП в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, б), относящейся к валентным колебаниям ОН-групп, характер данных полос, сдвинутых в область $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, свидетельствует об образовании довольно сильных водородных связей в молекулах ГРП. На рис. 2, б представлены фрагменты спектров валентных колебаний NCO-групп в области 2275 см^{-1} и ОН-групп полиуретанов, полученных с участием ГРП разной степени генерации, отвержденных при 120°C в течение 8 ч. Данные спектры в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии достаточно

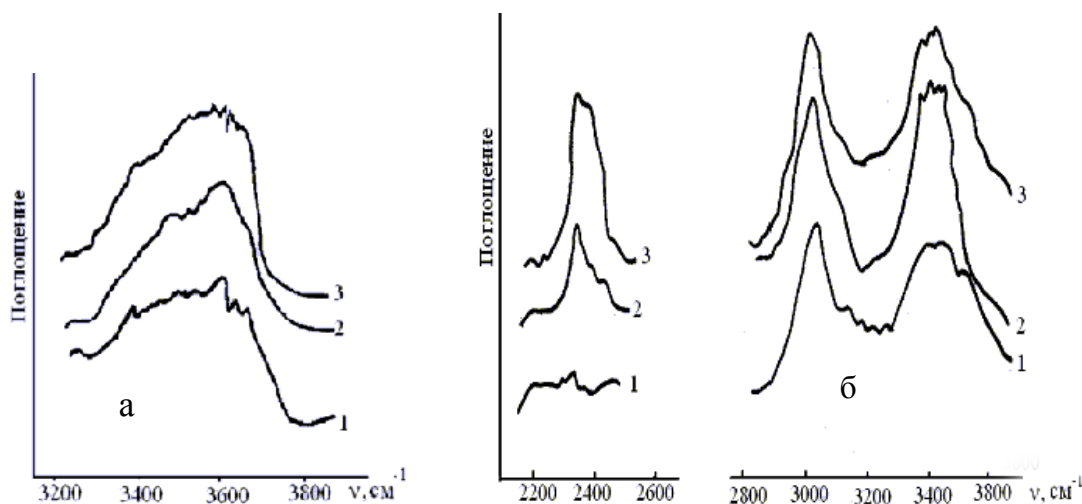


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров исходных ГРП (а) и полиуретанов на их основе (б):
1 — ГРП H_{20} ; 2 — ГРП H_{30} ; 3 — ГРП H_{40} .

большого количества непрореагировавших ОН- и NCO-групп в полимерах (кроме H_2O). На ИК-спектре полосы колебаний ОН-групп сдвинуты в область 3600 см^{-1} (имеют плечо в этой области). В то же время, как было показано в работе [3], в ИК-спектрах эпоксиполиизоциануратов, модифицированных традиционными полиэфирами линейного и разветвленного строения, а также немодифицированных эпоксиполиизоциануратов, отвержденных в том же режиме, отсутствуют полосы валентных колебаний, относящихся к NCO- и ОН-группам. Из рис. 2, б видно, что ИК-спектры полимера с ГРП H_{20} практически не прописывают полосу валентных колебаний NCO-групп (2275 см^{-1}) и имеют слабо выраженное плечо в области 3600 см^{-1} (рис. 2, б, кривая 1). С ростом степени генерации ГРП, то есть их функциональности, интенсивность этой полосы увеличивается, что может служить подтверждением предположения об увеличении количества экранированных (малодоступных) ОН-групп в молекулах ГРП с ростом их функциональности.

Об увеличении степени экранирования ОН-групп в ГРП с ростом их функциональности может также свидетельствовать снижение активности ГРП в процессе формирования сетчатой структуры полиуретанов на их основе с ростом их разветвленности. Исследование процесса гелеобразования полиуретановых композиций эквивалентного соотношения ГРП и ПИЦ по изменению вязкости (жизнеспособности) системы при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ указывает на значительное падение скорости образования шитого полимера с ростом средней функциональности системы (рис. 3). Как видно, наи-

более активным ГРП в процессе формирования сетки полиуретана выступает ГРП H_{20} . Реакционная способность ГРП в реакции гелеобразования падает в ряду $H_{20} > H_{30} > H_{40}$, то есть с ростом степени генерации ГРП, что не адекватно теории Флори.

В табл. 1 представлены результаты исследований физико-механических свойств полимерных покрытий на основе эпоксиполиизоциануратов, модифицированных ГРП различной степени генерации. Следует отметить, что применение данных ГРП как модификаторов (до 3 % мас.) в сверхжестких эпоксиизоциануратных полимерах оказывает незначительное влияние на их физико-механические свойства. Наиболее сильное влияние изменение функциональности ГРП оказывает на адгезионные свойства покрытий, что обусловлено, очевидно, действием свободных ОН-групп. С ростом функциональности ГРП наблюдается и рост адгезии покрытия.

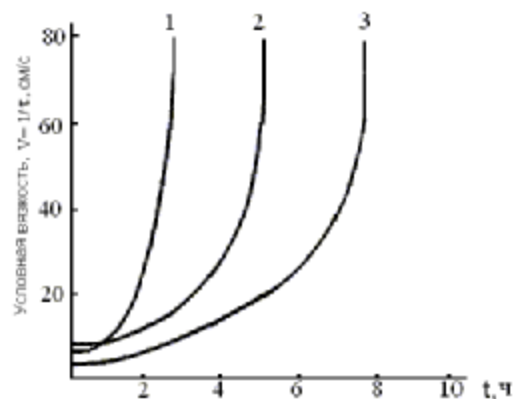


Рис. 3. Жизнеспособность полиуретановых композиций на основе различных ГРП: 1 — H_{20} ; 2 — H_{30} ; 3 — H_{40} .

Т а б л и ц а 1

Физико-механические свойства эпоксиполиизоциануратполиуретановых покрытий

ГРП	Содержание гель-фракции, % мас.	Твердость на МЭ-3, отн. ед.	Адгезия к стали, МПа	Стойкость к уда- ру на У-1А, пря- мой / обратный, Дж	Эластичность по Эриксену, мм	Водопоглоще- ние, % мас.
Б/мод.	80	0.60	19.0	3 / 2	<1	0.36
H_{20}	80	0.68	6.5	4 / 3	3.0	1.00
H_{30}	76	0.68	13.0	5 / 2	2.5	0.90
H_{40}	70	0.65	15.0	4 / 3	3.2	0.83

Т а б л и ц а 2

Физико-механические свойства полиуретановых покрытий на основе ГРП и ПИЦ

ГРП	Содержание гель-фрак- ции, % мас.	Твердость на МЭ-3, отн. ед.	Адгезия к стали, МПа	Стойкость к удару на У-1А, Дж	Эластич- ность по Эриксену, мм	Водопогло- щение, % мас.	Жизнеспособ- ность 30 %-го р-ра, ч
H_{20}	83	0.8	4.6	5	5.0	3.0	2.0
H_{30}	85	0.8	7.3	5	4.3	2.1	4.5
H_{40}	87	0.8	14.0	4	6.5	2.0	7.5

Данные табл. 2 демонстрируют свойства полиуретановых композиций, полученных на основе ГРП и ПИЦ. Как видно, наблюдается четкая корреляция характеристик физико-механических показателей отвержденной композиции от функциональности ГРП.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены некоторые особенности формирования эпоксиизоциануратных композиций и свойств покрытий на их основе при использовании в качестве модификаторов алифатических ГРП различной степени генерации. Показано, что температуры стеклования синтезированных эпоксиполиизоциануратполиуретановых пленкообразующих полимеров нелинейно зависят от функциональности ГРП, так же, как физико-механические свойства сформированных покрытий. Установлено, что исследованные системы являются слабо-сегрегированными сетками, уровень микрогетерогенности которых с увеличением степени функциональности ГРП может приводить как к углублению микрофазового разделения в сшитой системе, так и к снижению гетерогенности последней. Установлено, что активность ГРП в процессе формирования полиуретановой полимерной сетки падает с ростом их функциональности.

РЕЗЮМЕ. Методом динамічного механічного термічного аналізу вивчено вплив ступеня генерації на

структуру і фізико-механічні властивості ізоціануратних полімерів. Встановлено, що гіперрозгалужені поліестери є слабо сегрегованими сітками. Виявлено, що підвищення ступеня функціональності впливає на рівень мікрофазового розділення системи. Показано, що введення до 3 % гіперрозгалужених поліестерів сприяє еластифікації епоксидізоціануратів, усуває ламкість полімеру.

SUMMARY. By using the dynamic mechanical thermal analysis method the effect of hyperbranched polyesters having a various generation degree on the structure and physical and mechanical properties of epoxy-isocyanurate polymers was examined. It was found that hyperbranched polyesters were weakly segregated networks and an increase in functionality degree of hyperbranched polyesters influenced upon microphase separation level of cross-linked system. The introduction of hyper-branched polyesters (up to 3 %) was shown to improve the elasticity and to decrease the brittleness of polymers studied.

1. Кадурина Т.И. // Укр. хим. журн. -1986. -52, № 7. -С. 866—871.
2. Кадурина Т.И., Новикова Т.И., Лобок С.И. и др. // Композиц. полимер. материалы. -2000. -22, № 2. -С. 140—145.
3. Кадурина Т.И., Лобок С.И., Лаевская Л.И. и др. // Полімер. журн. -2004. -26, № 2. -С. 102—106.
4. Zhai X., Peleshanko S., Klimenko N.S. et al. // Macromolecules. -2003. -3, № 9. - P. 3101—3110.
5. Mezzenga R., Boogh L., Plummer C.J.G., J.-A.E.Manson // Polymer. -2001. -42, № 2. -P. 305—317.
6. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Оносова Л.А. // Лако-

- красочн. материалы и их применение. -1978. -№ 6. -С. 6—8.
7. Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В. // Физические методы исследования полимеров. -Киев: Наук. думка, 1981. -С. 85—93.

8. Нильсен Л. // Механические свойства полимеров и полимерных композиций. -М.: Химия, 1978.
9. Конусов Л.И., Шариков В.В. // Пласт. массы. -1972. -№ 9. -С. 66—69.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 29.07.2005

УДК 544.022.822 + 544.774.2

Л.П. Робота, А.В. Коробейник, Ю.Л. Зуб, Ю.В. Савельев, **О.О. Чуйко**

СИНТЕЗ ГІБРИДНИХ ОРГАНІЧНО-НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ З УРЕТАНОВИМИ ФРАГМЕНТАМИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДУ

На основі золь-гель методу розроблено методику синтезу гібридних органічно-неорганічних матеріалів, що містять уретанові та карбаматні фрагменти. Органічною компонентою одержаних матеріалів були діізоціанатфункціоналізовані діюли складу: $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{O})\text{O}-\text{R}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$, де $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ та $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$. Елементорганічною складовою служив 3-амінопропілтриетоксисилан. Показано, що в результаті взаємодії указаних компонентів утворюються попередники з кінцевими триетоксисилільними групами, гідролітична поліконденсація яких веде до формування прозорих гелів. Висушування останніх у вакуумі супроводжується утворенням прозорих склоподібних матеріалів, що не набрякають у неводних розчинниках і не розчиняються у воді.

Серед гібридних органічно-неорганічних матеріалів можна виділити дві групи, які відрізняються одна від одної природою зв'язку між органічною і неорганічною складовими [1]. Як правило, до першої групи відносять гібридні матеріали з фізичним типом зв'язку між органічною та неорганічною компонентами. Друга група об'єднує матеріали з хімічним типом зв'язку між вказаними складовими. Існування хімічного зв'язку між органічною та неорганічною компонентами надає такому гібридному матеріалу нових властивостей, які не притаманні вихідним складовим і викликають значний інтерес з практичної точки зору [2].

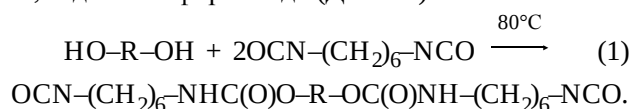
Найбільш поширеним підходом до синтезу матеріалів другої групи є одержання на першому етапі (оліго)полімерів, що містять триалкоксисилільні групи з подальшим їх використанням в реакції гідролітичної поліконденсації [3]. Далі утворені гелі обробляються за допомогою прийомів, характерних для золь-гель методу [4], що веде до утворення ксерогелів з розвинутою сіткою полісилоксанових зв'язків. Слід зазначити, що природа органічної компоненти та умови реакції гідролітичної поліконденсації (природа неводного розчинника та каталізатора, режим гелювання тощо) і обробки гелю (режим старіння,

відмивання та сушки) суттєво впливають на властивості та морфологію кінцевих продуктів. Слід відзначити, що матеріали, в яких органічна та елементорганічна складові об'єднані уретановими та карбаматними фрагментами, перспективні для використання як полімерні електроліти [5], фотолюмінесцентні [6, 7], фотохромні [8] та інші оптичні матеріали [9, 10].

Дослідження присвячене розробці оптимальних умов золь-гель синтезу нових гібридних органічно-неорганічних матеріалів, одержаних з використанням діізоціанатфункціоналізованих аліфатичних діолів.

Вихідними речовинами при синтезі служили: 3-амінопропілтриетоксисилан, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (АПТЕС, 98 %, Aldrich); 1,6-діізоціанатогексан (ДІЦГ, 97 %) та мономерні діюли $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$, де $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ та $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$.

Синтез діізоціанатфункціоналізованих аліфатичних діолів (ДІЦФ) складу $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$ проводили в N,N-диметилформаміді (ДМФА) за схемою:



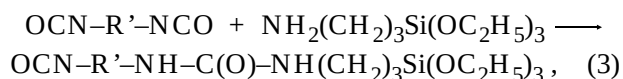
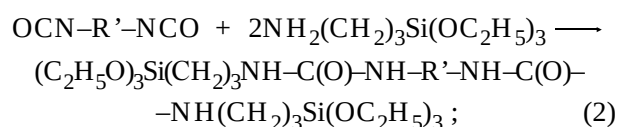
Одержані ДІЦФ використовували для синте-

зу двох серій кремнійвмісних гібридних матеріалів. У першій серії мольне співвідношення ДІЦФ:АПТЕС складало 1:1, в другій — 1:2. Повноту перебігу реакції контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії (UR-20) — до повного зникнення смуг поглинання в області 2200—2300 см⁻¹, характерних для NCO-групи. У кінці реакції розчини прогрівали при 75—80 °С протягом 1—2 год. До охолоджених розчинів при постійному перемішуванні краплями додавали водний розчин фториду амонію (мольне співвідношення АПТЕС : вода : фторид-йон складало 1:1.5:0.01). Утворення прозорого гелю відбувалось протягом 20—30 хв, що супроводжувалось явищем опалесценції. Через 24 год гель подрібнювали і сушили у вакуум-сушильній шафі при 60 °С протягом 48 год.

Діізоціанатна функціоналізація аліфатичних діолів є загальновідомим прийомом у синтезі поліуретанів. Оскільки діізоціанатфункціоналізовані етиленгліколь, діетиленгліколь та 1,4-бутандіол добре розчинні в ДМФА, триалкоксисилільний прекурсор силсексвіоксанового наногібрида було одержано в указаному розчиннику взаємодією діізоціанатфункціоналізованого діолу з кремнійвмісним первинним аміном — АПТЕК.

Досліджено кінетику взаємодії 3-амінопропілтриетоксисилану з діізоціанатфункціоналізованим етиленгліколем та діетиленгліколем (таблиця). Перебіг реакції контролювали за співвідношенням інтенсивностей смуг при 2290 і 2950 см⁻¹. Як видно з таблиці, швидкість перебігу реакції ДІЦФ

на основі етиленгліколю з АПТЕС вища при мольному співвідношенні 1:1, в порівнянні з аналогічною реакцією, де мольне співвідношення реагентів складало 1:2. Крім того, для досягнення повноти перебігу реакції в обох випадках розчини необхідно нагрівати при 75—80 °С протягом 1—2 год. Відсутність в ІЧ-спектрах продуктів реакції смуг поглинання в області 2200—2300 см⁻¹ свідчить про повну трансформацію NCO-груп ДІЦФ. Не викликає сумніву, що при співвідношенні ДІЦФ : АПТЕС, рівному 1:2, відбувається утворення лінійних полімерів з карбаматними фрагментами (2), в той час як при співвідношенні ДІЦФ : АПТЕС 1:1 відбувається утворення більш складних полімерів просторової структури [11] за участю реакційноздатних NCO-груп кремнійвмісного ізоціанату (3) і рухомих атомів водню уретанової та карбаматної груп з утворенням алофанатних та біуретових фрагментів в складі полімерного ланцюга:



де R' = -(CH₂)₆-NHC(O)O-R-OC(O)NH-(CH₂)₆.

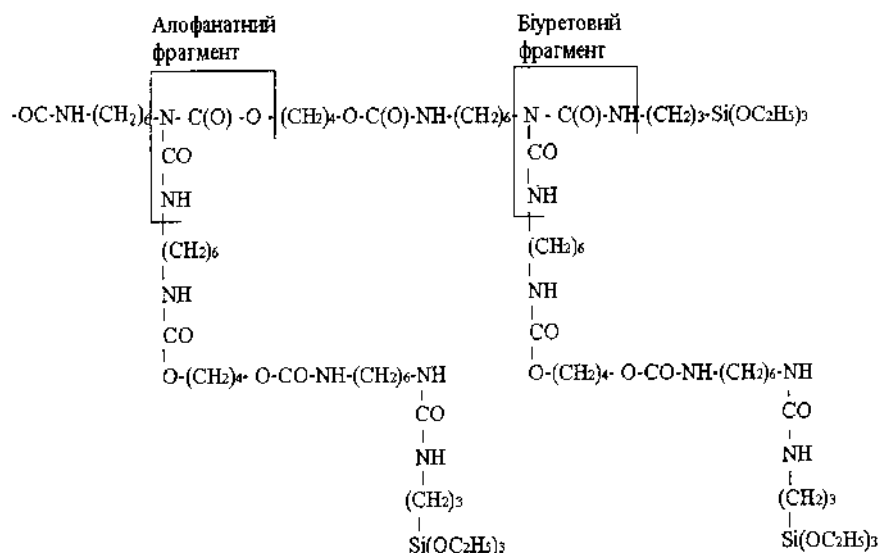
Схематичне зображення такої полімерної структури на прикладі ДІЦФ1,4-бутандіола представлено нижче (див с. 65).

Введення води до охолоджених диметилформамідних розчинів силсексвіоксанових прекурсорів наногібридів у присутності сильного нуклеофілу (фторид-йону) викликає реакцію гідролітичної поліконденсації. Її результатом є утворення прозорих гелів, у яких з часом з'являється опалесценція. Сушка у вакуумі гелів супроводжувалась утворенням ксерогелів у вигляді напівпрозорих склоподібних речовин.

На рис. 1 наведено ІЧ-спектри одержаних ксерогелів (Thermo Nicolet NE-XUS FTIR, з KBr). Слід зазначити, що спектри всіх зразків в області вище 2500 см⁻¹ містять три інтенсивні смуги поглинання при ~2860, ~2930 і 3309—3322 см⁻¹, які відносяться до ν_s(CH), ν_{as}(CH) та ν(NH) груп відповідно [12], що підтверджує наявність у структурі ксерогелів метиленових та амідних ланок і участь

Результати дослідження кінетики взаємодії АПТЕС з деякими діізоціанатами

Взаємодія з діізоціанатом, одержаним на основі			
етиленгліколю (ДІЦ : АПТЕС=1:1)		діетиленгліколю (ДІЦ : АПТЕС=1:2)	
Час / температура	Непрореагований діізоціанат, %	Час / температура	Непрореагований діізоціанат, %
Перед початком реакції / 20 °С	100	Перед початком реакції / 20 °С	100
30 хв / 20 °С	78	5 хв / 20 °С	100
40 хв / 20 °С	70	30 хв / 20 °С	89
17 год / 20 °С	57	40 хв / 80 °С	83
35 хв / 75 °С	50	150 хв / 80 °С	16
60 хв / 75 °С	42	210 хв / 80 °С	2
120 хв / 75 °С	20		
Наступні 24 год / 20 °С	0.3		



му випадку спостерігається перекриття смуг поглинання. Інтенсивна смуга поглинання при 1258 cm^{-1} обумовлена деформаційним позаплощинним коливанням групи CNH (амід ІІ). Імовірно, що валентним коливанням $\nu(\text{C—O})$ ефірних груп відповідає смуга поглинання середньої інтенсивності при $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, яка спостерігається в ІЧ-спектрах зразків, синтезованих з використанням гліколів. ІЧ-спектри ксерогелів, одержаних при співвідношенні ДЦФ : АПТЕС, рівному 1:1 (рис. 1, спектри 1–3), досить подібні до описаних

останніх в утворенні водневих зв'язків.

В ІЧ-спектрах також спостерігається група інтенсивних смуг поглинання в області $1250\text{—}1750\text{ cm}^{-1}$ (рис. 1), але їх кількість та форма залежать від співвідношення ДЦФ : АПТЕС, використаного при синтезі попередників. Так, якщо це співвідношення складало 1:2, то в ІЧ-спектрі ксерогелю, одержаного з використанням попередника на основі 1,4-бутандіолу, ідентифікується інтенсивна і гостра смуга поглинання при 1694 cm^{-1} , яка має плече при 1655 cm^{-1} (рис. 1, спектр 4).

У випадку ІЧ-спектрів ксерогелів, синтезованих з використанням попередників на основі етиленгліколю і діетиленгліколю, теж спостерігається інтенсивна смуга поглинання біля 1706 cm^{-1} . Однак згадане вище плече трансформується в окремі смуги поглинання, які знаходяться відповідно при 1661 і 1652 cm^{-1} (рис. 1, спектри 5,6). Інтенсивна смуга поглинання, що розташована в області $1559\text{—}1585\text{ cm}^{-1}$, уширена і має слабо виражене плече зі сторони низьких частот. Таким чином, перші дві смуги поглинання можна віднести до СО-групи (амід І), а третю — до деформаційного коливання (в площині) групи CNH (амід ІІ) уретанового та карбаматного угруповань відповідно. Тобто в останньо-

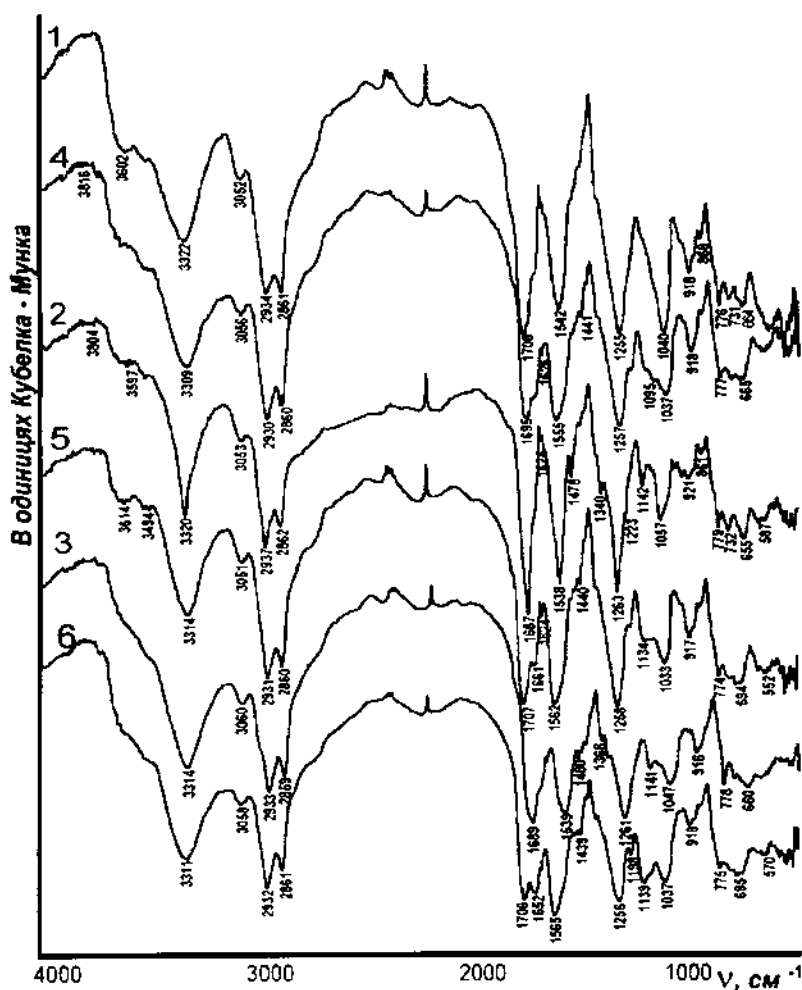


Рис. 1. ІЧ-спектри ксерогелів, одержаних з використанням 1,4-бутандіолу, етиленгліколю і діетиленгліколю при співвідношенні ДЦФ : АПТЕС, рівному 1:1 (1–3) та 1:2 (4–6).

вище. Однак смуга поглинання при $1687\text{--}1706\text{ см}^{-1}$ (амід I) в цих спектрах не має плеча, а наступна інтенсивна смуга поглинання (амід II) зсунута в низькочастотну область на $\sim 17\text{--}46\text{ см}^{-1}$ у порівнянні з її положенням в ІЧ-спектрах ксерогелів, синтезованих з використанням попередників, які були одержані при співвідношенні ДЦФ : АПТЕС, рівному 1:2. Це може служити побічним доказом присутності в цих зразках алофанатних та біуретових фрагментів (див. схему), що супроводжується меншою упорядкованістю структури макромолекули, останнє зменшує імовірність утворення водневих зв'язків. У такому випадку спостерігається зсув смуги "амід II" в низькочастотну область та зменшення її інтенсивності [13]. Зазначимо, що ІЧ-спектри всіх зразків містять інтенсивну смугу поглинання в області $1033\text{--}1058\text{ см}^{-1}$, яку можна віднести до валентних коливань силосанових зв'язків, що утворились під час реакції гідролітичної поліконденсації триетоксисилільних груп.

Термоокислювальну стійкість розроблених матеріалів досліджено за допомогою дериватографа системи Паулік-Паулік-Ердей Q-1500 фірми МОМ (Угорщина) у динамічному режимі при швидкості нагрівання $10\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ на повітрі в інтервалі температур $20\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (тигель керамічний, еталон — Al_2O_3). Проведено аналіз даних, одержаних методами термогравіметрії (ТГ) і диференціальної термогравіметрії (ДТГ) (максимальна похибка аналізу 2 %). На кривих термолізу (рис. 2) в інтервалі температур $20\text{--}115\text{ }^{\circ}\text{C}$ не спостерігається втрат маси (відхилення до $\sim 1\%$ вкладається в похибку аналізу), що свідчить про відсутність у зразках етанолу та води — можливих побічних продуктів реакції, що узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії. Криві ДТГ та ТГ вказують на початок деструкції одержаних полімерів при температурах вище $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. До $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ процес відбувається двостадійно з максимальними швидкостями при 310 та $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для зразку, одержаного при співвідношенні ДЦФ : АПТЕС, рівному 1:1) і 310 та $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для зразку, одержаного при співвідношенні 1:2). Відповідно до цього, на кривій ДТГ спостерігаються ендотермічні ефекти (рис. 2). Згідно з літературними даними [14] можна припустити, що перша стадія деструкції пов'язана з руйнуванням карбамідних та уретанових груп, а друга — з руйнуванням

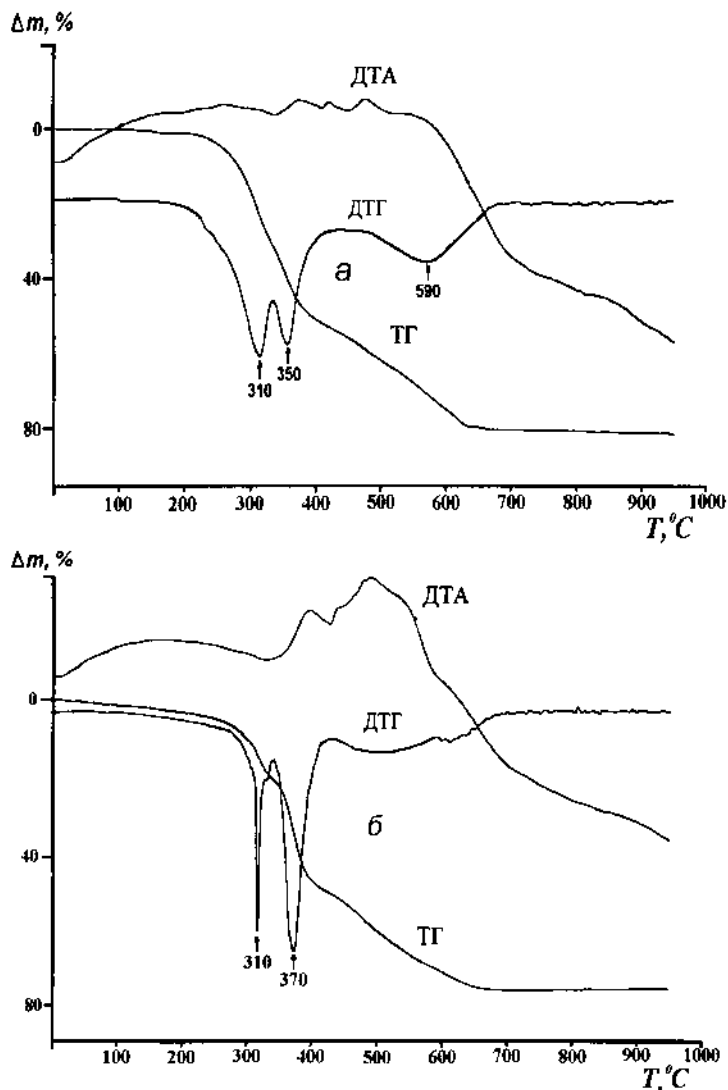


Рис. 2. Криві ДТА, ТГ та ДТГ зразків, одержаних на основі діізоціанатфункціоналізованого 1,4-бутандіолу при мольному співвідношенні ДЦФ : АПТЕС, рівному 1:1 (а) та 1:2 (б).

метиленових ланцюгів. Інтенсивність піків ендотермічних ефектів прямо пропорційна вмісту ДЦ у зразках. Загальна втрата маси, як і очікувалось, при співвідношенні 1:1 дещо більша (80 % мас.), ніж при співвідношенні 1:2 (72 % мас.).

Отже, при взаємодії ДЦФ на основі 1,4-бутандіолу, етиленгліколю та діетиленгліколю з АПТЕС в розчині ДМФА утворюються прекурси, гідролітична поліконденсація яких в присутності фторид-йону як каталізатора приводить до утворення термічностійких до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ гібридних органічно-неорганічних матеріалів, що містять у складі полімерного ланцюга карбамідні,

уретанові, алофанатні та біуретові фрагменти. Подальша обробка одержаних продуктів приводить до одержання прозорих гелів.

РЕЗЮМЕ. На основе золь–гель метода разработана методика синтеза гибридных органо-неорганических материалов, содержащих уретановые и карбаматные фрагменты. Органической компонентой полученных материалов являлись диизоцианатфункционализованные диолы состава: $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{O})\text{O}-\text{R}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$, где $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ и $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$. Элементорганической составляющей является 3-аминопропилтриэтоксисилан. Показано, что в результате взаимодействия указанных компонентов в растворе ДМФА образуются прекурсоры с концевыми триэтоксисилильными группами, гидролитическая поликонденсация которых приводит к формированию прозрачных гелей. Высушивание последних в вакууме при 60°C сопровождается образованием прозрачных стеклообразных гибридных материалов, не набухающих в органических растворителях и не растворимых в воде.

SUMMARY. Method of synthesis of hybrid organo-inorganic materials, comprising urethane and carbamate fragments has been elaborated on the basis of sol-gel technique. Diisocyanate-functionalized diols of following composition: $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{O})\text{O}-\text{R}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$, where $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ and $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, were the organic component of obtained materials. Elementoorganic part was the 3-amino propyltriethoxysilane. It is shown, that as a result of interaction of the noted components in DMFA solution, precursors with terminal triethoxysilil groups are formed. Hydrolytic polycondensation of these groups in presence of fluoridion as catalyst $\text{F}:\text{Si}=1:100$, results in transparent gels formation. Drying of the latter at 60°C in a vacuum accompanies

with formation of a transparent glass-similar hybrid materials, inswellable in organic solvents and insoluble in water.

1. Schubert U., Husing N., Lorenz A. // Chem. Mater. -1995. -7. -P. 2010—2027.
2. Judeinstein P., Sanchez C. // J. Mater. Chem. -1996. -6. -P. 511—525.
3. Dang T.D., Chen J.P., Arnold E.F. // Hybrid Organic-Inorganic Composites / Eds. J.E. Mark, C.Y.-C. Lee, P.A. Bianconi. -ACS, 1995. -585. -P. 280—290.
4. Brinker J.C., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. -San Diego: Academic Press, 1990.
5. Bermudez V. De Z., Carlos L.D., Alcacer L. // Chem. Mater. -1999. -11. -P. 569—580.
6. Carlos L.D., Bermudez V. De Z., Ferreira R.A. Sa et al. // Ibid. -1999. -11. -P. 581—588.
7. Carlos L.D., Ferreira R.A. Sa, Bermudez V. De Z., Ribeiro S.J.L. // Adv. Funct. Mater. =2001. -11. -P. 111—115.
8. Bateau J., Chaput F., Lahlil K. et al. // Chem. Mater. -1998. -10. -P. 1945—1950.
9. Motakef S., Suratwala T., Roncone R.L. et al. // J. Non-Crystal. Solids. -1994. -178. -P. 31—36.
10. Boev V.I., Silva C.J.R., Hungerford G., Gomes M. De J.M. // J. Sol-Gel Sci. Technol. -1997. -31. -P. 131—135.
11. Лунатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -К.: Наук. думка, 1974.
12. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке З. Инфракрасная спектроскопия полимеров. -М.: Мир, 1966.
13. Person W.B., Zerbi G. Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy. -Amsterdam: Elsevier, 1982.
14. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Запунная К.В. Кремнийорганические полиуретаны. -К.: Наук. думка, 1984.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ
Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшла 21.02.2005