

# УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 82  
январь  
2016

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

## Зміст

### Шпальта редколегії

- ФРИЦЬКИЙ І.О., ПАВЛИЩУК А.В., ГОЛЕНЯ І.О., САФ'ЯНОВА І.С. Структурні типи гідроксаматних металокраунів . . . . . 3

### Неорганічна та фізична хімія

- КОБИЛЯНСЬКА С.Д., ЛІНЬОВА Б.О., КОВАЛЕНКО Л.Л., БІЛОУС А.Г. Синтез та дослідження електрофізичних властивостей системи  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  . . . . . 17
- СТОЯНОВА І.В., ЧІВІРЕВА Н.О., ЄРЬОМІН О.Г., ЗІНЧЕНКО В.Ф., АНТОНОВИЧ В.П. Оцінка вмісту оксидних домішок у фториді свинцю(II) методом спектроскопії дифузного відбиття . . . . . 22
- ХАЛЯВКА Т.О., КАМИШАН С.В., ЦИБА М.М. Фізико-хімічні та фотокаталітичні властивості композитних зразків на основі діоксиду титану та титанату стронцію . . . . . 27
- РОК Н.В., БЕЛЯКОВА Л.О., ДЗЯЗЬКО М.О., ОРАНЬКА О.І. Конструювання рН-чутливих супрамолекулярних структур на зовнішній поверхні мезопористих кремнеземів типу MCM-41 . . . . . 31

### Електрохімія

- ПІРСЬКИЙ Ю.К., ПАНЧИШИН Т.М., БАРАНОВСЬКА О.Р. Електрокаталізатори відновлення кисню на основі карбїду вольфраму з 3d-металами . . . . . 40
- КОЗІН В.Х., БЛИЗНЮК А.В. Електрохімічне відновлення комплексних сполук титану . . . . . 45

### Хімія високомолекулярних сполук

- ФАЙНЛЕЙБ О.М., ГУСАКОВА К.Г., ЛАВРЕНЮК Н.С. Взаємодія диціанового ефіру бісфенолу Е з аніліном . . . . . 52
- БЕЙ І.М., ДЕНИСЕНКО В.Д., НЕСТЕРЕНКО Г.М., СЛІСЕНКО О.В., БУДЗІНСЬКА В.Л. Теплофізичні та механічні властивості уретан-силікатних полімерних композитів з різним вмістом неорганічної складової . . . . . 59

## Содержание

### Колонка редколлегии

- ФРИЦЬКИЙ І.О., ПАВЛИЩУК А.В., ГОЛЕНЯ І.О., САФ'ЯНОВА І.С. Структурные типы гидроксаматных металлокраунов . . . . . 3

### Неорганическая и физическая химия

- КОБИЛЯНСКАЯ С.Д., ЛИНЕВА Б.А., КОВАЛЕНКО Л.Л., БЕЛОУС А.Г. Синтез и исследование электрофизических свойств системы  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  . . . . . 17
- СТОЯНОВА И.В., ЧИВИРЕВА Н.А., ЕРЕМИН О.Г., ЗИНЧЕНКО В.Ф., АНТОНОВИЧ В.П. Оценка содержания оксидных примесей во фториде свинца(II) методом спектроскопии диффузного отражения . . . . . 22

|                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ХАЛЯВКА Т.А., КАМЫШАН С.В., ЦЫБА Н.Н. Физико-химические и фотокаталитические свойства композитных образцов на основе диоксида титана и титаната стронция . . .                           | 27 |
| РОИК Н.В., БЕЛЯКОВА Л.А., ДЗЯЗЬКО М.А., ОРАНСКАЯ Е.И. Конструирование pH-чувствительных супрамолекулярных структур на внешней поверхности мезопористых кремнеземов типа MCM-41 . . . . . | 31 |

### **Электрохимия**

|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ПИРСКИЙ Ю.К., ПАНЧИШИН Т.Н., БАРАНОВСКАЯ О.Р. Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе карбида вольфрама с 3d-металлами . . . . . | 40 |
| КОЗИН В.Ф., БЛИЗНЮК А.В. Электрохимическое восстановление комплексных соединений титана . . . . .                                               | 45 |

### **Химия высокомолекулярных соединений**

|                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ФАЙНЛЕЙБ А.М., ГУСАКОВА К.Г., ЛАВРЕНЮК Н.С. Взаимодействие дицианового эфира бисфенола Е с анилином . . . . .                                                                                                       | 52 |
| БЕЙ И.Н., ДЕНИСЕНКО В.Д., НЕСТЕРЕНКО Г.М., СЛИСЕНКО О.В., БУДЗИНСКАЯ В.Л. Теплофизические и механические свойства уретан-силикатных полимерных композитов с разным содержанием неорганического компонента . . . . . | 59 |

## **Contents**

### **Editorial board's column**

|                                                                                                                      |   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| FRITSKY I.O., PAVLISHCHUK A.V., GOLENYA I.O., SAFYANOVA I.S. Structural types of hydroxamate metallacrowns . . . . . | 3 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|

### **Inorganic and Physical Chemistry**

|                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| KOBYLIANSKAYA S.D., LINOVA B.O., KOVALENKO L.L., BELOUS A.G. Synthesis and investigation of the electrophysical properties of the $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ system . . . . . | 17 |
| STOYANOVA I.V., CHIVIREVA N.A., EREMIN O.G., ZINCHENKO V.F., ANTONOVICH V.P. Estimation of oxide admixtures contents in lead(II) fluoride by diffuse reflectance spectroscopy method . . . . .                 | 22 |
| KHALYAVKA T.A., CAMYSHAN S.V., TCYBA N.N. Physico-chemical and photocatalytic properties of composite samples based on titanium dioxide and strontium titanate . . . . .                                       | 27 |
| ROIK N.V., BELYAKOVA L.A., DZYAZKO M.A., ORANSKAYA Ye.I. Design of pH-sensitive supramolecular structures on the outer surface of MCM-41 type mesoporous silicas . . . . .                                     | 31 |

### **Electrochemistry**

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| PIRSKY YU.K., PANCHISHYN T.N., BARANOVSKAYA O.R. Oxygen reduction electrocatalysts based on tungsten carbide with 3d-metals . . . . . | 40 |
| KOZIN V.F., BLIZNYUK A.V. The electroreduction of titanium complexes . . . . .                                                        | 45 |

### **Chemistry of High-Molecular Compounds**

|                                                                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FAINLEIB A.M., GUSAKOVA K.G., LAVRENYUK N.S. Interaction of dicianate ester of bisphenil E with aniline . . . . .                                                                                                  | 52 |
| BEY I.N., DENISENKO V.D., NESTERENKO G.M., SLISENKO O.V., BUDZINSKAYA V.L. Thermal and mechanical properties of urethane-silicate polymer composites with different concentration of inorganic component . . . . . | 59 |

*Металокрауни — клас поліядерних координаційних сполук, що є структурними та функціональними аналогами краун-ефірів. Вперше цей клас комплексів було отримано більш ніж два десятиліття тому, проте і нині вони є цікавим об'єктом для дослідження молекулярної будови, супрамолекулярної архітектури та багатьох фізико-хімічних властивостей. В останні роки інтерес до металокраунів обумовлено насамперед можливістю створення нових магнітних, сорбційних та люмінесцентних мультифункціональних матеріалів і нанокомпозитів на їх основі. На сьогоднішній день синтезовано металокрауни з похідними карбонових кислот, піразолу, триазолу, оксимів та гідроксамових кислот. Широкий вибір органічних лігандів, що можуть виступати основою для створення металокраунів, привів до різноманіття їх структурних типів. У даному огляді ми зосередили увагу на структурних особливостях металокраунів, одержаних з гідроксамовими кислотами.*

УДК 541.49

І.О.Фрицький, А.В.Павліщук, І.О.Голень, І.С.Саф'янова

## СТРУКТУРНІ ТИПИ ГІДРОКСАМАТНИХ МЕТАЛОКРАУНІВ

Огляд присвячено порівняно новому класу поліядерних комплексів, координаційних аналогів краун-ефірів — металокраунам. Даний клас сполук в останні роки інтенсивно досліджується завдяки цілому ряду притаманних їм нетривіальних властивостей — магнітних, сорбційних та люмінесцентних, що може дозволити в майбутньому використовувати їх як основу для створення мультифункціональних матеріалів. Зважаючи на численність та різноманіття структурних типів металокраунів, розглянуто основні особливості будови різних типів металокраунів, отриманих лише на основі гідроксамових кислот.

**Ключові слова:** металокрауни, структурні типи, гідроксамові кислоти, поліядерні комплекси.

**Структурні види та номенклатура металокраунів.** Історія металокраунів (МС) починається з 1989 року, коли у групі В. Пекораро були одержані представники цього класу поліядерних сполук на основі саліцилгідроксамової кислоти, що одразу ініціювало ряд досліджень у цій області [1–3]. Незмінно високий інтерес дослідників до цього класу сполук протягом останніх років пояснюється як нетривіальними властивостями поліядерних ансамблів, так і постійно зростаючою кількістю нових структурних типів металокраунів.

Металокрауни (МС) — це поліядерні металомакроциклічні комплекси, які містять фрагменти  $-[M-N-O]-$ , що, повторюючись, формують замкнену металомакроциклічну структуру з порожниною, куди додатково може бути вміщений іон металу відповідного розміру. Порожнина формується таким чином, що донорні атоми кисню гідроксаматних груп орієнтовані в напрямку її центру. Металокрауни частіше за все отримують на основі функціоналізованих гідроксамових кислот, і вони є структурними аналогами краун-ефірів, які містять послідовність  $-[C-C-O]_n-$  (рис. 1) [4].

Як і у випадку краун-ефірів, позначення металокраунів базується на виділенні в назві розміру кільця і кількості донорних атомів кисню [4]. Наприклад, 15-металокраун-5 — це металокраун (МС) з 15-членним кільцем, що складається з п'яти фрагментів  $-[M-N-O]-$ , які повторюються з п'ятьма донорними атомами кисню. Розширене позначення утворюється за наступною схемою:  $MX[\text{розмір кільця}-MC_{M'Z(L)}]$  — кількість донорних атомів кисню у кільці  $Y$ , де  $M$  — іон металу в центрі порожнини (в дужках — його ступінь окиснення);  $X$  — зв'язаний з ним аніон;  $M'$  — метал, який формує циклічний остов металокрауну, в дужках — ступінь окиснення,  $Z$  —

малу її центру. Металокрауни частіше за все отримують на основі функціоналізованих гідроксамових кислот, і вони є структурними аналогами краун-ефірів, які містять послідовність  $-[C-C-O]_n-$  (рис. 1) [4]. Як і у випадку краун-ефірів, позначення металокраунів базується на виділенні в назві розміру кільця і кількості донорних атомів кисню [4]. Наприклад, 15-металокраун-5 — це металокраун (МС) з 15-членним кільцем, що складається з п'яти фрагментів  $-[M-N-O]-$ , які повторюються з п'ятьма донорними атомами кисню. Розширене позначення утворюється за наступною схемою:  $MX[\text{розмір кільця}-MC_{M'Z(L)}]$  — кількість донорних атомів кисню у кільці  $Y$ , де  $M$  — іон металу в центрі порожнини (в дужках — його ступінь окиснення);  $X$  — зв'язаний з ним аніон;  $M'$  — метал, який формує циклічний остов металокрауну, в дужках — ступінь окиснення,  $Z$  —

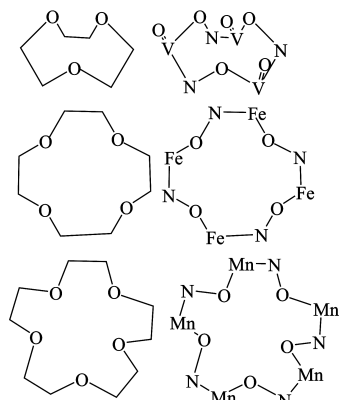


Рис. 1. Приклади металокаунів у порівнянні з органічними краун-ефірами.

третій гетероатом в кільці (найчастіше атом азоту); L — органічний ліганд; Y — незв'язаний аніон. Рідше реалізуються випадки структур аніонних металокаунів з незв'язаними катіонами, які за прийнятою номенклатурою у назві розташовують перед комплексним катіоном.

Нині відомі металокауни, у порожнині яких містяться лантаніди, актиноїди, *s*- і *p*- та перехідні іони металів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ), тоді як кільце можуть формувати перехідні метали зі ступенем окиснення від 2+ до 5+, а також  $\text{Ga}^{3+}$ . На даний час відомо кілька типів гідроксаматних металокаунів: 9-МС-3, 12-МС-4, 15-МС-5 з повторюваною ланкою  $[\text{M}-\text{N}-\text{O}]$ , також є приклади комплексів з більш рідкісною для металокаунів структурою (колапсовані металокауни, 6-МС-2, 15-МС-4, 24-МС-8).

Переважає більшість отриманих сполук на основі лігандів не мають в своєму складі гідроксаматної групи, а містять інші повторювані ланки. Зараз до класу металокаунів відносять сполуки з повторюваними ланками  $[\text{M}-\text{N}-\text{C}-\text{O}]$  (“expanded metallacrowns”) [5],  $[\text{M}-\text{O}-\text{C}-\text{O}]$  (металококоронати) [6],  $[\text{M}-\text{N}-\text{N}]$  (азаметалокауни) [7],  $[\text{M}-\text{X}]$  (“молекулярні колеса”) [8]. Для всіх цих типів сполук дійсна та сама номенклатура, що й для металокаунів, одержаних на основі гідроксамових кислот. Поява нових підтипів металокаунів привела до значного різноманіття металокаунових структур від 8-МС-4 до 60-МС-20 [4].

У даному огляді зосереджено увагу на структурних особливостях гідроксаматних металокаунів, оскільки вони привертають найбільшу увагу

дослідників і проявляють цікаві властивості.

**Структурний тип 9-металокаун-3.** Більшість комплексів типу 9-МС-3 отримано на основі іонів ванадію (V), і їх структурною особливістю є те, що на відміну від більшості інших металокаунів, у них центральна порожнина завжди залишається вакантною [1, 9]. Це пояснюється тим, що ванадійні атоми кисню створюють стеричні затруднення, унеможливаючи координацію ще одного іона металу в середину порожнини, блокуючи її. Одним з перших представників 9-МС-3 є комплекс  $[(\text{VO})_3(\text{salicylHA})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]$  (1), де  $\text{salicylHA}^{3-}$  — трианіон саліцилгідроксамової кислоти [1]. Кожний трианіон  $\text{salicylHA}^{3-}$  виступає тетрадентатним містковим лігандом, координуючись до двох іонів  $\text{VO}^{3+}$ , утворюючи конденсовані п'яти- та шестичленні хелатні цикли. У шестичленному хелатному циклі іони ванадію (V) координовані через фенолятний атом кисню і гідроксаматний атом азоту, а у п'ятичленному хелатному циклі — через два атоми кисню (карбоксильний і гідроксаматний). Повторення даного координаційного мотиву і приводить до утворення циклічної будови комплексу. Крім того, даний координаційний мотив обумовлює стереохімічну ізомерію кожного іона  $\text{VO}^{3+}$ . В отриманому комплексі 9-МС-3 усі три іони  $\text{VO}^{3+}$  пов'язані між собою псевдо-віссю третього порядку та приймають однакову абсолютну конфігурацію, що приводить до утворення лише  $\Delta\Delta\Delta$  або  $\Lambda\Lambda\Lambda$  ізомерів.

Доказом ступеня окиснення +5 іонів ванадію є відсутність сигналу у спектрах ЕПР, що вказує на діамангітність даної сполуки і свідчить про електронну конфігурацію  $d^0$  іонів ванадію. Отриманий комплекс швидко руйнується у водних розчинах та ДМФА, проте є стійким у сухому ацетонітрилі [1]. Аналогічні за будовою до сполуки 1 комплекси  $\text{VO}^{3+}$  були отримані на основі 4-гідроксисаліцилгідроксамової, 5-дейтеро- та 3,5-бідейтеросаліцилгідроксамової та 3-гідроксинафталінгідроксамової кислот. Було помічено, що зростання лінійних розмірів ліганду приводить до збільшення розміру центральної порожнини комплексу [9].

Комплекси типу 9-МС-3 на основі іонів  $\text{Fe}^{3+}$  на відміну від аналогів, отриманих з  $\text{VO}^{3+}$ , зазвичай містять координований іон металу в центральній порожнині, що додатково підтверджує значний вплив стеричного фактора на будову

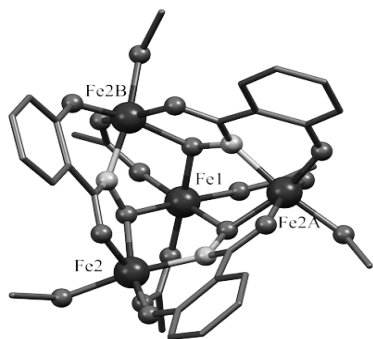


Рис. 2. Фрагмент молекулярної будови комплексу  $[\text{Fe}_4(\text{salicylHA})_3(\text{MeOH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  (2).

9-МС-3. У комплексі  $[\text{Fe}_4(\text{salicylHA})_3(\text{MeOH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  (2) спосіб координації трианіону  $\text{salicylHA}^{3-}$  практично такий самий, як і в сполуці 1, проте гідроксаматні атоми кисню додатково координуються до периферійних іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , таким чином кожний трианіон  $\text{salicylHA}^{3-}$  виступає пентадентатним лігандом (рис. 2). Три координаційні позиції центрального іона  $\text{Fe}^{3+}$  доповнені трьома карбоксильними атомами кисню від трьох ацетат-аніонів. Останні у комплексі 2 виступають бідентатно-містковими лігандами, додатково координуючись другим атомом кисню карбоксильних груп до периферійних іонів  $\text{Fe}^{3+}$ . Дослідження магнітної поведінки комплексу 2 свідчить про наявність слабких обмінних взаємодій як між сусідніми периферійними іонами заліза (III) металокрауну, так і між центральним і периферійними іонами заліза ( $J = -4.92 \text{--} -0.47 \text{ см}^{-1}$  відповідно). Комплекс 2 зберігає свою будову у розчинах в ДМФА та ацетонітрилі, проте з часом зазнає деградації в метанолі та воді [3].

Велике різноманіття 9-МС-3 було отримано на основі лігандів, які не містять гідроксаматної групи, наприклад, на основі оксим- [10] та піразолвмісних лігандів [11]. Такі комплекси відносять до підтипів “зворотних” металокраунів (“inversed metallacrowns”) та азометалокраунів і вони не будуть розглядатися в даній роботі.

**Структурний тип 12-металокраун-4.** Для отримання металокраунів типу 12-МС-4 використовують біфункціональні ліганди, в яких друга функціональна група зазвичай знаходиться у  $\beta$ -положенні по відношенню до гідроксаматної. При координації таких лігандів до іонів металів утворюються конденсовані п’яти- і шестичленні хелатні кільця, які зв’язують сусідні периферій-

ні іони металів. Така координація повторюється по всьому металомакроциклу і обумовлює його майже площинну будову. Типовими лігандами, на основі яких отримують комплекси типу 12-МС-4, є  $\beta$ -аміногідроксамові кислоти та арилгідроксамові кислоти з додатковою донорною групою в *орто*-положенні по відношенню до гідроксаматної.

Прикладом сполук цього структурного типу є комплекс  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{salicylHA})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DMF})_6]$  (3) (рис. 3, а), отриманий на основі саліцилгідроксамової кислоти [2]. Для реалізації структури типу 12-МС-4 ліганди повинні мати *транс*-конформацію, оскільки у випадку *цис*-координації ліганду з конфігурацією пропелера (як  $\Delta\Delta\Delta$ , так і  $\Lambda\Lambda\Lambda$ ) спостерігається утворення структур типу 9-МС-3. Металомакроциклічне кільце комплексу 3 є електронейтральним завдяки тому, що чотири ліганди  $\text{salicylHA}^{3-}$  нейтралізують заряд чотирьох іонів  $\text{Mn}^{3+}$ . У середині порожнини комплексу знаходиться іон  $\text{Mn}^{2+}$ , координаційне оточення якого складається з чотирьох гідроксаматних атомів кисню в екваторіальній площині. Крім того, центральний іон  $\text{Mn}^{2+}$  зв’язаний з двома периферійними іонами  $\text{Mn}^{3+}$ , розташованими в *транс*-положенні відносно іона  $\text{Mn}^{2+}$ , двома аце-

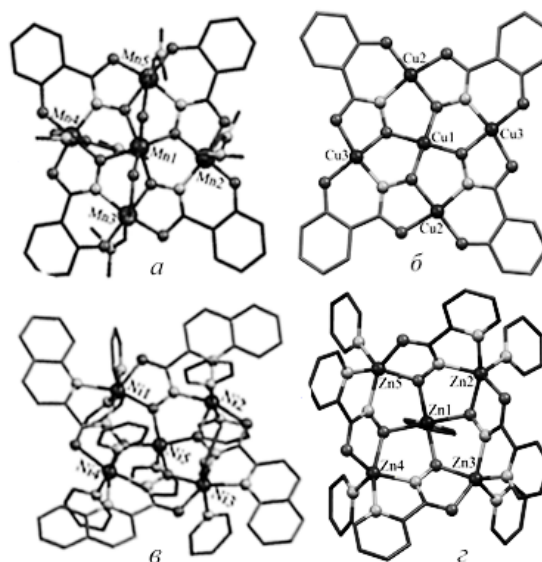


Рис. 3. Фрагмент молекулярної будови комплексів  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{salicylHA})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DMF})_6]$  (3, а);  $[\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{salicylHA})_4(\text{Et}_3\text{NH})_2]$  (4, б);  $[\text{Ni}^{\text{II}}_5(\text{quinHA})_4\text{py}_9](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{py}$  (5, в);  $[\text{Zn}^{\text{II}}_5(\text{picHA})_4\text{py}_5]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{py}$  (6, г).

татними містками, які компенсують його заряд. Координаційне оточення периферійних іонів  $Mn^{3+}$  в екваторіальній площині складається з трьох атомів кисню (карбоксилатного, гідроксаматного і фенолятного) та гідроксаматного атома азоту [2]. Комплекси  $12-MC_{Mn^{III}N}(salicylHA)^{-4}$  можуть виступати у ролі “хазяїна”, зв’язуючи різні іони металів у центральну порожнину.

Дослідження магнітних властивостей комплексу  $[Mn^{II}Mn^{III}_4(salicylHA)_4(CH_3COO)_2(DMF)_6]$  (3) показало наявність слабких антиферромагнітних обмінних взаємодій між сусідніми периферійними іонами  $Mn^{3+}$  та між центральним іоном  $Mn^{2+}$  і периферійними іонами  $Mn^{3+}$  ( $-6.3$  та  $-4.2$   $cm^{-1}$  відповідно). Дослідження магнітної сприйнятливості у перемінному магнітному полі вказують на те, що сполука демонструє поведінку, типову для молекул-магнітів (величина анізотропного бар'єру  $14.7$   $cm^{-1}$ , час релаксації  $-1.4 \cdot 10^{-7}$  с) [12].

Було виділено сполуки, в центральній порожнині яких містяться  $Na^+$  (два іони),  $Li^+$  (один іон),  $K^+$  (два іони) [13, 14], фрагмент  $Mn_2O_2$  [15],  $Dy^{3+}$  та  $Y^{3+}$  [4]. Крім того, нещодавно було показано, що комплекс  $12-MC_{Mn^{III}N}(salicylHA)^{-4}$  може одночасно зв'язувати іон лантаноду (III) та іон  $Na^+$  або  $K^+$ , утворюючи при цьому гетеротриметалічні сполуки складу  $[Ln^{III}M^{II}Mn^{III}_4(salicylHA)_4(OAc)_4(OH)_4] \cdot 4H_2O \cdot 6DMF$  (4), де  $M^+ = Na$  або  $K$ , а  $Ln^{3+} = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y$  [16]. Іони  $Ln^{3+}$  та  $M^+$  знаходяться у *транс*-позиціях відносно площини металомакроциклічного фрагменту. Збільшення іонних радіусів іона  $Ln^{3+}$  приводить до зростання лінійних розмірів металомакроциклічного фрагменту (збільшення довжин зв'язків і порожнини металомакроциклічного фрагменту). Заміна іонів  $Na^+$  на  $K^+$  не викликає значних змін розмірів комплексного фрагменту, проте приводить до утворення комплексів з більш площинною будовою останнього (рис. 4).

Аналогічним за будовою до комплексу 3 є комплексний моноаніон  $[Fe^{III}Fe^{III}(salicylHA)(\mu_2-SO_4)_{0.5}(CH_3OH)_{1.5}]_4^-$  (5), в якому замість іонів мангану в утворенні металомакроциклічного остову беруть участь іони заліза (III) [17]. Також на основі саліцилгідроксамової кислоти було отримано комплекс типу 12-МС-4 з галієм (III). Будова остову металомакроциклічного комплексного аніону  $Na_2\{[Na_{0.5}[Ga(salicylHA)_4]_2(\mu_2-OH)_4]\}^-$  (6) в цілому є подібною до описаних вище комплексів на основі мангану (II/III) і заліза

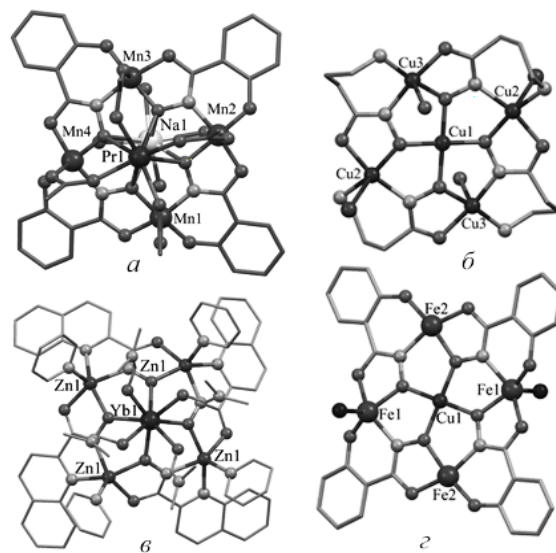


Рис. 4. Фрагменти молекулярної будови комплексів  $[PrNaMn_4(salicylHA)_4(OAc)_4(OH)_4] \cdot 4H_2O \cdot 6DMF$  (4, а);  $[Cu_5(gabaHA)_4Cl_2(H_2O)_2] \cdot 9H_2O$  (9, б);  $[YbZn_4quinHA_4\mu_4-DMF_4](NO_3)_3$  (18, в);  $[CuFe_4(salicylHA)_4(DMF)_6Cl_2] \cdot 2DMF$  (23, г).

(III), проте у структурі спостерігається ряд цікавих особливостей. По-перше, порожнина в металомакроциклічному фрагменті комплексу 6 залишається вакантною (рис. 5, а), а по-друге, два тетраядерні металомакроциклічні фрагменти пов'язані між собою за допомогою чотирьох гідроксид-аніонів, які містково координовані до чотирьох пар іонів галію (III). В утворену порожнину інкорпорується іон натрію, який утримується вісьмома зв'язками з гідроксаматними атомами кисню ліганду. Крім того, до кожного з двох металомакроциклічних кілець через чотири гідроксаматні атоми кисню координовані ще два іони натрію [18].

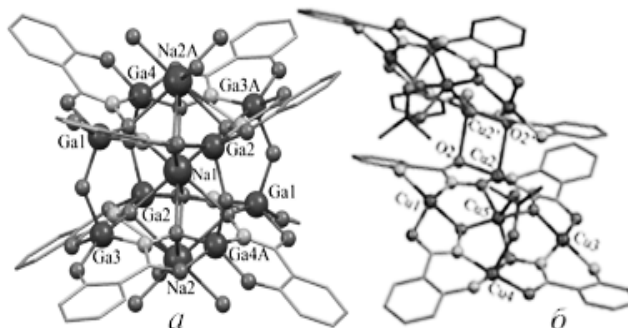


Рис. 5. Фрагменти молекулярної будови комплексів  $Na_2\{[Na_{0.5}[Ga(salicylHA)_4]_2(\mu_2-OH)_4]\}^-$  (6, а);  $[Cu_5(2-Apha-NA)_4(\mu-SO_4)(H_2O)_2] \cdot 10H_2O$  (8, б).

У літературі широко представлені комплекси міді (II) типу 12-МС-4 на основі різних  $\beta$ -аміногідроксамових кислот [17–20]. Металокрауновий блок у таких сполуках (рис. 3, б) складається з п'яти іонів міді (II) — чотирьох периферійних та одного центрального, який координується в центральну порожнину комплексу через чотири гідроксаматні атоми кисню. Координаційна сфера периферійних іонів міді (II) в екваторіальній площині складається з двох атомів азоту (амінного і гідроксаматного) і двох атомів кисню (карбоксилатного і гідроксаматного).

Використання  $\beta$ -аміногідроксамових кислот приводить до утворення хіральних комплексів типу 12-МС-4 [21]. Так, на основі  $S$ - $\beta$ -фенілаланін-гідроксамової кислоти ( $H_2S$ - $\beta$ -pheha) було отримано комплекс  $Cu(OAc)_2[Cu_5(S\text{-}\beta\text{-pheha})_4(OAc)(H_2O)]Cl$  (7) [22], який, згідно з даними UV-Vis, ESI та колового дихроїзму, зберігає свою будову та оптичну активність у розчині. Дослідження магнітних властивостей комплексів  $Cu^{2+}$  типу 12-МС-4 показало наявність антиферромагнітних обмінних взаємодій між іонами міді (II). Значення параметру обмінної взаємодії ( $J$ ) суттєво відрізняються для металокраунів, отриманих на основі аліфатичних та ароматичних гідроксамових кислот. Так, значення  $J$  для комплексів міді (II) типу 12-МС-4, одержаних на основі аліфатичних гідроксамових кислот, між сусідніми периферійними іонами міді (II) знаходиться в діапазоні від  $-62$  до  $-85\text{ см}^{-1}$ , а величина  $J$  між центральним та периферійними іонами міді (II) знаходиться в межах від  $-120$  до  $-163\text{ см}^{-1}$ . Для комплексів міді (II) типу 12-МС-4, отриманих на основі арилгідроксамових кислот, параметр обмінної взаємодії між сусідніми периферійними іонами міді знаходиться у межах від  $-86$  до  $-295\text{ см}^{-1}$ , між центральним та периферійними іонами міді (II) — в діапазоні між  $-49$  та  $-140\text{ см}^{-1}$  [23].

Крім  $\beta$ -амінокислот, для синтезу металокраунів використовувались й інші ліганди, в яких у  $\beta$ -положенні по відношенню до гідроксаматної групи знаходились гідрокси- [24], гідроксиміно- [25], карбоксильна групи [26] або атом азоту з гетероциклу [24]. В загальному будова комплексного остову є ідентичною до вищеприписаної. Зазвичай, структура металокраунових блоків є подібною в усіх сполуках, за винятком замісників в органічних лігандах, проте агрегація

таких блоків в різних сполуках може досить суттєво відрізнятися.

Більш незвичною є будова комплексу  $[Cu_5(2\text{-AphaHA})_4(\mu\text{-SO}_4)(H_2O)_2] \cdot 10H_2O$  (8), отриманого на основі 2-амінофенілгідроксамової кислоти (2- $H_2$ AphaHA) [27], в якому мідні металокраунові фрагменти зв'язані через два аксіальні зв'язки  $Cu^{2+}$  (периферійний)–O(карбонільний) таким чином, що металокраунові блоки знаходяться під кутом один до одного, утворюючи “складену” структуру (рис. 5, б).

Незважаючи на те, що утворення сполук типу 12-МС-4 є більш характерним для  $\beta$ -модифікованих гідроксамових кислот, недавно було повідомлено, що у розчинах зафіксовані комплексні частинки типу 12-МС-4 міді (II) з  $\alpha$ - та  $\gamma$ -заміщеними гідроксамовими кислотами [20, 22, 28]. Будову та склад комплексних часток підтверджено на основі потенціометричних, спектрофотометричних, електроспрей мас-спектрометричних даних.

Можливість виділення сполук типу 12-МС-4 на основі лігандів, що містять додаткову функціональну групу не в  $\beta$ -положенні по відношенню до гідроксаматної, знайшла також структурне підтвердження. Так, авторами роботи [29] було виділено комплекс типу 12-МС-4  $[Cu_5(gabaHA)_4Cl_2(H_2O)_2] \cdot 9H_2O$  (9), отриманий на основі  $\gamma$ -амінобутангідроксамової кислоти ( $H_2gabaHA$ ), причому ліганди координовані до іонів міді таким чином, що у структурі спостерігається утворення конденсованих п'яти- і семичленних хелатних циклів (рис. 4).

Комплекси типу 12-МС-4, одержані на основі іонів  $Ni^{2+}$ , відрізняються найбільшим різноманіттям структур серед сполук даного типу. На сьогоднішній день виділяють чотири основних структурних типи нікель (II)-вмісних комплексів типу 12-МС-4. Перший тип повністю аналогічний до описаного вище комплексу міді (II) типу 12-МС-4 — це майже планарні комплекси, в яких чотири повторювані ланки  $Ni^{2+}$ –N–O формують циклічний остов металомакроциклу, а п'ятий іон нікелю (II) міститься у центральній порожнині комплексу [4] (рис. 6, в). Наразі відомо тільки чотири комплекси з фрагментом  $[Ni_5L_4]$ , які були одержані на основі саліцилгідроксамової, хінолінгідроксамової та 2-(диметиламіно)-фенілгідроксамової кислот (2- $Me_2AmPhHA$ ) [4, 30, 31]. Комплексні фрагменти таких сполук є пра-

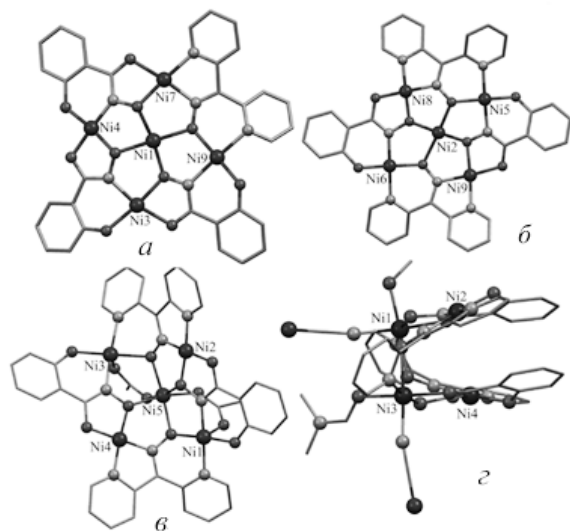


Рис. 6. Фрагменти молекулярної будови комплексу  $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_3(\text{pko})(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})(\text{MCPA})]$  (11, а);  $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{MeOH})_2(\text{MCPA})]$  (12, б);  $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{OAc})_2\text{DMF}_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{MeOH}$  (13, в);  $[\text{Ni}_4(\text{salicylHA})_2\text{pko}_2(\text{SCN})_2(\text{MeOH})(\text{DMF})] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{DMF}$  (14, г).

ктично планарними, оскільки іонний радіус  $\text{Ni}^{2+}$  складає  $0.63 \text{ \AA}$  (КЧ=5), а розмір металомакроциклічної порожнини є меншим —  $0.59 \text{ \AA}$ .

Дослідження магнітних властивостей комплексів  $[\text{Ni}_5(2\text{-Me}_2\text{AmPhHA})_4(\text{MeOH})_4(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$  (10) і  $[\text{Ni}_5(2\text{-Me}_2\text{AmPhHA})_4(\text{py})_5(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (11) показало наявність слабких антиферомагнітних взаємодій між парамагнітними центрами. Оскільки іони  $\text{Ni}^{2+}$  можуть бути як діамагнітними у випадку реалізації плоско-квадратного координаційного вузла, так і парамагнітними при октаедричній і квадратно-пірамідальній координаційній геометрії, магнітні властивості нікель (II)-вмісних комплексів типу 12-МС-4 суттєво залежать від кількості і позиції плоскоквадратних діамагнітних іонів  $\text{Ni}^{2+}$  [30].

Інші три структурні різновиди комплексів  $\text{Ni}^{2+}$  типу 12-МС-4 є змішанолігандними і формуються на основі саліцилгідроксомувої кислоти і ди-2-піридилкетон-оксиму ( $\text{Hprko}$ ). Наразі це єдині представники металомакроциклічних комплексів, комплексний фрагмент яких сформований з різних лігандів. На основі  $\text{H}_3\text{salicylHA}$  і  $\text{Hprko}$  було синтезовано комплекс  $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{MeOH})_2(\text{MCPA})][\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_3(\text{pko})(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})(\text{MCPA})] \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (12) (рис. 6, б), який складається з двох зв'язаних між собою вісьмома аксіальни-

ми  $\text{Ni}^{2+}$ -О-зв'язками фрагментів  $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{MeOH})_2(\text{MCPA})]$  і  $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_3(\text{pko})(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})(\text{MCPA})]$ , що відносяться до типу 12-МС-4 [32]. У фрагменті  $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_3(\text{pko})(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})(\text{MCPA})]$  чергуються хелатні цикли за послідовністю 6-6-5-5-6-5-6-5, тоді як у фрагменті  $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{MeOH})_2(\text{MCPA})]$  — за мотивом 5-5-6-6-5-5-6-6.

Комплекс  $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{OAc})_2\text{DMF}_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{MeOH}$  (13), отриманий на основі двох  $\text{pko}^-$  і двох  $\text{salicylHA}^{3-}$  відрізняється від  $\beta$ -гідроксаматних комплексів типу 12-МС-4 тим, що в його складі немає чергування п'яти- і шестичленних хелатних кілець [33]. Ліганди координовані таким чином, що через циклічну структуру металомакроциклу повторюється мотив 5-5-6-6-5-5-6-6-членних хелатних кілець (рис. 6, в).

Комплекс складу  $[\text{Ni}_4(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{SCN})_2(\text{MeOH})(\text{DMF})] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{DMF}$  (14) (рис. 6, г), отриманий на основі  $\text{pko}^-$  і  $\text{salicylHA}^{2-}$ , вирізняється своєю неплосинною будовою і приймає конфігурацію, властиву класу сполук, відомих як “молекулярні пінцети” [32, 34]. Хелатні кільця, повторюючись, утворюють мотив 5-6-5-6-5-6-5-6. Металомакроциклічний остов сформований за рахунок повторення фрагменту  $[-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-\text{N}-\text{Ni}-\text{N}-]$ . Неплосинна будова даної сполуки, скоріш за все, обумовлює наявність вакантної порожнини у металомакроциклічному фрагменті.

Існує кілька різновидів комплексів цинку (II), що містять фрагмент типу 12-МС-4. На основі піколінгідроксомувої ( $\text{H}_2\text{picHA}$ ) та хінолінгідроксомувих ( $\text{H}_2\text{quinHA}$ ) кислот було виділено комплекси типу 12-МС-4 складу  $[\text{Zn}_5\text{picHA}_4\text{py}_5](\text{OTf})_{1.25}(\text{OH})_{0.75}$  (15) та  $[\text{Zn}_5\text{quinHA}_4\text{py}_5](\text{BF}_4)_2$  (16) (рис. 3, г). Будова металомакроциклічного фрагменту аналогічна описаній вище. Усі іони цинку (II) в обох випадках є пентакоординованими, аксіальні позиції  $\text{Zn}^{2+}$  зайняті атомами азоту від координованих молекул піридину. Іони цинку (II) знаходяться у викривленому квадратно-пірамідальному координаційному вузлі. На відміну від комплексів типу 12-МС-4 на основі іонів  $\text{Mn}^{2+/3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+/3+}$ , комплекси, що містять іони цинку (II), мають неплосинну будову. Центральний іон цинку (II) виступає над площиною чотирьох периферійних іонів цинку (II)  $1.021$  та  $1.051 \text{ \AA}$  для комплексів 15 та 16 відповідно. При цьому розмір порожнини для комплексів

15 та 16 (0.670 та 0.646 Å) добре відповідає іонному радіусу іонів цинку(II) (0.68 Å, КЧ=5) [30].

Крім того, було отримано комплекси на основі іонів  $\text{Ln}^{3+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  з хінолінгідроксамовою кислотою типу 12-МС-4 складу  $[\text{LnZn}_4(\text{quinHA})_4\text{py}_4\text{DMF}_4](\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Dy}$  (17),  $\text{Yb}$  (18), рис. 4, 6). У сполуках 17 та 18 комплексний фрагмент складається з чотирьох іонів цинку (II), що зв'язані між собою чотирма містково координованими хінолінгідроксамовими кислотами у п'ятичленні хелатні цикли двох типів. Один з хелатних циклів формується за рахунок координації ліганду до іонів цинку (II) через два атоми азоту (один — з гетероциклу, другий — гідроксаматний), а інший — завдяки координації через два атоми кисню (карбоксильний і гідроксаматний). Іон лантанію (III) координований через чотири гідроксаматні атоми кисню у порожнину металомакроциклу. Координаційне оточення іонів цинку (II) доповнене до пентакоординованого атомами азоту молекул піридину, а іонів лантанію (III) — до октакоординованого чотирма атомами кисню молекул ДМФА. Наявність комплексних частинок складу  $[\text{LnZn}_4\text{quinHA}_4]^{3+}$  та  $[\text{LnZn}_4\text{picHA}_4]^{3+}$  у розчині підтверджено методом мас-спектрометрії для  $\text{Ln}^{3+}=\text{Tb}$ ,  $\text{Er}$  [35, 36].

Комплекси  $[\text{YbZn}_4(\text{quinha})_4\text{py}_4\text{DMF}_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 5\text{DMF} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (19) та  $[\text{YbZn}_4(\text{quinha})_4\text{ipn}_4\text{DMF}_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (20), де  $\text{ipn}$  — ізохінолін, згідно з дослідженням магнітних властивостей у перемінному магнітному полі, проявляють властивості молекули-магніту (час релаксації  $9.32 \cdot 10^{-7}$  та  $3.90 \cdot 10^{-7}$  с; величина анізотропного бар'єру 9 та  $16 \text{ cm}^{-1}$  відповідно). Крім того, сполуки 19 та 20 демонструють емісію у ближньому ІЧ-діапазоні (960 та 1080 нм) [35].

Нещодавно отримано перші комплекси на основі іонів цинку (II) та піколінгідроксамової або хінолінгідроксамової кислот, які містять два фрагменти типу 12-МС-4, конденсовані з фрагментом типу 24-МС-8 [31, 37]. Будову комплексів складу  $\{[\text{Tb}(\text{Zn}_4\text{picHA}_4)_2][\text{Zn}_8(\text{quinHA})_8\text{py}_8]\}(\text{OTf}_3)_3$  (21) (рис. 7) та  $\{[\text{Dy}(\text{Zn}_4\text{quinHA}_4)_2][\text{Zn}_8(\text{quinHA})_8\text{py}_8]\}(\text{OTf}_3)_3$  (22) встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Сполуки 21 та 22 складаються з комплексного фрагменту  $[\text{Zn}_8\text{L}_8\text{py}_8]$  типу 24-МС-8, який зв'язаний з двома фрагментами  $[\text{Zn}_4\text{L}_4]$  типу 12-МС-4 аксіальними зв'язками між іонами цинку (II) та гідрокса-

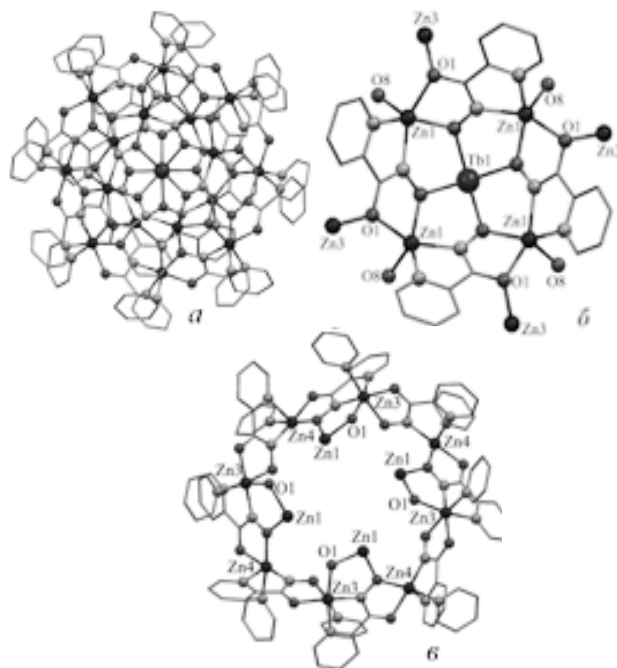


Рис. 7. Фрагмент молекулярної будови комплексу  $\{[\text{Tb}(\text{Zn}_4\text{picHA}_4)_2][\text{Zn}_8\text{quinHA}_8\text{py}_8]\}(\text{OTf}_3)_3$  (21, a); комплексний фрагмент  $\text{Tb}[\text{Zn}_4\text{L}_4]$  типу 12-МС-4 у складі 21 (b); комплексний фрагмент  $[\text{Zn}_8\text{L}_8\text{py}_8]$  типу 24-МС-8 у складі 21 (c).

матними атомами кисню сусіднього блоку. Два комплексні фрагменти  $[\text{Zn}_4\text{L}_4]$  типу 12-МС-4 зв'язують один іон лантанію через чотири гідроксаматні атоми кисню кожний, утворюючи сендвічевий комплекс, в якому іон лантанію є октакоординованим. Комплексні фрагменти  $[\text{Zn}_8\text{L}_8\text{py}_8]$  типу 24-МС-8 складаються з восьми іонів цинку, зв'язаних між собою вісьмома містково координованими діаніонами піколінгідроксамової або хінолінгідроксамової кислот. Кожна  $\text{picHA}^{2-}$  або  $\text{quinHA}^{2-}$  координується до двох сусідніх іонів цинку, утворюючи два п'ятичленні хелатні цикли: один формується за рахунок координації через гідроксаматний і карбоксильний атоми кисню до іона цинку, а інший — шляхом координації до сусіднього іона цинку через гідроксаматний і піколіновий атоми азоту. Повторення цього фрагменту приводить до утворення 24-МС-8, в якому містяться два типи іонів цинку. Перший тип іонів цинку є пентакоординованим ( $\text{Zn}4$ ), а другий — гексакоординованим ( $\text{Zn}3$ ). Одна з аксіальних позицій іонів  $\text{Zn}3$  та  $\text{Zn}4$  зайнята атомом азоту координованих

молекул піридину, друга аксіальна позиція іонів  $Zn^{2+}$  — карбоксильними атомами кисню O1  $picHA^{2-}$  або  $quinHA^{2-}$  у складі комплексних фрагментів типу 12-МС-4. Комплексні частинки  $[Zn_4L_4]$  типу 12-МС-4 складаються з чотирьох іонів цинку (II), що зв'язані між собою чотирма містково координованими діаніонами  $picHA^{2-}$  або  $quinHA^{2-}$ . Тип координації  $picHA^{2-}$  або  $quinHA^{2-}$  такий самий, як і у фрагменті 24-МС-8. Усі іони цинку є пентакоординованими, аксіальна координаційна позиція утворена за рахунок координації до іонів цинку (II) гідроксаматних атомів кисню O8 із фрагменту 24-МС-8. На основі мас-спектрометричних досліджень було показано, що у розчині існують аналогічні комплекси і з іншими лантаноїдами ( $\{[Ln(Zn_4picHA_4)_2][Zn_8(picHA)_8py_8]\}(OTf)_3$ , де  $Ln^{3+} = Y, La, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb$  [31], та  $\{[Ln(Zn_4quinHA_4)_2][Zn_8(quinHA)_8py_8]\}(OTf)_3$ , де  $Ln = Y^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+}$  [37, 38]). Комплекси ( $\{[Ln(Zn_4picHA_4)_2][Zn_8(quinHA)_8py_8]\}(OTf)_3$  та  $\{[Ln(Zn_4quinHA_4)_2][Zn_8(quinHA)_8py_8]\}(OTf)_3$  з  $Ln^{3+} = Nd, Yb$  та  $Er$  демонструють інтенсивну емісію в ближній ІЧ-області [37, 38]). Необхідно відмітити, що всі комплекси цинку (II), що містять фрагмент типу 12-МС-4, отримані на основі  $\alpha$ -гідроксамових кислот, а саме піколінгідроксамової і хінолінгідроксамової кислот, для яких більш характерним є утворення комплексів типу 15-МС-5. У той же час жодних літературних даних про утворення комплексів цинку (II) на основі  $\beta$ -гідроксамових кислот, для яких є типовим утворення саме комплексів типу 12-МС-4, досі немає.

Недавно був синтезований перший гетеробіметальний комплекс типу 12-МС-4 на основі перехідних іонів [39]. У комплексі  $[CuFe_4(salicylHA)_4(DMF)_6Cl_2] \cdot 2DMF$  (23) (рис. 4, з) чотири іони  $Fe^{3+}$  знаходяться на периферії комплексного блоку і, зв'язуючись чотирма діаніонами саліцилгідроксамової кислоти, утворюють циклічну структуру з повторюваним фрагментом  $Fe-O-N$ . Іон міді (II) координований у середину металомакроциклічної порожнини комплексного фрагменту через чотири гідроксаматні атоми кисню. Координація двох хлорид-аніонів до двох іонів  $Fe^{3+}$ , що знаходяться у *транс*-позиціях відносно іона міді (II), компенсує позитивний заряд металомакроциклу.

**Структурний тип 15-металокраун-5.** Комплекси структурного підтипу 15-МС-5 складаються з п'яти повторюваних ланок  $-[M-N-O]-$ , таким чином, у металомакроциклічному кільці знаходяться п'ять іонів металу. На сьогоднішній день відомі сполуки, в яких периферійними іонами виступають мідь (II) [40], нікель (II) [41], цинк (II) [42] або манган (II) [43]. Більшість сполук типу 15-МС-5 є гетерометальними — іони металів, що містяться у порожнині комплексу та іон металу, який утворює його остов, найчастіше є різними. Проте відомий ряд гомометальних сполук типу 15-МС-5. Наприклад, комплекси  $[Mn^{II}-Mn^{III}_5(salicylHA)_5(CH_3CO_2)_2py_6] \cdot CH_3OH$  (24) та  $[Mn^{II}Mn^{III}_5(salicylHA)_5(O_2CH)_2(CH_3OH)Im_5] \cdot CH_3OH$ , які було отримано на основі  $H_3salicylHA$ , містять іони мангану в різних ступенях окислення [44, 45]. Отримана непланарна структура сполуки 24 складається з повторюваних фрагментів  $-[Mn^{III}-N-O]-$ , а дві ацетатні або форміатні групи є містками між центральним іоном  $Mn^{2+}$  і двома периферійними іонами  $Mn^{3+}$  (рис. 8). Проведені UV-Vis-дослідження показали, що

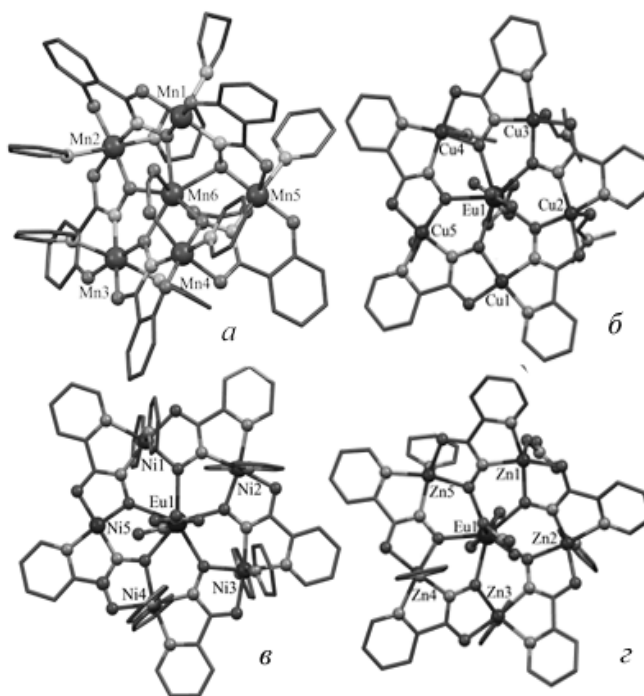


Рис. 8. Фрагмент молекулярної будови  $[Mn^{II}Mn^{III}_5(salicylHA)_5py_6] \cdot py \cdot MeOH \cdot H_2O$  (а),  $[Eu^{III}Cu^{II}_5(picHA)_5(NO_3)_3]$  (б),  $[Eu^{III}Ni^{II}_5(salicylHA)_5(NO_3)_2py_8] \cdot 7py \cdot 4H_2O$  (в),  $[Eu^{III}Zn^{II}_5(picHA)_5(NO_3)_2py_4] \cdot 2H_2O$  (г).

в ДМСО сполука  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_5^{\text{III}}(\text{salicylHA})_5(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{py}_6]$  зазнає поступового перетворення в  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{III}}(\text{salicylHA})_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{py}_6]$ .

Комплекси типу 15-МС-5 формуються при використанні лігандів, які забезпечують при координації до периферійних іонів металомакроциклу утворення двох конденсованих хелатних п'ятичленних циклів, при цьому всі гідроксаматні атоми кисню знаходяться в одній площині. Такої геометрії можна досягнути, використовуючи  $\alpha$ -модифіковані гідроксамові кислоти, наприклад, піколінгідроксамову кислоту і  $\alpha$ -аміногідроксамові кислоти. Порожнина комплексів типу 15-МС-5 на основі  $\alpha$ -модифікованих гідроксамових кислот не інкапсулює іони перехідних металів, оскільки її розміри більші за розміри цих іонів. Таким чином, розміри і будова порожнини в комплексах типу 15-МС-5 краще підходять для координації лантанодів, актиноідів, а також деяких *s*- та *p*-елементів. По-перше, радіус цих іонів металів є більшим, ніж іонів 3*d*-металів, і краще підходить до розміру порожнин, а по-друге, актиноїди і лантанодиди, завдяки наявності *f*-орбіталей, можуть проявляти більші значення КЧ і утворювати більшу кількість координаційних зв'язків в екваторіальній площині.

Комплексний фрагмент  $[\text{M}^{\text{III}}\text{M}_5^{\text{II}}\text{L}_5]^{3+}$  типу 15-МС-5 у випадку гетерометальних комплексів складається з п'яти іонів перехідних металів ( $\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ), що зв'язані між собою п'ятьма містково координованими дианіонами  $\alpha$ -модифікованих гідроксамових кислот таким чином, що у металомакроциклічному фрагменті утворюється система конденсованих п'ятичленних хелатних циклів. У середину металомакроциклічного фрагменту додатково координується іон металу більшого радіусу. На даний момент відоме велике різноманіття гетерометальних комплексів типу 15-МС-5, в яких металомакроциклічний кістяк сформований іонами  $\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  або  $\text{Zn}^{2+}$ , а у порожнині комплексу містяться іони  $\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  (рис. 8, б-г),  $\text{Gd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  [40–42, 46, 47],  $\text{UO}_2^{3+}$  [48],  $\text{Y}^{3+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$  [47, 49, 50].

Дослідження магнітних властивостей комплексів типу 15-МС-5 на основі іонів міді (II) і лантанодів (III) показало, що між сусідніми іонами міді (II) реалізуються антиферромагнітні обмінні взаємодії, тоді як тип обмінної взаємодії між іоном лантаноду (III) та іонами міді (II)

залежить від електронної конфігурації іонів  $\text{Ln}^{\text{III}}$ . Для іонів  $\text{Ln}^{\text{III}}$  з менш ніж на половину заповненою оболонкою обмінна взаємодія з іонами міді є антиферромагнітною, тоді як у іонів з наполовину та більш ніж наполовину заповненою оболонкою обмінна взаємодія з іонами міді (II) є ферромагнітною.

При використанні хіральних  $\alpha$ -аміногідроксамових кислот (наприклад, S-аланін-, S-тирозин-, S-фенілаланін-, S-фенілгліцин- та S-гомофенілгідроксамових кислот) було отримано хіральні металокрауни [42, 51, 52], в яких відповідні замісники в  $\alpha$ -положенні по відношенню до гідроксаматної групи розташовуються лише з однієї площини металомакроциклу. Цікавим є також той факт, що вибір розчинника для кристалізації комплексу може обумовити його різну упаковку. Так, на основі S-фенілаланінгідроксамової кислоти ( $\text{H}_2\text{S}-\text{PheHA}$ ) при синтезі у воді було отримано комплекси складу  $[\text{LnCu}_5\text{S}(\text{PheHA})_5(\text{NO}_3)(\text{OH})](\text{NO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) [53–55], в яких два сусідні фрагменти  $[\text{LnCu}_5\text{S}-(\text{PheHA})_5(\text{NO}_3)(\text{OH})]^+$  утворюють гідрофобні кишені за рахунок слабких взаємодій між фрагментами типу 15-МС-5, тоді як при кристалізації того ж самого комплексу з суміші метанол : вода (5:1) формуються комплекси складу  $\{[\text{LnCu}_5\text{S}-(\text{PheHA})_5(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ), в яких сусідні металокраунові фрагменти зв'язані між собою за допомогою аксіальних контактів між іоном міді (II) одного фрагменту та карбоксильним атомом кисню з сусіднього фрагменту таким чином, що формуються спіралевидні 1D-координаційні полімери. Дослідження магнітних властивостей полікристалічних зразків комплексів у ейкозані  $[\text{LnCu}_5\text{S}-(\text{PheHA})_5(\text{NO}_3)(\text{OH})](\text{NO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}$  (25) і  $\text{Ho}$  (26)) та  $\{[\text{LnCu}_5\text{S}-(\text{PheHA})_5(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}$  (27) і  $\text{Ho}$  (28)) у перемінному магнітному полі показало наявність залежності позафазової магнітної сприйнятливості від частоти перемінного магнітного поля. Проте проведення аналогічних досліджень заморожених розчинів комплексів 25–28 у метанолі показало, що тільки комплекси 25 та 27 з іонами  $\text{Dy}^{3+}$  демонструють наявність залежності позафазової магнітної сприйнятливості від частоти перемінного магнітного поля, що свідчить про те, що ці комплекси є молекулярними магнетиками. В той же час розчини комплексів 26 та

28, що містять іони  $\text{Ho}^{3+}$ , не демонструють залежності сигналу поза фазової магнітної сприйнятливості, тобто наявності такого сигналу при дослідженні полікристалічних зразків, скоріш за все, обумовлена магнітним впорядкуванням або утворенням “спінового скла” [55].

**Нові структурні підтипи гідроксаматних металокраунів.** Окрім вже типових архітектур 9-МС-3, 12-МС-4 та 15-МС-5, останнім часом з’являються публікації, присвячені новим структурним підтипам металокраунів. Зазвичай такі комплекси отримують з іонами  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{2+/3+}$  випадково при спробах одержати гетерометалічні комплекси типу 15-МС-5. Так, з суміші, що містить  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{picHA} : \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  у співвідношенні 5:5:1, було отримано центросиметричний комплекс складу  $[\text{Zn}_4(\text{picHA})_2(\text{OAc})_4\text{DMF}_2]$  (29), що можна умовно віднести до типу 6-МС-2 (рис. 9, а). Кожен з двох дианіонів  $\text{H}_2\text{picHA}$  у комплексі 29 координується до двох іонів цинку, утворюючи два п’ятичленні хелатні цикли (один внаслідок координації ліганду до іонів цинку  $\text{Zn1}$  через гідроксаматний і карбоксильний атоми кисню, а інший — завдяки координації через гідроксаматний і піридиновий атоми азоту до іонів цинку  $\text{Zn2}$ ). Утворені біядерні фрагменти з’єднані між собою за рахунок зв’язку між іонами цинку  $\text{Zn2}$  і гідроксаматними атомами кисню  $\text{O2}$  з “сусіднього” біядерного фрагменту. Окрім того, такі біядерні фрагменти складу  $\text{Zn}_2\text{picHA}$  зв’язані між собою чотирма містково координованими ацетат-аніонами [30].

Взаємодія між перхлоратом міді (II) і піколінгідроксамовою кислотою у метанолі привела до формування колапсованого 12-МС-4 складу  $[\text{Cu}_4(\text{HpicHA})_2(\text{picHA})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{DMF}$  (30) [56]. На відміну від неколапсованих металокраунів у структурі 30 є два типи координації аніонів піколінгідроксамової кислоти (рис. 9, б). Дианіони  $\text{picHA}^{2-}$  координуються до двох сусідніх іонів міді (II), формуючи п’ятичленні хелатні кільця (одне — за рахунок координації до  $\text{Cu1}$  та  $\text{Cu1A}$  через два атоми кисню (карбоксильний і гідроксаматний), а інше — внаслідок координації  $\text{Cu2}$  та  $\text{Cu2A}$  через два атоми азоту (піридиновий і гідроксаматний). Утворені біядерні фрагменти складу  $\text{Cu}_2\text{picHA}$ , як і у випадку комплексу 29, зшиваються між собою за допомогою зв’язку між гідроксаматним атомом кисню  $\text{O4}(\text{O4A})\text{picHA}^{2-}$  та іонами міді  $\text{Cu2A}(\text{Cu2})$  сусіднього біядерного

фрагменту. Проте у комплексі 30 в якості додаткового місткового ліганду виступають не ацетат-аніони, як у 29, а моноаніони піколінгідроксамової кислоти. Аніони  $\text{HpicHA}^-$  доповнюють координаційну сферу іонів міді (II)  $\text{Cu1}$  або  $\text{Cu1A}$ , зв’язуючи їх у п’ятичленні хелатні цикли через гідроксаматний і піридиновий атоми азоту, а крім того, координуються до іонів міді (II)  $\text{Cu2A}$  або  $\text{Cu2}$  через гідроксаматний атом кисню. Карбоксильні атоми кисню  $\text{HpicHA}^-$  при цьому залишаються некоординованими.

Взаємодія саліцилгідроксамової або 5-хлорсаліцилгідроксамової кислоти ( $\text{H}_3\text{ClsalicylHA}$ ) з солями мангану (II) і лантановидів (III) у співвідношенні 4:4:1 приводить до утворення гетерометалічних сполук складу  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}_2(\text{salicylHA})_4(\text{OAc})(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{DMF}_{2\text{py}_6}] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{py}\}_2$  [57], де  $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ , та  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}_2(\text{ClsalicylHA})_4(\text{OAc})_3(\mu_3\text{-OCH}_3)(\mu_3\text{-O})(\text{CH}_3\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_2$  [58], де  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ , що можна віднести до типу комплексів 14-МС-5 (рис. 9, в).

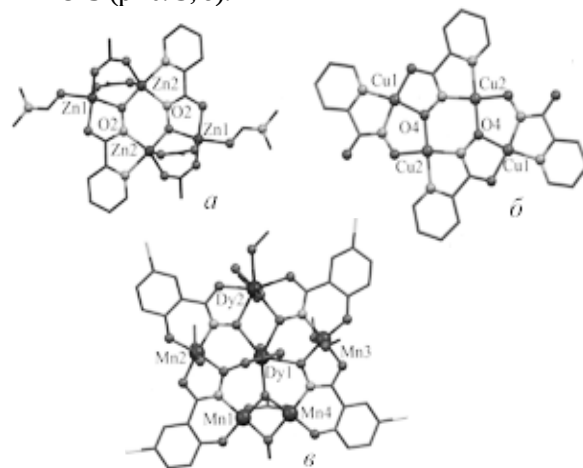


Рис. 9. Фрагменти молекулярної будови комплексів  $[\text{Zn}_4\text{picHA}_2(\text{OAc})_4\text{DMF}_2]$  (29, а);  $[\text{Cu}_4(\text{HpicHA})_2(\text{picHA})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{DMF}$  (30, б);  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Dy}_2(\text{salicylHA})_4(\text{OAc})(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{DMF}_{2\text{py}_6}] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{py}\}_2$  (31, в).

Металомакроциклічний остов комплексу утворений чотирма іонами  $\text{Mn}^{3+}$  та одним іоном  $\text{Ln}^{3+}$ , що зв’язані між собою за допомогою чотирьох  $\text{ClsalicylHA}^{3-}$  або  $\text{salicylHA}^{3-}$ . Таким чином, ці комплекси є першими прикладами гідроксаматних металокраунів, в яких периферійним іоном металу виступає іон лантановиду і в металоостові спостерігається мотив  $[\text{M}-\text{N}-\text{O}-$

M–N–O–Ln–O–N–M–O–N–M]. У середину порожнини даних металомакроциклів координований іон лантаноду (III) за рахунок утворення зв'язків з чотирма гідроксаматними атомами кисню і одним атомом кисню  $\mu_3\text{-O}^{2-}$ . Дослідження магнітних властивостей комплексів типу 14-МС-5, що містять іони  $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ , у перемінному магнітному полі показали, що позафазова магнітна сприйнятливості залежить від частоти перемінного магнітного поля, проте тільки для комплексу  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Dy}_2(\text{salicylHA})_4(\text{OAc})(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{DMF}_2\text{py}_6]\cdot 2\text{DMF}\cdot \text{py}\}_2$  (31) форма залежностей дозволила одержати величину анізотропного бар'єру (16.7 K) та час релаксації ( $4.9 \cdot 10^{-8}$  с). Таким чином, стосовно комплексу 31 можна однозначно стверджувати про наявність поведінки типу молекула–магніт, тоді як у випадку інших комплексів з іонами  $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  не можна виключати магнітного впорядкування або утворення спінового скла [57].

**Використання металокраунів як конструкційних блоків.** Завдяки тому, що комплекси типу 12-МС-4 і 15-МС-5 зберігають свою будову у розчинах, містять вакантні аксіальні донорні позиції у іонів металів, є практично планарними, що забезпечує відсутність стеричних ушкоджень, вони є потенційно цікавими з точки зору використання їх як будівельних блоків для отримання дискретних сполук більшої ядерності та координаційних полімерів. Першим комплексом на основі металокрауну як будівельного блоку є  $\{[\text{Cu}_5(\text{S-}\beta\text{-pheHA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_4](\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_n\}$  (31), отриманий при взаємодії комплексу міді (II) типу 12-МС-4 з бензоатом міді (II) [59]. Сполука 31 є хіральним 2D-координаційним полімером, у кристалічній ґратці якої містяться порожнини розміром  $8 \times 9$  Å. Сольватні молекули води, що містяться у порожнинах кристалічної ґратки комплексу 31, за даними термогравіметрії, можна видалити при температурі 110 °С. Комплекс  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{H}_2\text{O})\{\text{Cu}_5(\text{macz})_4(\text{H}_2\text{O})_3\}_2]_n$  (32), де  $\text{macz}^{3-}$  — трианіон малонмоногідроксамової кислоти, є 1D-координаційним полімером, у кристалічній ґратці якого містяться порожнини розміром  $\sim 7 \times 8$  Å, є ще одним прикладом використання комплексних блоків типу 12-МС-4 для одержання сполук з пористими кристалічними ґратками [26].

Ряд цікавих сполук було отримано внаслідок взаємодії мідь (II) 12-МС-4 з нейтральними

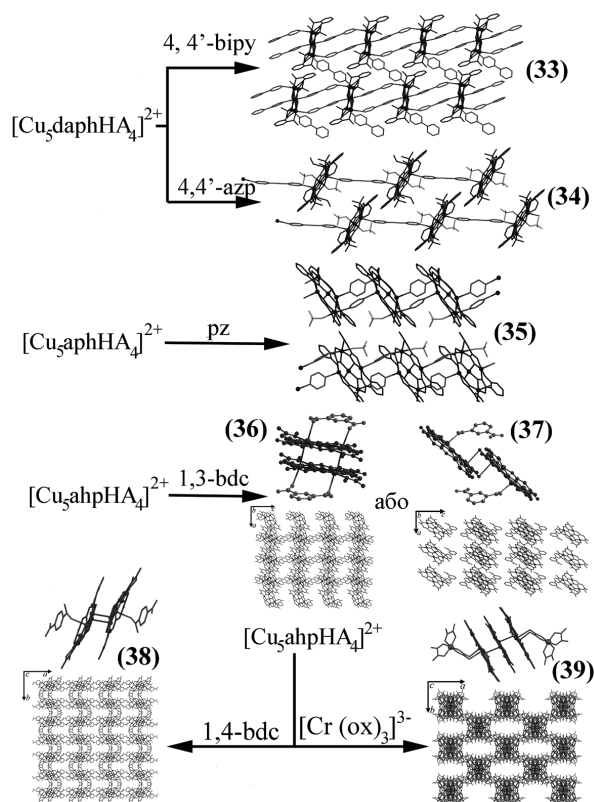


Рис. 10. Сполуки, отримані на основі  $\text{Cu}^{\text{II}}$  12-металокраунів-4 як будівельних блоків.

N-донорними лігандами (4,4'-біпіридин (4,4'-bipy), піразин (pz) та 4,4'-азопіридин (4,4'-azp) (рис. 10). Взаємодія 4,4'-біпіру з реакційною сумішшю, що містить  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  та 2-(диметиламіно)-фенілгідроксамову кислоту ( $\text{H}_2\text{daphHA}$ ), веде до утворення 2D-координаційного полімеру  $\{[\text{Cu}_5(\text{daphHA})_4(4,4'\text{-bipy})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (33) [60]. Дві молекули 4,4'-біпіру зв'язують два сусідні фрагменти 12-МС-4 (кожна 4,4'-біпіру координувана до центрального і периферійного іонів міді (II) з сусідніх металокраунових фрагментів), що приводить до утворення 1D-ланцюжків. Сусідні 1D-ланцюжки поєднуються між собою, формуючи 2D-полімер, завдяки координації третьої молекули 4,4'-біпіру до двох периферійних іонів  $\text{Cu}^{\text{II}}$  з фрагментів 12-МС-4, що належать сусіднім 1D-ланцюжкам. 1D-полімери  $\{[\text{Cu}_5(\text{daphHA})_4(4,4'\text{-azp})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$  (34) та  $\{[\text{Cu}_5(\text{aphHA})_4(\text{pz})_2(\text{MeOH})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH}\}_n$  (35), де  $\text{H}_2\text{aphHA}$  — 2-(аміно)-фенілгідроксамова кислота, було отримано аналогічним чином при використанні як зшиваючого агента 4,4'-azp

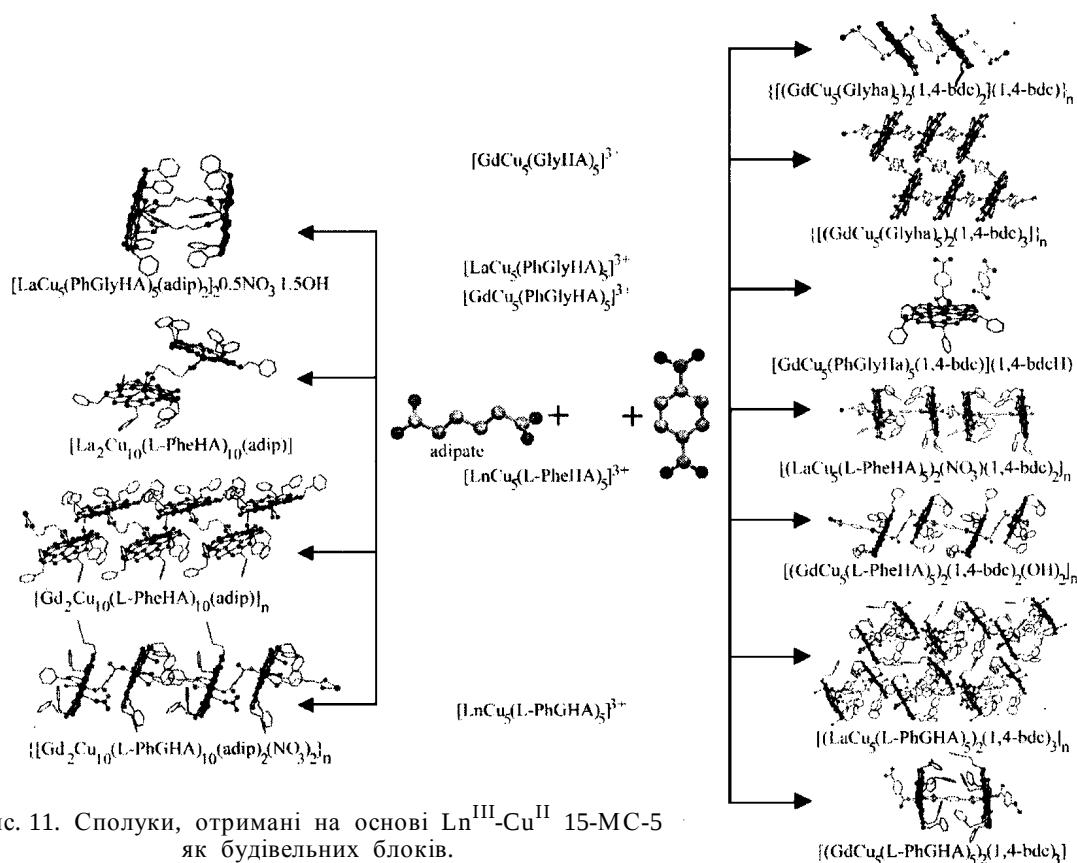


Рис. 11. Сполуки, отримані на основі  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  15-MC-5 як будівельних блоків.

або pz замість 4,4'-біру [61]. У сполуках 34 та 35 металокраунові катіони  $[\text{Cu}_5\text{L}_4]^{2+}$  поєднані 4,4'-азр або pz, що містково координовані до двох периферійних іонів міді (II) з сусідніх фрагментів типу 12-MC-4.

Взаємодія 12-MC-4 з аніонними лінкерами, на відміну від сполук, отриманих при використанні нейтральних зшиваючих агентів, привела до утворення комплексів з пористими кристалічними ґратками [60]. Комплекси  $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4(m\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (36),  $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4(m\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{DMF}$  (37) та  $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4(p\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (38) (де  $\text{ahpha}^{2-}$  — дианіон 3-аміно-3-гідроксиімінопропангідроксамової кислоти, *m*- та *p*- $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$  — відповідні дианіони фталевих кислот, рис. 11) були отримані внаслідок взаємодії 12-MC-4 з різними полікарбоксилатами [60]. Комплекси 36–38 є дискретними сполуками, в яких завдяки особливостям упаковки (наявності водневих зв'язків або  $\pi$ - $\pi$ -стекингу) в кристалічних ґратках є порожнини, заповнені сольватними молекулами розчинника. Взаємодія між  $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4]^{2+}$  та  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  приводить до утворення

сімнадцятиядерного комплексу  $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4]_3\text{-}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$  (39) [60]. Сполука 39 на сьогоднішній день є єдиним прикладом тримеризації металокраунів. Завдяки існуванню розгалуженої системи водневих зв'язків у кристалічній ґратці 39 є порожнини, заповнені сольватними молекулами розчинника (об'єм порожнин складає приблизно 27 % від об'єму елементарної комірки).

Більшість координаційних полімерів або дискретних комплексів на основі блоків  $\text{Cu}_5\text{Ln}^{\text{III}}$  типу 15-MC-5 не є пористими [53–55, 62–64]. Взаємодія  $\text{Ln}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$  15-MC-5 на основі різних  $\alpha$ -аміногідроксамових кислот з адипатом або ароматичними полікарбоксилатами приводить до формування дискретних комплексів або 1D-координаційних полімерів в залежності від вибору замісника в аміногідроксамовій кислоті та іона  $\text{Ln}^{3+}$  у металокрауновому фрагменті [53, 62–64] (рис. 11). Відомо тільки декілька прикладів комплексів на основі будівельних блоків типу 15-MC-5. Взаємодія між  $[\text{LaCu}_5(\text{L-pheHA})_5]^{3+}$

(NO<sub>3</sub>)<sub>2.5</sub>(OH)<sub>0.5</sub>, де L-pheHA — L-фенілаланін-гідроксамат діаніон, і пімелатом літію (Li<sub>2</sub>pim) приводить до утворення комплексу [LaCu<sub>5</sub>(L-pheHA)<sub>5</sub>(pim)<sub>1.5</sub>]<sub>2</sub> (40), у кристалічній ґратці якого знаходяться канали з діаметром 2.4 нм (43 % об'єму елементарної комірки) [65]. Десольований зразок комплексу 40 практично не адсорбує нітроген, що може свідчити про колапс структури внаслідок видалення молекул води. Однак десольований зразок комплексу [LaCu<sub>5</sub>(L-pheHA)<sub>5</sub>(pim)<sub>1.5</sub>]<sub>2</sub> має здатність адсорбувати метилоранж з ацетонового розчину. Ще один пористий 1D-координаційний полімер {[GdCu<sub>5</sub>(GlyHA)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](GdCu<sub>5</sub>(GlyHA)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(m-C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)]<sub>n</sub> (де GlyHA<sup>2-</sup> — це діаніон гліцингідроксамової кислоти) було отримано внаслідок взаємодії [GdCu<sub>5</sub>(GlyHA)<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·5H<sub>2</sub>O та натрієвої солі ізопталевої кислоти [66]. Активованний зразок комплексу адсорбує 0.1 см<sup>3</sup>/г метанолу з газової фази при 293 К.

Таким чином, металокрауни на основі гідроксамових кислот є одним з цікавих класів поліядерних комплексів завдяки різноманіттю їх структурних підтипів, легкістю отримання, нетривіальним оптичним і магнітним властивостям. Можливість використання металокраунів як конструкційних блоків для створення координаційних полімерів з пористими кристалічними ґратками дозволяє розглядати цей клас комплексів як основу для створення мультифункціональних матеріалів.

**РЕЗЮМЕ.** Обзор посвящен сравнительно новому классу полиядерных комплексов, координационных аналогов краун-эфиров — металлокраунам. Данный класс соединений в последние годы интенсивно исследуется благодаря целому спектру нетривиальных свойств — магнитных, сорбционных и люминесцентных, что может позволить в будущем использовать данные соединения в качестве основы для создания мультифункциональных материалов. С учетом многочисленности и разнообразия структурных типов рассмотрены основные особенности строения металлокраунов, полученных только на основе гидроксамовых кислот.

**Ключевые слова:** металлокрауны, структурные типы, гидроксамовые кислоты, полиядерные комплексы.

**SUMMARY.** In this review we discuss a comparatively new class of polynuclear complexes, coordination

analogues of crown ethers — metallacrowns. This class of coordination compounds is being intensively investigated due to the whole range of their non-trivial properties (i.e. magnetic, luminescent and sorption). This could allow the following usage of metallacrowns for the multifunctional materials creation. The general structural features of different types of hydroxamate-based metallacrowns are described in review.

**Keywords:** metallacrowns, structural types, hydroxamic acids, polynuclear complexes.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Pecoraro V.L. // *Inorg. Chim. Acta.* -1989. -№ 155. -P. 171—173.
2. Lah M.S., Pecoraro V.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1989. -№ 111. -P. 7258—7259.
3. Lah M.S., Kirk M.L., Hatfield W., Pecoraro V.L. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* -1989. -P. 1606—1608.
4. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. // *Chem. Rev.* -2007. -№ 107. -P. 4933—5003.
5. Saalfrank R.W., Trummer S., Reimann U. et al. // *Angew. Chem.* -2000. -№ 39. -P. 3492—3494.
6. Saalfrank R.W., Low N., Hampel F., Stachel H. // *Ibid.* -1996. -№ 35. -P. 2209—2210.
7. Trofimenko S. // *Chem. Rev.* -1972. -72. -P. 497—509.
8. Tsuda A., Hirahara E., Kim Y.-S. et al. // *Angew. Chem.* -2004. -43. -P. 6327—6331.
9. Gibney B.R., Stemmler A.J., Pilotek S. et al. // *Inorg. Chem.* -1993. -32. -P. 6008—6015.
10. Butcher R.J., O'Connor C.J., Sinn E. // *Inorg. Chem.* -1981. -20, № 2. -P. 537—545.
11. Hulsbergen F.B., ten Hoedt R.W.M., Verschoor G.C. et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* -1983. -P. 539—545.
12. Zaleski C.M., Tricard S., Depperman E.C. et al. // *Inorg. Chem.* -2011. -50. -P. 11348—11352.
13. Gibney B.R., Wang H., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *Ibid.* -1996. -35. -P. 6184—6193.
14. Daly C.I., Zeller M., Zaleskia C.M. // *Acta Cryst. E.* -2014. -70. -P. 494—498.
15. Dendrinou-Samara C., Psomas G., Iordanidis L. et al. // *Chem. Eur. J.* -2001. -7, № 23. -P. 5041—5051.
16. Azar M.R., Boron T.T., Lutter J.C. et al. // *Inorg. Chem.* -2014. -53. -P. 1729—1742.
17. Lah M.S., Pecoraro V.L. // *Comments Inorg. Chem.* -1990. -11, № 2—3. -P. 59—84.
18. Lah M.S., Gibney B.R., Tierney D.L. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1993. -115. -P. 5857—5858.
19. Kurzak B., Farkas E., Glowiak T., Kozłowski H. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* -1991. -P. 163—167.
20. Beccia M.R., Garcia B., Garcia-Tojal J. et al. // *Dalton Trans.* -2014. -43. -P. 9271—9282.
21. Dallavalle F., Tegoni M. // *Polyhedron* -2001. -20. -P. 2697—2704.
22. Halfen J.A., Bodwin J.J., Pecoraro V.L. // *Inorg. Chem.* -1998. -37. -P. 5416—5417.

23. Pavlishchuk A.V., Satska Yu.A., Kolotilov S.V., Fritsky I.O. // Ibid. -2015. -5, № 1. -P. 5—25.
24. Gibney B.R., Kessissoglou D.P., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Ibid. -1994. -33. -P. 4840—4849.
25. Song Y., Liu J.-C., Liu Y.-J. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2000. -305. -P. 135—142.
26. Gumienna-Kontecka E., Golenya I.A., Dudarenko N.M. et al. // New J. Chem. -2007. -31. -P. 1798—1805.
27. Gaynor D., Starikova Z.A., Haase W., Nolan K.B. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2001. -27. -P. 1578—1581.
28. Careri M., Dallavalle F., Tegoni M., Zagnoni I. // J. Inorg. Biochem. -2003. -93. -P. 174—180.
29. Tegoni M., Ferretti L., Sansone F. et al. // Chem. Eur. J. -2007. -13. -P. 1300—1308.
30. Jankolovits J., Kampf J.W., Pecoraro V. L. // Inorg. Chem. -2013. -52, № 9. -P. 5063—5076.
31. McDonald C., Sanz S., Brechin E.K. et al. // RSC Adv. -2014. -4, № 72. -P. 38182—38191.
32. Psomas G., Stemmler A.J., Dendrinou-Samara C. et al. // Inorg. Chem. -2001. -40. -P. 1562—1570.
33. Psomas G., Stemmler A.J., Dendrinou-Samara C. et al. // Ibid. -2001. -40. -P. 1562—1570.
34. Alexiou M., Tsivikas I., Dendrinou-Samara C. et al. // J. Inorg. Biochem. -2003. -93. -P. 256—264.
35. Quan-Wen Li, Jun-Liang Liu, Jian-Hua Jia et al. // Chem. Commun. -2015. -51. -P. 10291—10294.
36. Jankolovits J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Inorg. Chem. -2014. -53, №14 -P. 7534—7546.
37. Jankolovits J., Andolina C.M., Kampf J.W. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2011. -50. -P. 9660—9664.
38. Trivedi E.R., Eliseeva S.V., Jankolovits J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2014. -136. -P. 1526—1534.
39. Happ P., Rentschler E. // Dalton Trans. -2014. -43. -P. 15308—5312.
40. Stemmler A.J., Kampf J.W., Kirk M.L. et al. // Inorg. Chem. -1999. -38. -P. 2807—2817.
41. Seda S.H., Janczak J., Lisowski J. // Inorg. Chem. Commun. -2006. -9. -P. 792—796.
42. Jankolovits J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Polyhedron. -2013. -52. -P. 491—499.
43. Dendrinou-Samara C., Papadopoulos A.N., Malamataris D.A. et al. // J. Inorg. Biochem. -2005. -99. -P. 864—875.
44. Kessissoglou D.P., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Polyhedron. -1994. -13, № 9. -P. 1379—1391.
45. Tigyer B.R., Zeller M., Zaleskia C. M. // Acta Cryst. -2012. -68. -P. 1521—1522.
46. Katkova M.A., Zabrodina G.S., Muravyeva M.S. et al. // Inorg.Chem.Comm. -2014. -52. -P. 31—33.
47. Safyanova I.S., Golenya I.A., Pavlenko V.A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. -2015. -641, № 12—13. -P. 2326—2332.
48. Stemmler A.J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Angew. Chem. Int Ed. Engl. -1996. -35, № 23/24. -P. 2841—2843.
49. Seda S.H., Janczak J., Lisowski J. // Eur. J. Inorg. Chem. -2007. -P. 3015—3022.
50. Саф'янова І.С., Голеня І.О., Павленко В.О., Фрицький І.О. // Укр. хім. журн. -2014. -80, № 12. -С. 78—82.
51. Stemmler A.J., Barwinski A., Baldwin M.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1996. -118. -P. 11962—11963.
52. Jankolovits J., Lim C.-S., Mezei G. et al. // Inorg. Chem. -2012. -51. -P. 4527—4538.
53. Cutland A.D., Halfen J.A., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -123. -P. 6211—6212.
54. Cutland-Van Noord A.D., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Angew. Chem. Int. Ed. -2002. -41, № 24. -P. 4667—4670.
55. Zaleski C.M., Depperman E.C., Kampf J.W. et al. // Inorg. Chem. -2006. -45. -P. 10022—10024.
56. Golenya I.A., Gumienna-Kontecka E., Boyko A.N. et al. // Ibid. -2012. -51. -P. 6221—6227.
57. Boron T.T., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Ibid. -2010. -49. -P. 9104—9106.
58. Fan Cao, Suna Wang, Dacheng Li et al. // Ibid. -2013. -52. -P. 10747—10755.
59. Bodwin J.J., Pecoraro V.L. // Ibid. -2000. -39. -P. 3434—3435.
60. Pavlishchuk A.V., Kolotilov S.V., Zeller M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2011. -P. 4826—4836.
61. McDonald C., Whyte T., Taylor S. M. et al. // Cryst. Eng. Comm. -2013. -15. -P. 6672—6681.
62. Lim C.-S., Van Noord A.C., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Eur. J. Inorg. chem. -2007. -P. 1347—1350.
63. Lim C.-S., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Inorg. Chem. -2009. -48. -P. 5224—5233.
64. Grant J.T., Jankolovits J., Pecoraro V.L. // Ibid. -2012. -51. -P. 8034—8041.
65. Lim C.-S., Jankolovits J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Chem. Asian J. -2010. -5. -P. 46—49.
66. Pavlishchuk A.V., Kolotilov S.V., Zeller M. et al. // Inorg.Chem. -2014. -53. -P. 1320—1330.

*Металокрауни — клас поліядерних координаційних сполук, що є структурними та функціональними аналогами краун-ефірів. Вперше цей клас комплексів було отримано більш ніж два десятиліття тому, проте і нині вони є цікавим об'єктом для дослідження молекулярної будови, супрамолекулярної архітектури та багатьох фізико-хімічних властивостей. В останні роки інтерес до металокраунів обумовлено насамперед можливістю створення нових магнітних, сорбційних та люмінесцентних мультифункціональних матеріалів і нанокомпозитів на їх основі. На сьогоднішній день синтезовано металокрауни з похідними карбонових кислот, піразолу, триазолу, оксимів та гідроксамових кислот. Широкий вибір органічних лігандів, що можуть виступати основою для створення металокраунів, призвів до різноманіття їх структурних типів. У даному огляді ми зосередили увагу на структурних особливостях металокраунів, одержаних з гідроксамовими кислотами.*

УДК 541.135+548.736.442.6'546.34

С.Д.Кобилянська, Б.О.Ліньова, Л.Л.Коваленко, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
СИСТЕМИ  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ 

Методом твердофазних реакцій синтезовано систему твердих розчинів на основі титанату лантану-літію-бісмуту  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  ( $0 < x < 0.1$ ) зі структурою дефектного перовськіту. Встановлено, що тверді розчини зі структурою перовськіту утворюються в діапазоні  $0 < x < 0.07$ . Показано, що часткова заміна іонів  $\text{La}^{3+}$  на іони  $\text{Bi}^{3+}$  у системі  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  (де  $x = 0-0.03$ ) знижує загальний опір і підвищує іонну провідність. Максимальне значення іонної провідності та мінімальне значення опору досягається при  $x = 0.03$ . Подальше збільшення концентрації бісмуту приводить до зростання опору і зниження іонної провідності.

**Ключові слова:** літійпровідні матеріали, дефектний перовськіт, титанат лантану-літію, метод твердофазних реакцій, метод комплексного імпедансу.

**ВСТУП.** Постійне удосконалення персональних комп'ютерів, мобільних телефонів, цифрових камер, електричних транспортних засобів зумовлює значний науковий та практичний інтерес до розробки різних типів акумуляторів, особливо, твердотільних. Останні мають ряд переваг перед рідинними акумуляторами, де використовується рідкий електроліт, зокрема, широкий інтервал робочих температур ( $-20-140^\circ\text{C}$ ), можливість отримання будь-якої форми і розміру, безпечність при дії зовнішніх факторів (не протікають та не вибухають). Існує ряд робіт, в яких розглядаються різні типи твердих електролітів [1–3], проте особливу увагу дослідників привертають кристалічні літійпровідні матеріали, які характеризуються високою провідністю при кімнатній температурі та можуть використовуватися в якості твердого електроліту в повністю твердотільних літійових батареях [4], літій-повітряних акумуляторах [5] та інших електрохімічних приладах [6]. Одним з кращих кристалічних неорганічних літій-іонних твердих електролітів є титанати лантану-літію (LLTO) зі структурою типу дефектного перовськіту ( $\text{ABO}_3$ )  $\text{Li}_{3y}\text{La}_{(2/3-y)-(1/3-2y)}\text{TiO}_3$  ( $0 < y < 0.16$ ) [7, 8], які проявляють іонну провідність  $\sim 10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  ( $E_a = 0.3-0.4 \text{ eV}$ ) при кімнатній температурі для  $y = 0.11$ . Їх висока іонна провідність пояснюється кристалічною структурою тетрагонального перовськіту  $\text{Li}_{3y}\text{La}_{(2/3-y)-$

$(1/3-2y)\text{TiO}_3$ , де концентрація вакансій в А-підгратці дозволяє рух іонів літію по вакансіях і через квадратні плоскі вузькі місця між площинами, утвореними чотирма іонами  $\text{O}^{2-}$  [9]. За рахунок жорсткого каркасу, вільних катіонних літійових вакансій та структурних каналів даний матеріал має високу провідність по іонам  $\text{Li}^+$  за об'ємом зерна ( $\sigma \sim 10^{-3} \text{ См/см}$  при  $T_{\text{кімн}}$ ).

Основним недоліком даних матеріалів є низька провідність границь зерен у порівнянні з провідністю по об'єму зерна (як мінімум на 2 порядки), що приводить до загальної провідності на рівні  $10^{-5} \text{ См/см}$  [10]. Нижча провідність границь зерен літійпровідних матеріалів зумовлена значним розсіюванням носіїв заряду на границях зерен внаслідок значних втрат літію ( $\sim 18\%$  мол.) при високотемпературному спіканні [11].

Для зниження температури синтезу і, відповідно, зменшення дефектності границь зерен було вирішено провести часткове заміщення іонів  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{к.ч.12}} = 1.36 \text{ \AA}$ ) на  $\text{Bi}^{3+}$  ( $r_{\text{к.ч.6}} = 1.17 \text{ \AA}$ ), оскільки відомо, що бісмутовмісні матеріали характеризуються низькими температурами плавлення.

Мета роботи — дослідження впливу заміщення іонів  $\text{La}^{3+}$  на іони  $\text{Bi}^{3+}$  у системі  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  на електрофізичні властивості.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Синтез системи  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ , де  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.1$ , прово-

дили методом твердофазних реакцій. В якості вихідних реагентів використовували  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  та  $\text{TiO}_2$ , всі — марки ос.ч. Для видалення адсорбованих  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  реагенти  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  висушували при 350, 850 та 600 °C відповідно. Методика синтезу детально описана у роботі [10]. Зразки пресували в таблетки і обпалювали при температурі 850 °C упродовж 4 год (для запобігання втрат лужних елементів при температурній обробці [11]); далі, після помолу, обпалювали при 1050 °C упродовж 2 год. Перед спіканням у перетерті, гомогенізовані у вібромліні в середовищі етанолу і висушені зразки в якості пластифікатора вводився 5 %-й водний розчин ПВС. Спресовані зразки ( $d = 14$  мм;  $P = 80$  МПа) спікали 2 год при температурах 1150—1220 °C.

Визначення фазового складу отриманих продуктів встановлювали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4,  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання;  $\text{Ni}$ -фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до  $\pm 0.01^\circ$ ; час експозиції кожної точки складав 6 с). В якості зовнішніх стандартів брали сертифіковані  $\text{SiO}_2$  (стандарт 2 $\Theta$ ) і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (стандарт інтенсивності).

Для вимірювання електрофізичних властивостей використовували зразки діаметром 11—12 мм, товщиною 1.5 мм. Електродом слугувало металічне срібло. Для проведення імпедансних досліджень у діапазоні 100 Гц—1 МГц застосовували аналізатор імпедансу 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical).

Результати рентгенофазового аналізу системи  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  при  $x=0, 0.05$  після термообробки при різних температурах наведено на рис. 1, а,б. Отримані дані свідчать про те, що формування перовськітної фази починається при 900 °C та є багатостадійним (відбувається через утворення ряду проміжних сполук) процесом.

Відомо, що механізм утворення та властивості кінцевих продуктів, отриманих методом твердофазних реакцій, залежать від температурної передісторії порошків. Так,  $\text{La}_2\text{O}_3$  здатний легко адсорбувати на себе вуглекислий газ  $\text{CO}_2$  та воду з повітря, утворюючи при цьому кристалогідрат лантану оксокарбонату:

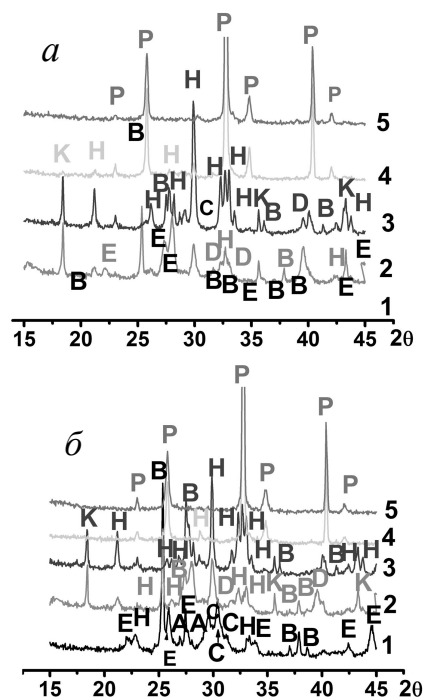
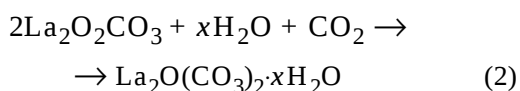
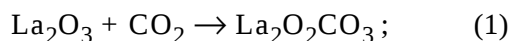
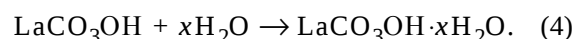
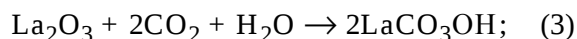


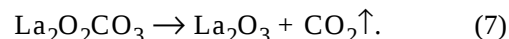
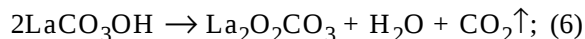
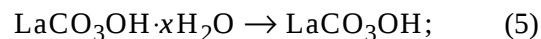
Рис. 1. Результати рентгенофазового аналізу систем  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  (а) та  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.52}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$  (б) при різних температурах термообробки: 1 – 700, 2 – 800, 3 – 900, 4 – 1000, 5 – 1100 °C. В –  $\text{TiO}_2$ , С –  $\text{LaCO}_3\text{OH}$ , D –  $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Е –  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , Н –  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , К –  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ , Р – перовськітна фаза.

та гідроксикарбонат лантану:

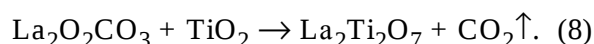


Відповідно до даних РФА, після гомогенізуючого помолу та термообробки при температурі 700 °C суміш складається з  $\text{LaCO}_3\text{OH}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  і  $\text{TiO}_2$  (рис. 1, а,б, криві 1).

При подальшому нагріванні відбувається розкладання кристалогідрату гідроксикарбонату лантану:

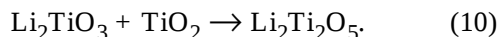
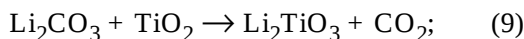


Частина утвореного оксокарбонату лантану взаємодіє з оксидом титану при 800 °C:



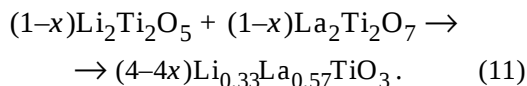
Взаємодія  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  з  $\text{TiO}_2$ , що проходить при

~510–560 °C, приводить до утворення  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Ця фаза зникає при температурі вище 800 °C з наступним перетворенням у літій дититанат:



Рентгенофазовий аналіз показав, що після термообробки при 800 °C суміш складається з  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  та  $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1, а, б, криві 2).

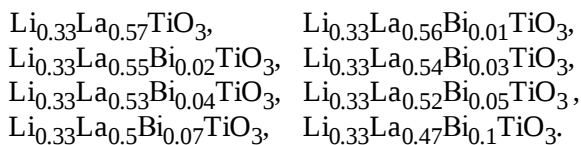
Перовськітна фаза  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  починає зароджуватися при 900 °C. Його поява описується наступною реакцією:



Крім перовськітної фази, за даними РФА, після термічної обробки суміші при 900 °C залишаються ще  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  (рис. 1, а, б, криві 3). При нагріванні системи до 1000 °C спостерігається присутність фаз  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  та перовськіту. Однофазність системи  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  досягається при температурі 1100 °C.

Реакції утворення перовськітної фази у системі  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ , де частково заміщують іони  $\text{La}^{3+}$  іонами  $\text{Bi}^{3+}$ , подібні до реакцій, які відбуваються при утворенні системи без бісмуту. Наявність бісмутовмісних фаз спостерігається тільки при  $x = 0.1$ , а при  $x < 0.1$  фази з бісмутом не зафіксовані, що свідчить про входження іонів бісмуту в структуру перовськіту. Однак часткове заміщення іонів  $\text{La}^{3+}$  іонами  $\text{Bi}^{3+}$  приводить до кристалізації перовськітної фази при нижчих температурах.

Методом твердофазних реакцій було синтезовано 8 систем:



Дослідження фазового складу при термообробці системи  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) у широкому температурному інтервалі дозволило обрати оптимальні режими синтезу полікристалічних матеріалів з відносно високими густинами ~94–96 % (таблиця).

Температурні залежності питомої електропровідності кераміки з різним вмістом бісмуту

#### Характеристики полікристалічних зразків у системі $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

| Зразок | [Bi] | $T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$ | Усадка, % | $\gamma_n, \text{г/см}^3$ |
|--------|------|---------------------------------|-----------|---------------------------|
| 1*     | 0    | 1230                            | 17.3      | 4.85                      |
| 2*     | 0.01 | 1210                            | 17.1      | 4.85                      |
| 3*     | 0.02 | 1200                            | 17.3      | 4.75                      |
| 4*     | 0.03 | 1200                            | 18.8      | 4.90                      |
| 5*     | 0.04 | 1190                            | 17.1      | 4.81                      |
| 6*     | 0.05 | 1190                            | 19.8      | 4.91                      |
| 7*     | 0.07 | 1170                            | 18.4      | 4.53                      |
| 8**    | 0.10 | 1150                            | 17.9      | 4.95                      |

\* Структура перовськіту; \*\* структура перовськіту та незначна кількість фази  $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

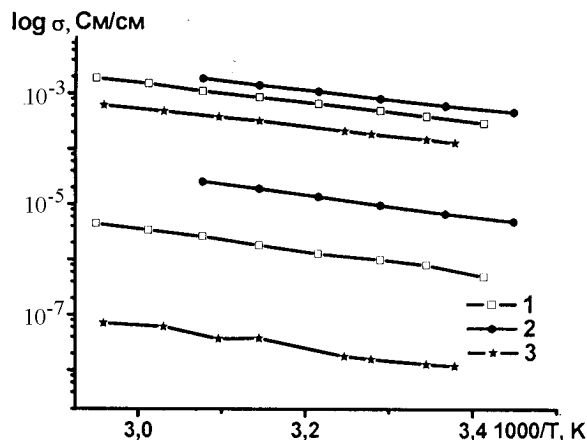


Рис. 2. Температурні залежності питомої провідності ( $\sigma$ ) системи  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ , де  $x=0$  ( $E_{a,\text{bulk}}=0.34$ ,  $E_{a,\text{g.b.}}=0.40$ ) (1);  $x=0.03$  ( $E_{a,\text{bulk}}=0.33$ ,  $E_{a,\text{g.b.}}=0.39$ ) (2);  $x=0.1$  ( $E_{a,\text{bulk}}=0.32$ ,  $E_{a,\text{g.b.}}=0.40$ ) (3).

(рис. 2) були використані для розрахунку енергії активації  $E_{\text{акт}}$  системи  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). Енергії активації іонної провідності для об'єму зерна становлять 0.32–0.34 eV, а загальної провідності (границі та об'єму зерна) — 0.39–0.40 eV (типові для літєвих провідників).

Результати досліджень питомої провідності зразків системи  $\text{Li}_{0.33}(\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x)_{0.57}\text{TiO}_3$  ( $x=0$ –0.1) методом комплексного імпедансу при кімнатній температурі наведені на рис. 3. Отримані імпедансні криві є типовими для іонних провідників з блокуючими електродами, якими є металічне срібло. Спектри комплексного імпедансу досліджуваних зразків представляють со-

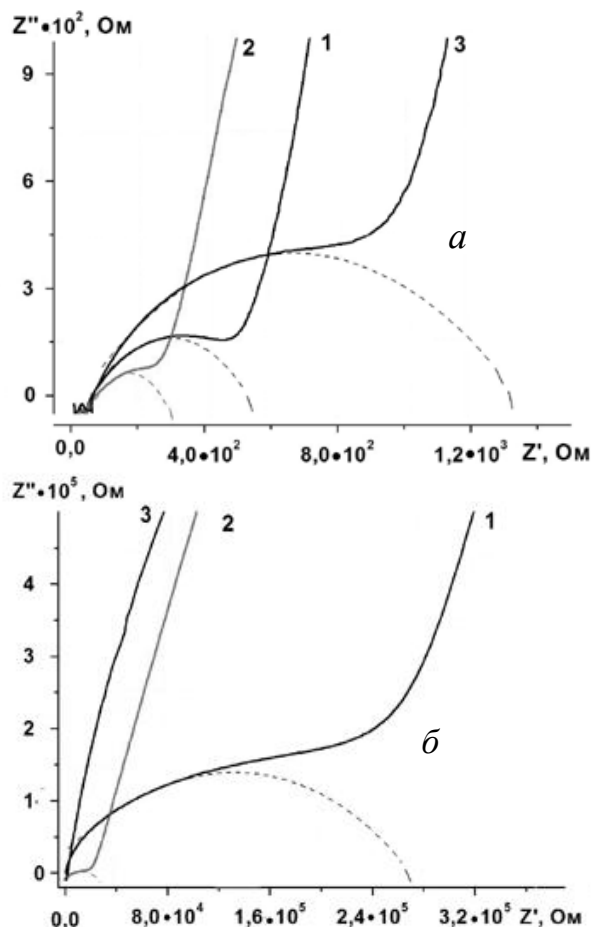


Рис. 3. Питома провідність зразків систем  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0-0.1$ ) за методом комплексного імпедансу при кімнатній температурі: провідність по об'єму зерна (а); загальна провідність (б).  $x=0$  (1);  $x=0.03$  (2);  $x=0.1$  (3).

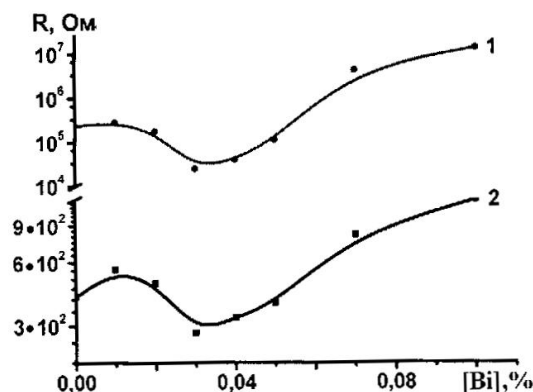


Рис. 4. Концентраційна залежність опорів у системі  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  при 25 °С для загального опору (1) та опору по об'єму зерен (2).

бою два півкола, перше з них характеризує електричний опір в об'ємі керамічного зерна (рис. 3, а), а друге — загальний опір (імпеданс Варбурга) (б). Як видно, при заміщенні лантану на бісмут опір як об'єму, так і загальний знижується, досягаючи мінімальних значень при  $x=0.03$ . Цікавим фактом є те, що зміна опору по об'єму зерна незначна, тоді як загальний опір зменшується на 2 порядки.

Одержані на основі імпедансних даних концентраційні залежності опорів на границі зерен та загального опору для твердих розчинів  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0-0.1$ ) показано на рис. 4. При заміщенні лантану на бісмут в системі  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ , де досліджувалися зразки з діаметром 11.55—0.05 мм та висотою 1.5—0.05 мм, опір об'єму зерна при 25 °С зменшився від 410 до 277 Ом при  $x=0$  і 0.03 відповідно. В той же час загальний опір зменшувався від  $2.36 \cdot 10^5$  до  $2.47 \cdot 10^4$  Ом, тобто на порядок. Подальше збільшення вмісту бісмуту ( $x>0.03$ ) приводило до значного збільшення загального опору (від  $2.47 \cdot 10^4$  до  $1.34 \cdot 10^7$  Ом) та незначного росту опору об'єму зерна (від 277 до 1193 Ом). Оскільки на загальний опір впливає як опір об'єму, так і опір границі зерна, то можна зробити висновок, що значне зростання (на 3 порядки) загального опору в системі  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  в інтервалі  $0.03 \leq x \leq 0.1$  пов'язане із збільшенням опору границі зерна.

Зростання провідності на границях зерен у системі  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  при концентраціях  $x=0-0.03$  може бути пояснене дифузією бісмуту до границь зерен, що є типовим для бісмутовмісних матеріалів зі структурою перовськіту [11], що зменшує дефектність границь зерен. Зниження провідності в системі при подальшому зростанні вмісту бісмуту (після  $x=0.03$ ) можна пояснити зменшенням об'єму елементарної комірки внаслідок заміщення іонів  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{к.ч.12}}=1.36 \text{ \AA}$ ) на  $\text{Bi}^{3+}$  ( $r_{\text{к.ч.8}}=1.17 \text{ \AA}$ ).

**ВИСНОВКИ.** Методом твердофазних реакцій було синтезовано систему твердих розчинів  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0-0.1$ ). Встановлено, що при збільшенні концентрації бісмуту температура спікання керамічних зразків знижується, і для зразка з максимальним вмістом Ві зменшення температури спікання, в порівнянні зі зразком, що не містить Ві, становило 80 °С. Виявлено, що в системі  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  оптималь-

ним є склад при  $x=0.03$ , для якого опір об'єму зерна при 25 °С становив 277 Ом, а загальний опір —  $2.47 \cdot 10^4$  Ом, що відповідає значенням іонної провідності від  $2.63 \cdot 10^{-3}$  до  $3.96 \cdot 10^{-5}$  См·см<sup>-1</sup>.

**РЕЗЮМЕ.** Методом твердофазних реакцій синтезована система твердих розчинів на основі титаната лантана-літія-висмута  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  ( $0 < x < 0.1$ ) со структурой дефектного перовскита. Установлено, что твердые растворы со структурой перовскита образуются в диапазоне  $0 < x < 0.07$ . Показано, что частичная замена ионов  $\text{La}^{3+}$  на ионы  $\text{Bi}^{3+}$  в системе  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0-0.03$ ) снижает общее сопротивление и повышает ионную проводимость. Максимальное значение ионной проводимости и минимальное значение сопротивления достигается при  $x=0.03$ . Дальнейшее увеличение концентрации висмута приводит к росту сопротивления и понижению ионной проводимости.

**Ключевые слова:** литийпроводящие материалы, дефектный перовскит, титанат лантана-літія, метод твердофазных реакций.

**SUMMARY.** Based on lithium-lanthanum-bismuth titanate  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  ( $0 < x < 0.1$ ) had been synthesized system of solid solutions with the structure of the defect perovskite by solid-phase reaction. It is found that the solid solution with a perovskite structure are formed in the range  $0 < x < 0.07$ . It is shown that a partial replacement of  $\text{La}^{3+}$  ions by  $\text{Bi}^{3+}$  ions in the system  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0-0.03$ ) reduces the overall resistance and increases ionic conductivity. The maximum value of the ionic conductivity and the minimum value of the resis-

tance is achieved when  $x=0.03$ . Further increasing the concentration of bismuth leads to an increase of resistance and lowering the ionic conductivity.

**Keywords:** lithium conductors, defect perovskite, lithium-lanthanum titanate, method of solid-phase reactions.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. -М.: Наука, 1992. -С. 263.
2. Иванов-Шич А.К., Мури И.В. Ионика твердого тела. -СПб.: Изд-во СПб ун-та, 2000. -Т. 1.
3. Иванов-Шич А.К., Мури И.В. Ионика твердого тела. -СПб.: Изд-во СПб ун-та, 2010. -Т. 2.
4. Quartarone E., Mustarelli P. // Chem. Soc. Rev. - 2011. -**40**. -P. 2525—2540.
5. Aboulaich A., Boucht R., Delaizir G. et al. // Adv. Energy Materials. -2011. -**1**, № 2. -P. 179—183.
6. Brent C.M., Tarascon J.-M. // Accounts chem. res. -2013. -**46**, № 5. -P. 1226—1238.
7. Белоус А.Г., Новицкая Г., Полянецкая С. и др. // Неорг. материалы. -1987. -**23**, № 3. -С. 470—472.
8. Inaguma Y., Chen L., Iton M. et al. // Solid State Commun. -1993. -**86**, № 10. -P. 689—693.
9. Rivera A., Leon C., Santamaria J. et al. // J. Non-Crystalline Solids. -2002. -**307-310**. -P. 992—998.
10. Bohnke O., Bohnke C., Fourquet J.L. // Solid State Ionics. -1996. -**91**, № 1-2. -P. 21—31.
11. Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O. et al. // Chem. Materials. -2004. -**16**. -P. 407—417.
12. Plutenko T.A., V'yunov O.I., Belous A.G. et al. // Materials Chemistry and Physics. -2012. -**136**, № 1. -P. 167—172.
13. Martynetz-Sarrion M.-L., Mestres L., Herraiz M. et al. // Inorg. Chem. -2002. -**13**. -P. 1794.

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

Надійшла 03.07.2015

УДК 543.62:543.054:546.81:535.346

И.В.Стойнова, Н.А.Чивирева, О.Г.Еремин, В.Ф.Зинченко, В.П.Антонович

## ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДНЫХ ПРИМЕСЕЙ ВО ФТОРИДЕ СВИНЦА (II) МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Изучены спектры диффузного отражения (СДО) промышленных образцов  $\text{PbF}_2$  и модельных систем на основе прокаленных в среде гелия смесей  $\text{PbF}_2$  и  $\text{PbO}$  с разным соотношением компонентов. Установлена возможность оценки содержания кислородных примесей в пересчете на  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$  (% мас.) в материалах на основе фторида свинца (II) неразрушающим методом СДО. Уравнение зависимости величины  $F(R)$  (функции Кубелки–Мунка) от логарифма содержания  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$  при 250 нм имеет линейный характер  $F(R) = 0.5389 \cdot \ln C - 0.2322$ . Установлено, что в особо чистом  $\text{PbF}_2$  содержится до 1.8 % мас.  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$ . Для подтверждения наличия кислородсодержащих примесей в материалах на основе  $\text{PbF}_2$  использован метод установления стехиометрии по основным компонентам.

**Ключевые слова:** фторид свинца, оксофторид свинца, спектроскопия диффузного отражения.

**ВВЕДЕНИЕ.** Фторид свинца (II) применяется в различных областях техники. Возможностям использования его в качестве основы для создания новых функциональных материалов посвящен обстоятельный обзор [1]. Наиболее перспективно применение  $\text{PbF}_2$  в качестве пленкообразующего материала для создания интерференционных просветляющих покрытий, полученных резистивным или электронно-лучевым напылением на детали оптических приборов, работающих в ИК-диапазоне [2]. Пленки из фторида свинца характеризуются широкой областью прозрачности (от 0.2 до 20.0 мкм) и относительно невысокими показателями преломления ( $n$  1.98 и 1.61 соответственно) [2].

Один из факторов, препятствующих широкому применению материалов на основе  $\text{PbF}_2$ , — наличие в нем кислородсодержащих примесей (оксидов, гидроксидов, карбонатов, сульфатов) [3–6]. Это связано с гигроскопичностью фторида свинца и гидрометаллургическими (преимущественно) способами его получения [1]. Также необходимо учесть, что растворимость в воде (г/100 г раствора) фторида свинца (II) достаточно высока (0.066) по сравнению с его сульфидом (галенитом) — 0.000068; некоторыми кислородсодержащими соединениями свинца (II):  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  — 0.0155;  $\text{PbO}$  (глет) — 0.0068;  $\text{PbSO}_4$  — 0.0045;  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  — 0.0025;  $\text{PbCO}_3$  (церуссит) — 0.000011 [7]. Несмотря на некоторые расхождения данных литературы [7, 8] относительно энтальпий образования (кДж/моль)  $\text{PbO}$  ( $\Delta H_{298}^0 = -219.3$

[7];  $-195.2$  [8]) и  $\text{PbF}_2$  ( $\Delta H_{298}^0 = -677$  [7];  $-653.4$  [8]), из приведенных значений однозначно следует большее сродство свинца к фтору, чем к кислороду. Тем не менее известно эффективное использование  $\text{PbF}_2$  для очистки от примесей кислорода расплавов тугоплавких фторидов ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$  и др.) [1]. К сожалению, содержание оксидных примесей не нормируется в выпускаемых современной промышленностью фторидах, в том числе в пленкообразующем материале (ПОМ)  $\text{PbF}_2$ , хотя оно в них достигает от десятых долей до десятков массовых процентов, что негативно сказывается на функциональных свойствах ПОМ.

Поэтому актуальной является задача разработки методов обнаружения и определения кислородсодержащих примесей в материалах на основе фторида свинца (II).

Методы химического вещественного анализа, как правило, эмпирически разрабатываются под конкретные объекты, чаще всего с использованием приема селективного растворения определяемой химической формы компонента. Поскольку отношение  $\text{PbF}_2$  и основных примесных компонентов ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  и др.) к химическим реагентам во многом схоже, вещественный анализ рассматриваемых материалов, основанный на селективном извлечении отдельных фаз дифференцирующими растворителями, представляется затруднительным.

Следует отметить, что широко применяемый метод рентгеновского фазового анализа (РФА) не всегда позволяет обнаружить их наличие —

как в силу недостаточной чувствительности, так и из-за "связанности" примеси в составе другой основной фазы.

Для решения идентификационных задач и количественной оценки концентраций кислородсодержащих компонентов перспективны неразрушающие методы анализа, в частности, спектроскопия диффузного отражения (СДО).

Ранее нами было показано, что СДО позволяет судить об изменении лигандного окружения центрального иона лантанида. В частности, изменение параметров характерных полос отражения в ИК-спектрах ДО материалов на основе  $\text{EuF}_3$  означает, что в образцах, кроме  $\text{Eu(III)}$  и  $\text{F}^-$ , есть другие катионы и (или) анионы. В УФ-области спектра о наличии оксофторидных фаз в материалах на основе  $\text{LnF}_3$  свидетельствует широкая полоса переноса заряда с лиганда ( $\text{O}^{2-}$ ) на  $\text{Ln(III)}$  [9–11].

Цель работы — изучение возможности применения метода СДО для обнаружения и оценки содержания кислородных примесей во фториде свинца (II) с привлечением методов химического анализа для подтверждения правильности получаемых результатов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Спектры диффузного отражения записывали на спектрофотометре Lambda 9 (Perkin Elmer) относительно образца сравнения ( $\text{MgO}$ ). Все материалы растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО. Использовали реагенты квалификации не ниже ч.д.а.

Стандартный 0.1 М раствор фторид-ионов получали из точной навески (2.0994 г предварительно высушенного при 150 °С в течение 3 ч  $\text{NaF}$  ос.ч. в 0.5 л воды). 0.1 М раствор  $\text{FeCl}_3$  готовили из точной навески железа карбонильного ос.ч. растворением в смеси  $\text{HCl}_{\text{конц}} : \text{HNO}_3_{\text{конц}} = 3:1$  согласно [12].

Буферный раствор БРУИС содержал в объеме 0.5 л 31.2 г ЭДТА, 19.5 г  $\text{NaCl}$ ; 34 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (либо 20.5 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  б.в.); 2.4 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{конц}}$ ;  $\text{pH} = 5.4 \pm 0.2$ , ионная сила такого раствора равнялась 1.7.

Общее содержание свинца находили методом комплексонометрического титрования [13]. Ранее нами было показано [12], что при комплексонометрическом определении металлов в их фторидах целесообразно применять для растворения образцов смеси азотной (или серной) и

борной кислот для максимального удаления фторид-ионов, так как их присутствие искажает результаты. Для вскрытия образцов фторида свинца серная и борная кислоты непригодны, поскольку свинец образует труднорастворимые сульфаты и бораты. Поэтому при разложении  $\text{PbF}_2$  использовали азотную кислоту. Для максимального удаления фторид-ионов получаемые азотнокислые растворы трижды упаривали досуха.

Затем сухой остаток растворяли в воде с добавлением 2 капель концентрированной  $\text{HNO}_3$  при нагревании и разбавляли водой до 250 мл. К аликвотной части раствора (25 мл) доливали 10 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора ( $\text{pH} 5$ ) и титровали 0.01 М раствором ЭДТА в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого до перехода окраски из фиолетовой в желтую.

Фторид-ионы определяли прямым потенциометрическим методом с индикаторным фторид-селективным электродом ИСЭ-Ф-01 и хлор-серебряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ. Потенциалы измеряли с помощью рН-метра — милливольтметра рН-121. Содержание фторид-ионов рассчитывали по градуировочному графику, проведенному через ход анализа, который аппроксимирован линейным уравнением вида  $y = ax + b$ , где  $y$  — значение потенциала  $E$ , мВ;  $x$  —  $\text{pF}$ ;  $a$  и  $b$  — эмпирические коэффициенты, найденные в день проведения измерения. Диапазон значений  $\text{pF}$  для градуировочного графика установлен исходя из особенностей эксперимента и расчетных содержаний фтора в пробах.

Для растворения образцов использовали прием вскрытия солями  $\text{Fe(III)}$  в кислой среде с последующим вытеснением ионов фтора из его комплексов состава  $\text{FeF}^{2+}$  буферным раствором БРУИС, содержащим ЭДТА (он связывает ионы  $\text{Fe(III)}$  в более прочные комплексы, чем фторидные) и фоновые электролиты [14].

Сопоставление показателей констант устойчивости комплексов  $\text{Pb(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$  с фторид-ионами и ЭДТА (значения  $\text{pK PbF}^+$ ,  $\text{FeF}^{2+}$ ,  $\text{PbЭДТА}$  и  $\text{FeЭДТА}$  равны, соответственно, 1.48, 6.04, 18.04 и 14.20) позволило предположить, что при добавлении к растворам проб БРУИСа с высокими содержаниями ЭДТА, хлорида и ацетата натрия ионы железа (III) и свинца (II) будут связаны в трилонатные комплексы, и малорастворимые соединения свинца —  $\text{PbF}_2$  ( $\text{pPP} = 7.52$ );  $\text{PbCl}_2$  ( $\text{pPP} = 4.79$ );  $\text{PbClF}$  ( $\text{pPP} = 8.55$ ) — образо-

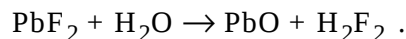
вываться не должны, что и было подтверждено экспериментально.

Для вскрытия в конические колбы объемом 50 мл вносили 0.025—0.050 г образца, прибавляли по 7.5 мл ~0.1 М раствора  $\text{FeCl}_3$  и по 10 мл  $\text{HNO}_3$  (1:3), накрывали воронками и нагревали на плитке при 60—80 °С. После растворения проб охлажденные растворы количественно переносили в мерные колбы на 100 мл и разбавляли водой до метки. Аликвотные части проб (10—20 мл) вносили в мерные колбы на 100 мл, содержащие 40 мл раствора БРУИС, разбавляли до метки водой и измеряли потенциалы растворов.

Растворы для построения градуировочного графика готовили следующим образом. В 3 конические колбы на 50 мл вносили по 7.5 мл ~0.1 М  $\text{FeCl}_3$ , добавляли 10, 5 и 3 мл 0.1 М раствора  $\text{F}^-$  и по 5, 5 и 10 мл  $\text{HNO}_3$  (1:3) соответственно. Колбы накрывали воронками и прогревали вместе с растворами проб. После охлаждения содержимое количественно переносили в мерные колбы на 50, 50 и 100 мл соответственно и разбавляли водой до метки. По 10 мл каждого полученного раствора вносили в мерные колбы на 100 мл, содержащие по 40 мл БРУИС, и разбавляли до метки водой. Содержание фторид-ионов в полученных растворах составляло:  $2 \cdot 10^{-3}$  М ( $\text{pF} = 2.70$ );  $1 \cdot 10^{-3}$  М ( $\text{pF} = 3.00$ ) и  $3 \cdot 10^{-4}$  М ( $\text{pF} = 3.52$ ).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** С целью изучения возможности использования СДО для идентификации и оценки содержания кислородных примесей во фториде свинца нами изучены спектры ДО различных образцов. Были использованы промышленный образец  $\text{PbF}_2$  (плавленный), реактивный образец  $\text{PbF}_2$  (ос.ч. 7-3) и две серии образцов фторида свинца, содержащие примеси кислорода. Первая серия образцов, содержащих кислородные примеси, получена прокаливанием на воздухе фторида свинца следующим образом: фарфоровые чашки с  $\text{PbF}_2$  ос.ч. помещали в холодный сушильный шкаф, поднимали температуру до 100 °С (в течение 20 мин) и выдерживали 10 мин при этой температуре. Продолжали нагрев с шагом 50 °С (20 мин — нагрев, 10 мин — удерживание). При достижении соответствующей температуры чашку с образцом вынимали и помещали в эксикатор, предполагая, что различная температура и время нагревания должны приводить к образованию различных количеств кислородсодержащих примесей за счет

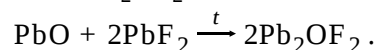
гидролиза по схеме:



Нумерация образцов  $\text{PbF}_2$ , подвергнутых обработке при различных температурах, приведена ниже:

| Образец             | № 1 | № 2 | № 3 | № 4 |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 100 | 150 | 200 | 250 |

Поскольку реакция гидролиза является, как известно, эндотермическим процессом, повышение температуры должно способствовать ее протеканию (то есть увеличивать содержание кислородных примесей). Пирогирующий происходит с заметной скоростью, начиная с 400 °С. Промежуточным продуктом реакции является оксофторид свинца  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$ :



На рисунке, а представлены спектры ДО  $\text{PbF}_2$  (ос.ч.),  $\text{PbO}$  и образца № 4, прокаленного на воздухе при 250 °С. Спектр  $\text{PbF}_2$  содержит 2 узкие полосы с  $\lambda_{\text{max}}$  при 210 и 230 нм, а спектр  $\text{PbO}$ , помимо этого, характеризуется наличием широкой полосы переноса заряда ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ ) с размытым максимумом в области 300—400 нм.

Как видно из приведенного рисунка, а в спектре образца, прокаленного на воздухе, в отличие от спектра исходного фторида свинца, наблюдается уширение полосы в интервале длин волн 240—270 нм, что, вероятно, связано с образованием кислородсодержащих примесей, в частности, оксофторида свинца. Аналогичные спектры получены для других образцов фторида свинца, прокаленных на воздухе. С увеличением температуры нагрева наблюдается увеличение интенсивности длинноволновой полосы в УФ-спектрах ДО образцов, что может служить аналитическим сигналом для обнаружения кислородсодержащих примесей в материалах на основе  $\text{PbF}_2$ .

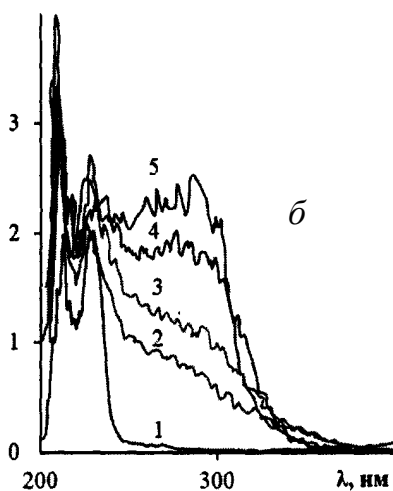
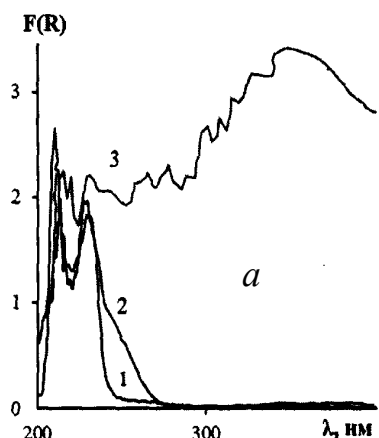
Для получения количественных характеристик спектров ДО и построения градуировочных графиков нами была получена серия образцов с различным содержанием  $\text{PbO}$  (в форме оксофторида свинца). Для этого  $\text{PbF}_2$  (ос.ч. 7-3) смешивали с добавками  $\text{PbO}$  в различных мольных соотношениях, тщательно перемешивали, прессовали и прокаливали в атмосфере гелия.

Спектры диффузного отражения образцов модельных систем  $\text{PbF}_2\text{—PbO}$  с различным соотношением компонентов приведены на рисунке

ке, б. При введении примеси PbO в PbF<sub>2</sub> характер спектра ДО последнего существенно изменяется: в интервале 250–350 нм появляется широкая, слабо структурированная полоса, интенсивность которой возрастает по мере увеличения содержания добавки.

В табл. 1 представлены результаты измерения интенсивности полос изучаемых систем в спектрах ДО при выбранных значениях длин волн. При построении градуировочных зависимостей и количественном определении использовали среднее арифметическое из трех измерений величины  $F(R)$ .

На основании полученных данных построили градуировочные зависимости для различных длин волн (табл. 2). По градуировочному



Спектры ДО образцов фторидов и оксида свинца: 1 — PbF<sub>2</sub>; 2 — образец № 4; 3 — PbO (а) и образцов PbF<sub>2</sub> с различным содержанием PbO (% мол.): 1 — 0 (чистый PbF<sub>2</sub>); 2 — 5; 3 — 15; 4 — 25; 5 — 50 (Pb<sub>2</sub>OF<sub>2</sub>) (б).

Т а б л и ц а 1

Результаты измерения интенсивности полос систем PbF<sub>2</sub>—PbO в спектрах ДО при выбранных значениях длин волн ( $n=3$ )

| Введено PbO, % мол. | Рассчитано Pb <sub>2</sub> OF <sub>2</sub> , % мас. | F(R)   |        |        |
|---------------------|-----------------------------------------------------|--------|--------|--------|
|                     |                                                     | 250 нм | 260 нм | 280 нм |
| 5                   | 9.0                                                 | 1.01   | 0.96   | 0.80   |
| 15                  | 27.687                                              | 1.41   | 1.34   | 1.12   |
| 25                  | 46.566                                              | 1.90   | 1.82   | 1.91   |
| 50                  | 95.303                                              | 2.27   | 2.14   | 2.30   |

Т а б л и ц а 2

Уравнения градуировочных графиков для определения содержания Pb<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> по спектрам диффузного отражения

| λ, нм | Уравнение                        | R <sup>2</sup> |
|-------|----------------------------------|----------------|
| 250   | $F(R) = 0.5389 \ln C^* - 0.2322$ | 0.9666         |
| 260   | $F(R) = 0.5144 \ln C - 0.2246$   | 0.9646         |
| 280   | $F(R) = 0.6647 \ln C - 0.7799$   | 0.9096         |

\* C — содержание Pb<sub>2</sub>OF<sub>2</sub>, % мас.

графику ( $\lambda = 250$  нм) рассчитывали содержание Pb<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> в изучаемых образцах.

Для подтверждения наличия кислородсодержащих примесей в материалах на основе PbF<sub>2</sub> был использован метод установления стехиометрии по основным компонентам.

Общее содержание свинца и фтора определяли по описанным выше методикам. В образцах, полученных прокаливанием PbF<sub>2</sub> на воздухе, наблюдалось отклонение от стехиометрии (соотношение Pb:F колеблется от 1:1.87 до 1:1.94), что подтверждает наличие в них кислородсодержащих примесей.

Методом СДО находили содержания Pb<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> в образцах PbF<sub>2</sub> (плавленный), PbF<sub>2</sub> (ос.ч.) и образце № 4. На основании данных СДО рассчитывали содержание фтора и свинца, входящих в Pb<sub>2</sub>OF<sub>2</sub>. Используя результаты определения общего содержания свинца и данные СДО, вычисляли содержание фторида свинца, который не прореагировал с PbO (табл. 3). Расчетные содержания суммарного количества фторид-иона попадают в доверительный интервал содержания, найденных химическим путем.

Т а б л и ц а 3

Результаты определения содержания свинца и фтора (в % мас.) в образцах фторидов свинца ( $n=5$ ;  $P=0.95$ )

| Образец            | $Pb^{2+}$ ( $S_p$ )      | $F^-$ ( $S_p$ )         | $Pb_2OF_2^*$ | $F_{сумм}^*$ |
|--------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|--------------|
| $PbF_2$ (ос.ч.)    | $83.73 \pm 0.20$ (0.002) | $14.81 \pm 0.49$ (0.03) | 1.81         | 15.22        |
| $PbF_2$ (плавлен.) | $83.69 \pm 0.25$ (0.003) | $14.32 \pm 0.72$ (0.04) | 4.84         | 14.96        |
| № 4                | $83.68 \pm 0.33$ (0.003) | $14.63 \pm 0.45$ (0.03) | 6.13         | 14.35        |
| $PbF_2 + 25\% PbO$ | $81.76 \pm 0.60$ (0.005) | $10.93 \pm 0.50$ (0.03) | 46.25        | 11.22        |

\* Расчет по методу СДО.

Полученные данные показывают, что спектроскопия диффузного отражения может быть использована для экспрессной оценки содержания кислородных примесей в пересчете на  $Pb_2OF_2$  в материалах на основе фторида свинца.

В заключение целесообразно отметить, что недавно предложенный метод [15] отделения  $PbO$  от  $PbF_2$  смесью ацетона, ацетилацетона и тритона X-100 применим только для анализа механических смесей этих соединений, но не материалов на основе фторида свинца (II). Это является дополнительным подтверждением того, что в оптическом материале на основе  $PbF_2$  кислородсодержащие примеси существуют в форме оксофторидов.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено спектри дифузного відбиття (СДВ) промислових зразків  $PbF_2$  і модельних систем на основі прожарених у середовищі гелю сумішей  $PbF_2$  і  $PbO$  з різним співвідношенням компонентів. Встановлено можливість оцінки концентрацій оксигенвмісних домішок у перерахунку на  $Pb_2OF_2$  (% мас.) у матеріалах на основі фториду свинцю (II) неруйнівним методом СДВ. Рівняння залежності величини  $F(R)$  (функції Кубелки–Мунка) від логарифму вміста  $Pb_2OF_2$  при 250 нм має лінійний характер:  $F(R) = 0.5389 \ln C - 0.2322$ . Встановлено, що в особливо чистому  $PbF_2$  міститься до 1.8 % мас.  $Pb_2OF_2$ . Для підтвердження наявності оксигенвмісних домішок у матеріалах на основі  $PbF_2$  використано метод встановлення стехіометрії за основними компонентами.

**Ключові слова:** фторид плумбуму, оксофторид плумбуму, спектроскопія дифузного відбиття.

**SUMMARY.** Diffuse reflectance spectra (DRS) of industrially produced specimens of  $PbF_2$  and model sys-

tems based on  $PbF_2$  and  $PbO$  mixtures annealed in helium medium with the various ratio of components are studied. Possibility of estimation of oxygen-containing admixtures contents calculated relating on  $Pb_2OF_2$  (wt. %) in materials based on lead (II) fluoride using nondestructive DRS method is established. The equation of the dependence of the magnitude of  $F(R)$  (Kubelka–Munk function) from the contents logarithm of  $Pb_2OF_2$  at 250 nm has a linear character. It is established that especially purified  $PbF_2$  contains  $Pb_2OF_2$  up to 1.8 wt. %. For confirming presence of oxygen-containing admixtures in  $PbF_2$  based materials method of establishing stoichiometry for basic components is used.

**Keywords:** lead fluoride, lead oxofluoride, diffuse reflectance spectroscopy.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. -2004. -73, № 4. -С. 404—434.
2. Котликов Е.Н., Кузнецов Ю.А., Лавровская Н.П. и др. // Науч. приборостроение. -2008. -18, № 3. -С. 32—37.
3. Бреховских М.Н., Федоров В.А. // Сб. тр. ежегод. конф.-конкурса ИОНХ РАН. -2010. -М., 2010. -С. 6—9.
4. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. -М.: ГНТИХЛ, 1956.
5. Zinchenko V. // J. Fluor. Chem. -2010. -131, № 2. -Р. 159—164.
6. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Соболев В.П. и др. // Опт. журн. -2012. -79, № 7. -С. 75—83.
7. Кутер Р.А. Физико-химические свойства веществ. Справочник по химии. -Хабаровск, 2013.
8. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. -Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
9. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Тимухин Е.В. и др. // Вестн. Харьков. национ. ун-та. Химия. -2008. -Вып.16 (39), № 820. -С. 131—135.
10. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О. и др. // Методы и объекты хим.анализа. -2011. -6, № 3. -С. 149—158.
11. Стоянова И.В., Стоянов А.О., Чивирева Н.А. и др. // Там же. -2014. -9, № 3. -С. 105—108.
12. Антонович В.П., Чивирева Н.А., Стоянова И.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 11. -С. 1165—1171.
13. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
14. Чивирева Н.А., Сахарова О.А., Антонович В.П. и др. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 7—8. -С. 59—64.
15. Гайдук О.В. // Методы и объекты хим. анализа. -2014. -9, № 3. -С. 118—120.

Т.А.Халявка, С.В.Камышан, Н.Н.Цыба

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

Получены мезопористые композитные образцы  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ . Установлено, что с увеличением доли титаната стронция в композитах удельная поверхность и средний объем пор уменьшаются, а средний радиус пор возрастает. Композитные образцы проявили повышенную фотокаталитическую активность в деструкции органических красителей по сравнению с чистыми  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SrTiO}_3$ , что можно объяснить повышением генерации пар электрон–дырка и свободных радикалов, принимающих участие в фотокаталитическом процессе, а также подавлением рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок на границе раздела фаз  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ .

**Ключевые слова:** диоксид титана, титанат стронция, фотокатализ, красители.

**ВВЕДЕНИЕ.** Наиболее известным и широко применяемым фотокатализатором является  $\text{TiO}_2$  [1–3]. Однако в чистом полупроводнике высокая степень рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок [4] существенно снижает его фотокаталитическую активность. Увеличению времени жизни пары электрон–дырка может способствовать интенсивное облучение или сильное поглощение фотонов, количество центров рекомбинации на фотокатализаторе, которыми могут быть различные примеси, дефекты кристаллической структуры [5].

Одним из путей повышения фотокаталитической активности диоксида титана является получение двойных систем. В таких материалах наблюдается более продуктивное разделение зарядов и увеличение их времени жизни путем межфазового переноса зарядов. Кроме того, в комбинированной системе можно достигнуть синергетического эффекта.

Таким образом, поиск новых систем актуален, а создание на их основе более эффективных фотокатализаторов для очистки окружающей среды от токсичных веществ является важной прикладной задачей. Перспективными фотокатализаторами, которые можно было бы использовать для получения двойных систем, являются титанаты щелочно-земельных металлов, благодаря их химической стойкости и фотоактивности в реакциях деструкции красителей, хлорорганических соединений, пестицидов [6–11].

Цель нашей работы — получение и исследо-

вание характеристик, а также фотокаталитической и сорбционной активности диоксида титана, титаната стронция и комбинированных образцов  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  по отношению к катионным красителям.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Образцы получали прокаливанием смеси полимера тетрабутоксититана (IV) (Aldrich), лимонной кислоты, рицинового масла, а также добавок титаната стронция (0.1, 0.2, 0.3 и 0.5 г, соответственно, образцы  $0.1\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $0.2\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $0.3\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  и  $0.5\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ ). Перед прокаливанием смесь тщательно перемешивали до получения однородной массы. Для получения чистого диоксида титана брали такую же смесь, но без добавок титаната стронция. Этот метод синтеза позволяет легко варьировать соотношения компонентов в образцах. Смеси прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в присутствии кислорода воздуха в муфельной печи со скоростью нагрева  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ . После охлаждения порошки тщательно растирали до однородной массы.

Рентгенофазовый анализ исходных диоксида титана и титаната стронция выполняли на дифрактометре ДРОН-4-07 (Россия) при  $\text{CuK}\alpha$ -излучении (с медным анодом и никелевым фильтром) в отраженном пучке и геометрии регистрации по Брегу–Брентано ( $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ ).

Величины удельной поверхности образцов ( $S_{\text{уд}}$ ), а также распределение пор по объему были определены с помощью прибора Quantachrom NovaWin2. Для вычисления  $S_{\text{уд}}$  по изотер-

мам сорбции–десорбции азота применяли метод Брунауэр–Эммета–Теллера (БЭТ) [12]. Радиус пор ( $R_{cp}$ ), а также объем пор ( $V_{cp}$ ) рассчитывали по десорбционным ветвям изотерм по методу Баррета–Джойнера–Халенды [13].

Как модельные соединения для исследования фотокаталитической и сорбционной активности полученных образцов были использованы фотохимически устойчивые соединения — органические красители (сафранин Т (СФ), родамин Б (РД)).

В качестве меры фотокаталитической активности образцов применяли константу скорости ( $k_d$ ) реакции деструкции красителей. Перед облучением суспензии фотокатализатора в водном растворе субстратов выдерживали в темноте до установления сорбционного равновесия. Концентрацию исследованных субстратов во время эксперимента определяли с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2450 при  $\lambda = 520$  нм для СФ и  $\lambda = 554$  нм для РД. Константы скорости деструкции красителей находили по кинетическому уравнению первого порядка.

Облучение водных растворов красителей проводили с помощью УФ-лампы БУВ-30 мощностью 30 Вт в кварцевом реакторе при комнатной температуре в присутствии кислорода воздуха при перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 100 об/мин.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Кристаллическая структура полученных образцов была изучена с помощью рентгенофазового анализа. На дифрактограммах (рис. 1) видны хорошо выраженные узкие рефлексы, указывающие на образование кристаллизованного материала.

Исследование дифрактограммы образца чистого диоксида титана показало наличие интенсивных четко выраженных рефлексов, характерных для кристаллической решетки анатаза и рутила. Так, на дифрактограмме (рис. 1, *a*) видно наличие пиков  $2\Theta = 25.5, 37.8, 40.0, 54.0, 55.0$ , которые относят к фазе анатаза. Пики  $2\Theta = 27.4, 41.2$  соответствуют фазе рутила. На дифрактограмме модифицированного образца (рис. 1, *б*) присутствуют пики, относящиеся как к диоксиду титана (анатаз и рутил), так и к титанату стронция:  $2\Theta = 32.5, 46.8, 52.5, 58.1, 68.1$  [14, 15].

В отличие от авторов работы [10], которые синтезировали макропористые  $TiO_2$ — $SrTiO_3$ -фотокатализаторы, мы получили мезопористые

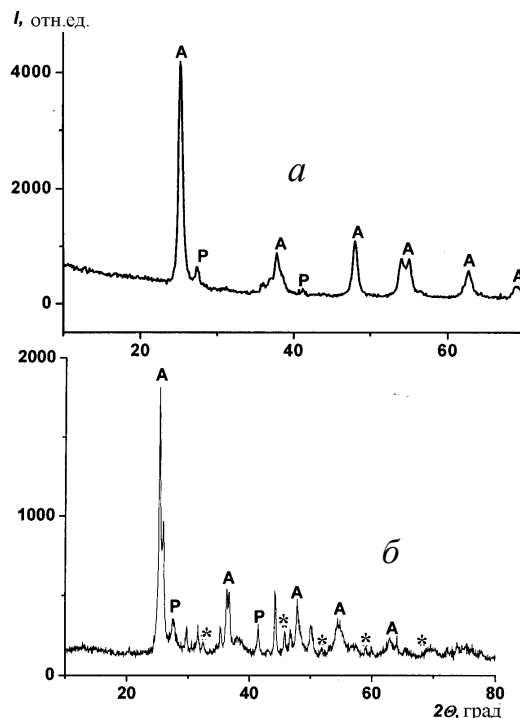


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $TiO_2$  (*a*) и  $0.5SrTiO_3/TiO_2$  (*б*, \* — пики, соответствующие  $SrTiO_3$ ).

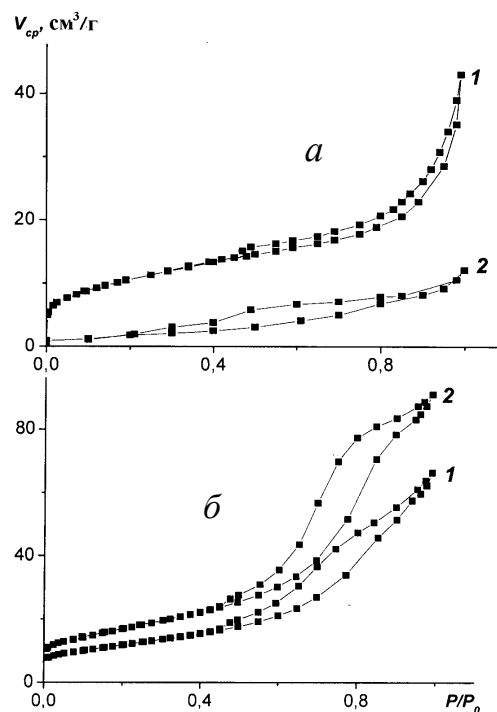


Рис. 2. Изотермы сорбции–десорбции азота, полученные при  $20^\circ C$  для образцов: *a* —  $TiO_2$  (1),  $SrTiO_3$  (2); *б* —  $0.1SrTiO_3/TiO_2$  (1),  $0.5SrTiO_3/TiO_2$  (2).

Т а б л и ц а 1

## Характеристики исследуемых образцов

| Образец                                 | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | $V_{ср}$ , см <sup>3</sup> /г | $R_{ср}$ , нм |
|-----------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------|
| TiO <sub>2</sub>                        | 43.4                         | 0.13                          | 5.89          |
| SrTiO <sub>3</sub>                      | 5.10                         | 0.02                          | 19.0          |
| 0.1SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 61.0                         | 0.14                          | 4.63          |
| 0.2SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 55.6                         | 0.13                          | 4.80          |
| 0.3SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 48.2                         | 0.11                          | 4.88          |
| 0.5SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 41.0                         | 0.10                          | 5.0           |

порошки. Это подтверждается тем, что изотермы сорбции–десорбции азота, полученные при 20°C для синтезированных нами образцов, отличаются отсутствием области микропор на адсорбционной ветви изотермы и наличием петли гистерезиса во всех случаях (рис. 2) [16].

Основные результаты обработки изотерм приведены в табл. 1. По сравнению с исходным диоксидом титана и титанатом стронция комбинированные образцы имеют более высокую удельную поверхность. В ряду образцов от 0.1SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> до 0.5SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> удельная поверхность уменьшается от 61.0 до 41.0 м<sup>2</sup>/г, средний объем пор — от 0.14 до 0.10 см<sup>3</sup>/г, а средний радиус пор, наоборот, увеличивается от 4.63 до 5.0 нм.

Область распределения пор по размеру для комбинированных образцов представлена на рис. 3. Как видно, наблюдается бимодальное распределение пор в области 1–2 и 3–6 нм с преобладанием пор большего радиуса.

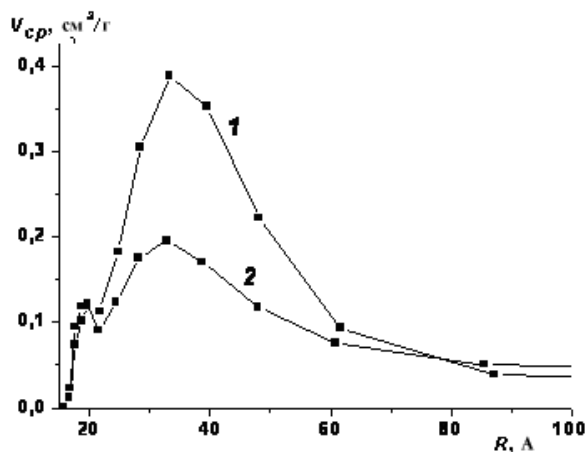


Рис. 3. Распределение пор по размеру для комбинированных образцов 0.1SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (1) и 0.5SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (2).

Сорбционное равновесие в системе фотокатализатор—СФ устанавливалось примерно за 1 ч, а для систем фотокатализатор—РД — за 2 ч. Во всех случаях фотокаталитическая реакция удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка.

При облучении водных растворов красителей в присутствии исследованных фотокатализаторов наблюдается уменьшение концентрации субстрата в растворе. Скорость процесса зависит от состава фотокатализатора. Появления новых полос поглощения в спектрах всех исследованных красителей в процессе разложения не было зафиксировано.

В реакции деструкции СФ более активным оказался диоксид титана по сравнению с титанатом стронция, а в случае РД — наоборот (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Константы скорости ( $k_d \cdot 10^{-4}$ , с<sup>-1</sup>) деструкции и величина сорбции ( $a$ , %) красителей в присутствии фотокатализаторов

| Образец                                 | СФ    |      | РД    |      |
|-----------------------------------------|-------|------|-------|------|
|                                         | $k_d$ | $a$  | $k_d$ | $a$  |
| —                                       | 0.27  | —    | 0.17  | —    |
| TiO <sub>2</sub>                        | 1.2   | 31.8 | 2.1   | 1.4  |
| SrTiO <sub>3</sub>                      | 0.63  | 13.4 | 2.74  | 3.27 |
| 0.1SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 2.02  | 31.6 | 3.3   | 1.1  |
| 0.2SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 2.34  | 32.2 | 3.6   | 1.6  |
| 0.3SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 1.6   | 31.0 | 2.57  | 1.2  |
| 0.5SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 1.3   | 39.4 | 2.11  | 1.1  |

Повышенная фотокаталитическая активность титаната стронция по сравнению с TiO<sub>2</sub> также зафиксирована в реакции деструкции красителя метиленового оранжевого [17] и в деструкции монооксида азота [18].

По сравнению с чистыми диоксидом титана и титанатом стронция комбинированные образцы оказались более фотокаталитически активными в исследованных реакциях (табл. 2). Среди комбинированных образцов наибольшую фотокаталитическую и сорбционную активность в исследованных реакциях проявил образец 0.2SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, в отличие от работы [6], в которой наибольшую фотоактивность в реакциях разложения бензола в газе и метилоранжа в растворе выявил образец, содержащий пять весовых процен-

тов титаната стронция. В работе [11] авторы также обнаружили повышение фотокаталитической активности диоксида титана, модифицированного титанатом стронция путем нанесения, в реакции деструкции метиленового голубого.

Повышение фотокаталитической активности комбинированных образцов можно объяснить соответствием энергетической зоны, которая принимает участие в передаче электрона и повышении генерации пар электрон–дырка и свободных радикалов, принимающих участие в фотокаталитическом процессе, подавлении рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок на границе раздела фаз  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , а также нано-нано гетероагрегатов [9].

Таким образом, комбинированные материалы на основе двойных систем диоксид титана — титанат стронция являются перспективными фотокатализаторами, которые можно использовать для очистки промышленных стоков от различных органических загрязнителей, в частности устойчивых в окружающей среде красителей, в солнечных элементах, сенсорах и оптоэлектронных устройствах.

**РЕЗЮМЕ.** Отримано мезопоруваті композитні зразки  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ . Встановлено, що зі збільшенням частки титанату стронцію в композитах питома поверхня та середній об'єм пор зменшуються, а середній радіус пор збільшується. Композитні зразки виявили підвищену фотокаталітичну активність у деструкції органічних барвників у порівнянні з чистими  $\text{TiO}_2$  та  $\text{SrTiO}_3$ , що можна пояснити підвищенням генерації пар електрон–дірка та вільних радикалів, які беруть участь у фотокаталітичному процесі, а також пригніченням рекомбінації фотогенерованих електронів та дірок на межі розподілу фаз  $\text{TiO}_2$  та  $\text{SrTiO}_3$ .

**Ключові слова:** діоксид титану, титанат стронцію, фотокаталіз, барвники.

**SUMMARY.** Mesoporous composite samples of  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  were obtained. Pore volume and specific surface area of the samples are decreasing and pore radius rising with increasing of strontium titanate content. Com-

posite samples showed higher photocatalytic activity in the destruction of organic dyes, compared with pure  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SrTiO}_3$ , which can be explained by an increase in the generation of electron–hole pairs and free radicals involved in the photocatalytic process, as well as the suppression of recombination of photogenerated electrons and holes at the interface  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{TiO}_2$ .

**Keywords:** titanium dioxide, strontium titanate, photocatalysis, dyes.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sansotera M., Persico F., Pirola C. et al. // Appl. Catal. B: Environ. -2014. -**148–149**, № 27. -P. 29—35.
2. Sampaio M.J., Marques R.R.N., Tavares P.B. et al. // J. Environ. Chem. Engin. -2013. -**1**, № 4. -P. 945—953.
3. Szabo-Bardos E., Markovics O., Horvath O. et al. // Water Res. -2011. -**45**, № 4. -P. 1617—1628.
4. Kamat P.V. // Chem. Rev. -1993. -**93**. -P. 267—300.
5. Hoffmann M., Martin S., Choi W. et al. // Ibid. - 1995. -**95**. -P. 69—96.
6. Wang L., Wang Zh., Wang D. et al. // Solid State Sci. -2014. -**31**. -P. 85—90.
7. Wang W.P., Yang H., Xian T. et al. // Engin. Med. -2012. -**4**, № 6. -P. 479—483.
8. Халаяка Т.А., Цыба Н.Н., Камышан С.В., Капунус Е.И. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 11. -С. 14—18.
9. Халаяка Т.А., Камышан С.В., Тарасов В.Ю. // Вісн. Східноукр. нац. ун-ту ім. В.Даля. -2014. -**216**, № 9. -С. 50—54.
10. Ruzimuradov O., Nurmanov S., Hojamberdiev M. et al. // Mater. Lett. -2014. -**116**. -P. 353—355.
11. Tsumura T., Sogabe K., Toyoda M. // Mater. Sci. Engin.: B. -2009. -**157**, №1–3. -P. 113—115.
12. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. -1938. -**60**, № 2. -P. 309—319.
13. Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // Ibid. -1951. -**73**, № 3. -P. 373—380.
14. Fernandez-Hevia D., de Frutos J., Caballero A.C. et al. // J. Appl. Phys. -2002. -**92**, № 5. -P. 2890—2898.
15. Сохраби Анараки Х., Гапоненко Н.В., Руденко М.В. и др. // Физ. техн. полупров. -2014. -**48**, № 12. -С. 140—142.
16. Lowell S., Shields J.E. Powder Surface Area and Porosity. -London: Chapman & Hall, 1998.
17. He H.Y. // Inter. J. Environ. Res. -2009. -**3**, № 1. -P. 57—60.
18. Wang J., Yin S., Zhang Q. et al. // J. Mater. Chem. -2003. -**13**. -P. 2348—2352.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 30.06.2015

Н.В.Роик, Л.А.Белякова, М.А.Дзязько, Е.И.Оранская

## КОНСТРУИРОВАНИЕ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ ТИПА МСМ-41

Методом химической сборки осуществлено закрепление N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-аминометильных и N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-3-аминопропильных групп на внешней поверхности частиц кремнезема типа МСМ-41. Введение ароматических аминогрупп в поверхностный слой кремнезема подтверждено данными ИК-спектрального и химического анализов поверхностных соединений. С помощью рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции–десорбции азота доказано, что избирательное пост-синтетическое модифицирование поверхности МСМ-41 не приводит к разрушению гексагонально упорядоченной структуры пор. Протолитические свойства привитых ароматических аминогрупп изучены методом потенциометрического титрования. Установлено повышение основности ароматических аминогрупп поверхности мезопористых кремнеземов типа МСМ-41 в присутствии  $\beta$ -циклодекстрина. Полученные результаты демонстрируют возможность конструирования pH-контролируемых наноклапанов на поверхности упорядоченных мезопористых матриц.

**Ключевые слова:** МСМ-41, поверхностные ароматические аминогруппы,  $\beta$ -циклодекстрин, протолитические свойства, химическое модифицирование, pH-чувствительные структуры.

**ВВЕДЕНИЕ.** Из огромного числа известных к настоящему времени оксидных материалов наиболее востребованными для транспортировки лекарственных соединений являются кремнеземы МСМ-41. Повышенный интерес исследователей к этому типу кремнеземов обусловлен высокой удельной поверхностью (до  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ ), большим объемом цилиндрических пор (до  $1.2 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и узким распределением их по размеру (диаметр 2–5 нм), гексагональной упорядоченностью мезопористой структуры. Кроме того, присутствие в поверхностном слое кремнезема реакционноспособных силанольных групп открывает возможности для целенаправленного химического модифицирования как стенок пор, так и внешней поверхности частиц. Все эти структурные особенности, наряду с биосовместимостью и отсутствием токсического влияния на живые организмы, позволяют рассматривать наноразмерные частицы мезопористого кремнезема МСМ-41 как уникальные резервуары для транспортировки биологически активных веществ. Импрегнированием лекарственных веществ удается не только создать их необходимую концентрацию в структуре МСМ-41, но и регулировать продолжительность последующего высвобождения, изменяя морфологию и пористую структуру носителя, а также химическую природу поверхностно-

го слоя [1–14]. Кроме того, мезопористые кремнеземы типа МСМ-41 могут быть использованы для контролируемого высвобождения различных органических, в том числе лекарственных, соединений. Оно предполагает удерживание молекул “гостя” в порах носителя с помощью чувствительных к внешним воздействиям поверхностных структур, которые расположены вокруг пор носителя и создают пространственные препятствия для несвоевременной десорбции биологически активных веществ. Этот подход был успешно реализован в работах [15–25].

Кислотность тканей, в которых протекает воспалительный процесс, отличается от физиологического pH здоровых клеток [26]. Поэтому представляется перспективной транспортировка лекарственных веществ с помощью кремнеземных систем, в которых контроль над высвобождением молекул “гостя” осуществляется посредством формирования или разрушения поверхностных структур, чувствительных к изменению pH. Особое место среди них занимают лабильные супрамолекулярные комплексы — наноклапаны, состоящие из привитых вблизи входов в поры кремнезема фрагментов и скользящих вдоль них мобильных групп [20–25, 27, 28]. Принцип их действия базируется на зависимости прочности комплексов, образующихся между мобиль-

ной составляющей клапана и поверхностными функциональными группами, от pH раствора. Регулированием кислотности среды можно как надежно блокировать входы в поры поверхностными комплексами и прекратить десорбцию молекул “гостя”, так и открыть их вследствие разрушения комплексов и беспрепятственно высвободить молекулы лекарственных соединений.

В данной работе выполнено пост-синтетическое модифицирование внешней поверхности частиц мезопористых кремнезёмов типа MCM-41 ароматическими аминогруппами. Химическое строение поверхности синтезированных органо-кремнезёмов установлено с помощью ИК-спектрального и химического анализа поверхностных соединений, а структурные параметры рассчитаны по данным рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Методом pH-метрического титрования изучены протолитические свойства синтезированных органо-кремнезёмов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Реактивы тетраэтилортосиликат (Merck,  $\geq 99\%$ ); (3-хлоропропил)триэтоксисилан (Aldrich,  $\geq 95\%$ ); хлорометилтрихлорсилан (Merck,  $\geq 98\%$ ); децилтриметиламмоний бромид (Aldrich,  $\geq 98\%$ ); 2-аминодифениламин (Merck,  $\geq 97\%$ );  $\beta$ -циклодекстрин (Fluka,  $\geq 95\%$ ); 1,5-дифенилкарбазид, бромфеноловый синий, ацетонитрил и аммиак 25% (Реахим, ч.д.а.); соляную кислоту 37% и этанол 96% (Реахим, х.ч.) использовали без дополнительной очистки; 0.01 М раствор соляной кислоты для потенциометрического титрования готовили из фиксанала (Риап).

Рентгенофазовый анализ синтезированных кремнезёмов выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 (Буревестник, Россия) в излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.154178$  нм) линии анода с Ni-фильтром в отраженном пучке.

Низкотемпературную адсорбцию–десорбцию азота осуществляли на сорбтометре Kelvin-1042 (Costech International, Италия) при 77 К в интервале относительных давлений 0.06–0.99 с шагом 0.015.

ИК-спектры пропускания мезопористых кремнезёмов записывали в интервале частот 4000–1200  $\text{см}^{-1}$  на однолучевом инфракрасном спектрофотометре с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet NEXUS (Nicolet, США).

Содержание хлорометильных и 3-хлоропро-

пильных групп, химически закрепленных на внешней поверхности частиц мезопористых кремнезёмов типа MCM-41, определяли меркуриметрическим титрованием хлорид-анионов [29], выделяющихся в результате щелочного гидролиза связей C–Cl [30]. Количество привитых N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]аминометильных и N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-3-аминопропильных групп рассчитывали по результатам потенциометрического титрования [31, 32] органо-кремнезёмов, химически модифицированных ароматическими аминогруппами.

Константы кислотности протонированных N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]аминометильных и N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-3-аминопропильных групп, привитых к поверхности мезопористых кремнезёмов, а также их величины в присутствии  $\beta$ -CD рассчитывали по данным потенциометрического титрования суспензий органо-кремнезёмов при 295 К. Титрование проводили методом одной навески. Для этого к 0.1 г органо-кремнезёма, высушенного при 373 К в течение 2 ч, сначала приливали 25 мл дистиллированной воды (или водного раствора 0.4 мМ  $\beta$ -CD), а затем при постоянном перемешивании — титрант (0.01 М раствор HCl) порциями по 20 мкл. Равновесный pH измеряли на иономере И-160 МИ. Выбранные условия титрования (без постоянного солевого фона) являются оптимальными при определении констант кислотности протонированных аминогрупп в кремнезёмных материалах, содержащих одновременно и силанольные группы.

**Золь–гель синтез MCM-41.** Мезопористый кремнезём MCM-41 синтезировали золь–гель методом в водно-этанольно-аммиачном растворе, используя тетраэтилортосиликат (TEOS) как источник кремния; термостатом служил децилтриметиламмоний бромид (DTAB). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, затем помещали в печь и выдерживали при 373 К 24 ч. Полученный кремнезём промывали дистиллированной водой на стеклянном фильтре и сушили при 373 К 3 ч, затем экстракцией удаляли темплат из пор, снова промывали кремнезём водой до отрицательной реакции на галогенид-ионы и сушили при 373 К 5 ч. Контроль за поботой извлечения структурирующего агента (темплата) осуществляли с помощью ИК-спектроскопии.

*Парофазный синтез CMTCS—MCM-41 и CPTEs—MCM-41.* Имобилизацию хлорометилтрихлорсилана (CMTCS) или (3-хлоропропил)триэтоксисилана (CPTEs) на внешней поверхности частиц MCM-41 проводили с использованием специальной вакуумной установки. Для этого в кварцевый реактор помещали темплатсодержащий MCM-41 и откачивали при 393 К 2 ч. Модификатор в специальном адсорбере замораживали жидким азотом, удаляли воздух из адсорбера откачкой в течение 10 мин, затем размораживали модификатор при комнатной температуре и подавали его пары в реактор с кремнеземом MCM-41. Химическое взаимодействие MCM-41 с CMTCS осуществляли в течение 2 ч при 393 К, а с CPTEs — при 383 К. Синтезированные CMTCS—MCM-41 и CPTEs—MCM-41 вакуумировали при температуре реакции в течение 2 ч для удаления продуктов реакции и непрореагировавшего модификатора. Темплат удаляли экстракцией.

*Жидкофазный синтез ADPA—CMTCS—MCM-41 и ADPA—CPTEs—MCM-41.* Мезопористые кремнеземы с химически закрепленными на внешней поверхности частиц N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-аминометильными и N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-3-аминопропильными группами получали в результате химической реакции 2-аминодифениламина (ADPA) с поверхностными хлорометильными и 3-хлоропропильными группами соответственно. Для этого навеску кремнезема CMTCS—MCM-41 или CPTEs—MCM-41 (2 г) помещали в трехгорлый реактор, снабженный мешалкой и холодильником, суспендировали в 20 мл ацетонитрила при комнатной температуре в течение 30 мин, затем прибавляли раствор модификатора (0.368 г ADPA в 5 мл ацетонитрила). Химическое модифицирование кремнезема осуществляли при температуре кипения растворителя (355 К) в течение 12 ч. Полученные органокремнеземы ADPA—CMTCS—MCM-41 и ADPA—CPTEs—MCM-41 отделяли от раствора модификатора на стеклянном фильтре, промывали ацетонитрилом, этанолом и дистиллированной водой, сушили при 373 К в течение 2 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и хранили в эксикаторе.

*ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.* Структуру синтезированных мезопористых кремнезёмов идентифицировали с помощью малоугловой рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции—десорбции азота. Для кремнеземных материалов типа MCM-41 характерно наличие от одного до пяти рефлексов в малоугловой области ( $2\theta$  от 2 до 7 град) [33]. Сокращение длины углеводородной цепочки темплата или варьирование условий синтеза зачастую приводит к уменьшению количества рефлексов, регистрируемых на дифрактограммах [34]. Снижение интенсивности или полное исчезновение сигналов в области больших углов свидетельствует о нарушении дальнего порядка в мезопористой структуре кремнезёмов типа MCM-41.

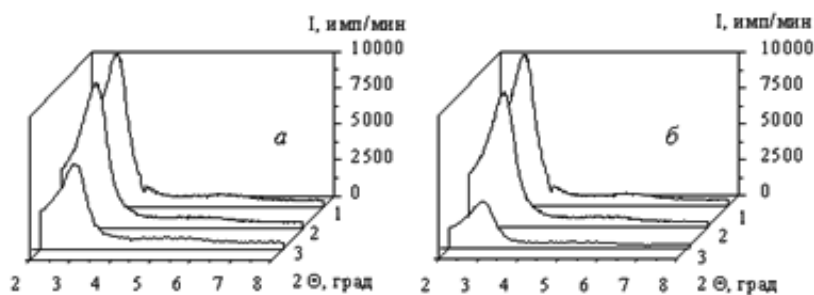


Рис. 1. Дифрактограммы: а — MCM-41 (1), CMTCS—MCM-41 (2) и ADPA—CMTCS—MCM-41 (3); б — MCM-41 (1), CPTEs—MCM-41 (2) и ADPA—CPTEs—MCM-41 (3).

На дифрактограммах синтезированных кремнезёмов наблюдается интенсивный рефлекс индекса интерференции (100), что свидетельствует о присутствии в материале периодически повторяющейся структурной единицы, которая в данном случае соответствует порам с узким распределением по размеру. Положение максимума регистрируется при  $2\theta = 2.88$  для MCM-41 и не изменяется в результате пост-синтетического парофазного модифицирования хлорометилтрихлор- или 3-хлоропропилтриэтоксисиланами (рис. 1). Химическое закрепление N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-аминометильных и N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-3-аминопропильных групп также не оказывает существенного влияния на положение максимума малоуглового сигнала (рис. 1), а следовательно, и на величину  $d_{100}$ . Вместе с тем наблюдается уменьшение интенсивности рефлекса (100), что свидетельствует о частичном нарушении дальнего порядка гексаго-

нальной симметрии в мезопористой структуре кремнезема после его жидкофазного химического модифицирования 2-аминодифениламином. Тем не менее функциональные органокремнеземы сохраняют гексагонально упорядоченную структуру мезопор исходного MCM-41 кремнезема, несмотря на многостадийность процесса функционализации, включающего парофазное химическое модифицирование MCM-41 хлороалкилсиланами, экстракцию темплата и взаимодействие хлороалкилкремнезема с ADPA.

Рефлексы в длиннугловой области дифрактограмм для кремнезема MCM-41, CMTCS—MCM-41 и CPTES—MCM-41 имеют вид размытых широких сигналов без четко выраженных максимумов (рис. 1). Их интенсивность значительно уменьшается после химического закрепления N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-аминометильных и N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-3-аминопропильных групп, что является следствием нарушения дальнего порядка гексагональной симметрии в мезопористой структуре аминосодержащих органокремнезема.

Положение дифракционного максимума, соответствующего индексу интерференции (100), использовали для расчета межплоскостного расстояния  $d$  по уравнению Вульфа–Брэгга [35]. Параметр элементарной ячейки  $a$  (расстояние между центрами ближайших пор, образующих гексагонально упорядоченную структуру) определяли по формуле [36]:

$$a = 2d_{100}/\sqrt{3}.$$

Диаметр гексагонально упорядоченных цилиндрических пор  $D$  рассчитывали по уравнению [40]:

$$D = cd\sqrt{\frac{\rho V_p}{1 + \rho V_p}},$$

где  $V_p$  — объем пор, вычисленный по данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $d$  — межплоскостное расстояние, нм;  $c$  — константа, величина которой зависит от формы пор (для пор, имеющих форму гексагональных призм, рассчитывается по формуле  $c = \sqrt{8/\sqrt{3}\pi}$ );  $\rho$  — плотность стенок пор, которая принимается равной плотности аморфного кремнезема ( $2.2 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Толщину стенок пор  $B$  определяли как разность параметра элементарной ячейки  $a$  и диаметра пор  $D$ . Структурные харак-

Т а б л и ц а 1

Параметры структуры (в нм) синтезированных мезопористых кремнезема

| Кремнезем         | $d_{100}$ | $a$  | $D$  | $B$  |
|-------------------|-----------|------|------|------|
| MCM-41            | 3.03      | 3.50 | 2.86 | 0.64 |
| ADPA—CMTCS—MCM-41 | 3.03      | 3.50 | 2.83 | 0.67 |
| ADPA—CPTES—MCM-41 | 3.05      | 3.52 | 2.84 | 0.68 |

теристики синтезированных мезопористых кремнезема, рассчитанные по данным рентгенофазового анализа, приведены в табл. 1.

Изотермы адсорбции–десорбции азота на поверхности синтезированных кремнеземных материалов, согласно классификации BET [38], относятся к II типу (рис. 2) и являются типичными для мезопористых материалов: до  $p/p_0 \sim 0.3$  наблюдается адсорбция Ленгмюровского типа, со-

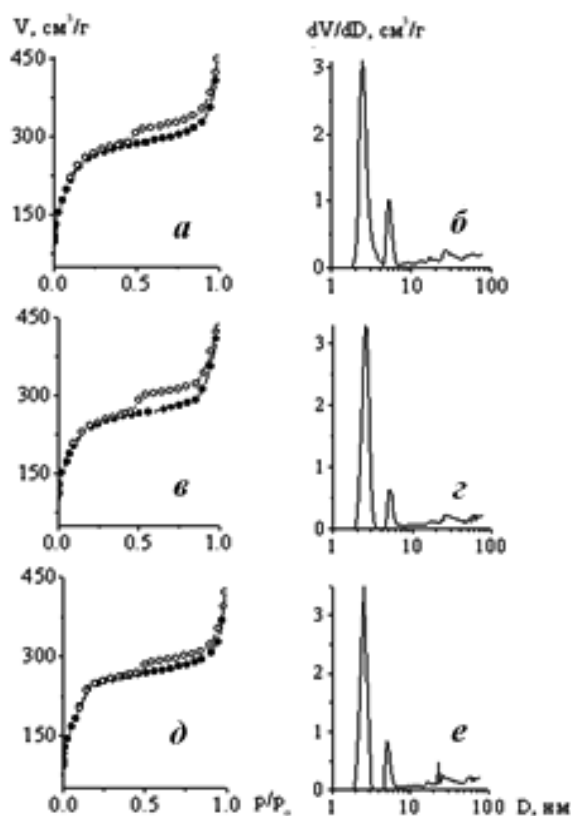


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота ( $a$ ,  $b$ ,  $d$ ) и кривые распределения пор по размерам ( $b$ ,  $z$ ,  $e$ ) для MCM-41, ADPA—CMTCS—MCM-41 и ADPA—CPTES—MCM-41 соответственно.

ответствующая образованию монослоя адсорбата, затем в области средних относительных давлений происходит капиллярная конденсация в порах, которая сменяется ростом адсорбции азота при давлениях, близких к насыщению.

Т а б л и ц а 2

**Структурно-сорбционные характеристики синтезированных мезопористых кремнезёмов**

| Кремнезём         | $S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $D_{\text{DFT}}, \text{ нм}$ |
|-------------------|----------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| MCM-41            | 1000                                   | 0.70                                | 2.43, 5.29                   |
| ADPA—CMTCS—MCM-41 | 840                                    | 0.66                                | 2.50, 5.29                   |
| ADPA—CPTES—MCM-41 | 780                                    | 0.65                                | 2.48, 5.29                   |

Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота использовали для расчета структурных параметров синтезированных мезопористых кремнезёмов (табл. 2). Величины удельной поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  кремнезёмных материалов вычисляли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера [38]. Объем пор  $V_{\Sigma}$  определяли как количество адсорбированного азота при относительном давлении  $p/p_0 = 0.99$ . Диаметр и распределение пор по размерам рассчитывали методом DFT, базирующимся на термодинамическом подходе теории функционала плотности [39–41].

Как следует из результатов расчета эффективного диаметра пор, синтезированный кремнезём типа MCM-41 и полученные на его основе аминосодержащие органокремнеземы (табл. 2) содержат в своей структуре преимущественно поры размером 2.42–2.50 и 5.09 нм, на долю которых приходится примерно 25 % суммарного объема пор (рис. 2). Так как соотношение интенсивностей распределения пор при многостадийном химическом модифицировании исходного кремнезёма MCM-41 аминосодержащими ароматическими группами (рис. 2) изменяется

незначительно, то формирование бимодальной пористой структуры мезопористых кремнезёмов, по-видимому, происходит в процессе золь–гель синтеза, а не при парофазной или жидкофазной пост-синтетической обработке (в результате разрушения стенок, разделяющих каналы пор).

Химическое закрепление N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-аминометильных и N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-3-аминопропильных групп в поверхностном слое кремнезёма вызывает уменьшение его удельной поверхности, но не суммарного объема пор (табл. 2). Это является доказательством химической иммобилизации органических функциональных групп исключительно на внешней поверхности частиц MCM-41.

Химическая прививка хлорометильных, 3-хлоропропильных, N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-аминометильных и N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-3-аминопропильных групп на внешней поверхности мезопористых кремнезёмов была установлена с помощью ИК-спектрального анализа (рис. 3).

В ИК-спектре CMTCS—MCM-41 регистрируются полосы поглощения при 2926, 2855, 1476 и 1415  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащие валентным и деформационным колебаниям связей C–H метиленовых звеньев в привитых хлорометильных

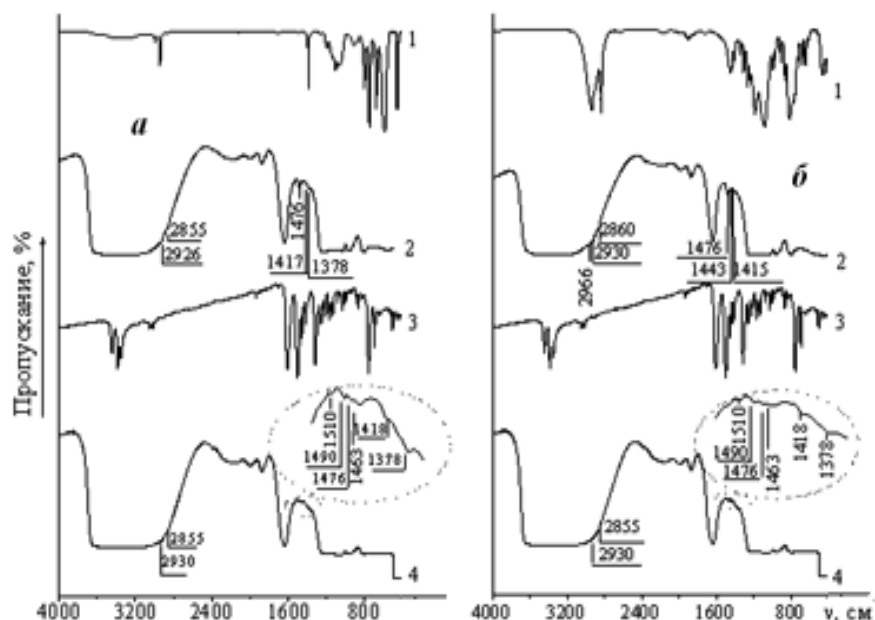


Рис. 3. ИК-спектры: а – CMTCS (1), CMTCS—MCM-41 (2), ADPA (3), ADPA—CMTCS—MCM-41 (4); б – CPTES (1), CPTES—MCM-41 (2), ADPA (3), ADPA—CPTES—MCM-41 (4).

группах; и полоса поглощения при  $1378\text{ см}^{-1}$  деформационных колебаний связей С–Н в метильных группах (рис. 3, а, кривая 2), появление которой может быть связано с присутствием следовых количеств децилтриметиламмоний бромида в порах СМТКС–МСМ-41 кремнезема. Содержание хлорометильных групп, химически закрепленных на внешней поверхности СМТКС–МСМ-41, составляет  $0.22\text{ ммоль/г}$ .

Иммобилизация N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-аминометильных групп на внешней поверхности частиц СМТКС–МСМ-41 приводит к существенным изменениям в ИК-спектре: появляются полосы поглощения при  $1510$ ,  $1490$  и  $1463\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний связей С=С ароматических колец, а также увеличивается интенсивность полосы поглощения при  $1378\text{ см}^{-1}$  за счет дополнительного вклада валентных колебаний связей С–N вторичного ароматического амина (рис. 3, а, кривая 4). Количество привитых N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-аминометильных групп равно  $0.15\text{ ммоль/г}$ .

Пост-синтетическое модифицирование внешней поверхности МСМ-41 (3-хлоропропил)триэтоксисиланом приводит к появлению в ИК-спектре СРТЕС–МСМ-41 характеристических полос поглощения при  $2966$  и  $1443\text{ см}^{-1}$ , а также  $2930$ ,  $2860$  и  $1476$ ,  $1415\text{ см}^{-1}$  валентных и деформационных колебаний связей С–Н в этокси- и метиленовых группах привитого силана соответственно (рис. 3, б, кривая 2). Содержание 3-хлоропропильных групп на поверхности СРТЕС–МСМ-41 составляет  $0.19\text{ ммоль/г}$ .

В результате химического закрепления АДРА в поверхностном слое хлоропропилкремнезема в ИК-спектре АДРА–СРТЕС–МСМ-41 появляются полосы поглощения в области  $1450$ – $1550\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям связей С=С ароматических колец (рис. 3, б, кривая 4). Хорошо идентифицируется полоса поглощения валентных колебаний связей С–N вторичного ароматического амина при  $1378\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность полосы поглощения деформационных колебаний связей С–Н метиленовых групп ( $1476\text{ см}^{-1}$ ) уменьшается, что может быть обусловлено как вымыванием следовых количеств тем-плата в процессе модифицирования кремнезема, так и увеличением количественного соотношения между привитыми ароматическими и ал-

кильными радикалами. Количество привитых N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-3-аминопропильных групп для АДРА–СРТЕС–МСМ-41 равно  $0.15\text{ ммоль/г}$ .

Таким образом, в результате химического взаимодействия 2-аминодифениламина с мезопористыми хлороалкилкремнеземами на внешней поверхности синтезированных АДРА–СМТКС–МСМ-41 и АДРА–СРТЕС–МСМ-41 образуются функциональные группы, в структуре которых имеются две вторичные аминогруппы — аминогруппа 2-аминодифениламина, расположенная симметрично между двумя фенильными кольцами, и аминогруппа, образовавшаяся при химическом взаимодействии первичной аминогруппы АДРА (в о-положении) с хлороалкильными группами кремнезема. Внутренняя поверхность функциональных мезопористых кремнезема покрыта силанольными группами [42].

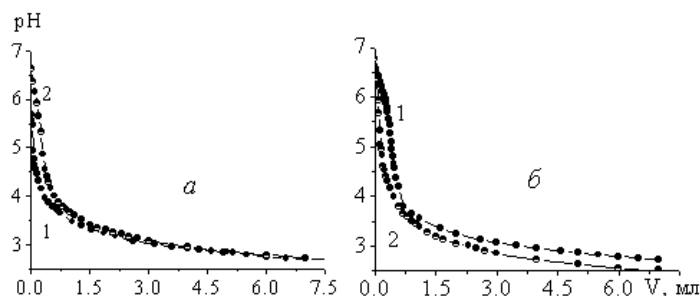


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования АДРА–СМТКС–МСМ-41 (1) и АДРА–СРТЕС–МСМ-41 (2)  $0.01\text{ М}$  раствором соляной кислоты без  $\beta$ -CD (а) и в его присутствии (б).

На рис. 4,а приведены зависимости изменения pH водных суспензий АДРА–СМТКС–МСМ-41 и АДРА–СРТЕС–МСМ-41 от количества добавленного титранта. Поскольку на кривых титрования отсутствуют точки эквивалентности, то для определения констант ионизации использовали дифференциальные кривые в координатах  $\Delta\text{pH}/\Delta V$  от  $V$  (где  $V$  — объем титранта). Симметрично расположенная вторичная аминогруппа не обладает способностью к протонированию ( $\text{p}K_a=0.9$ ). Условия титрования суспензий функциональных кремнезема раствором соляной кислоты (без солевого фона) исключают возможность протекания катионного обмена между силанольными группами поверхности и противоионами раствора. Поэтому можно ожидать, что

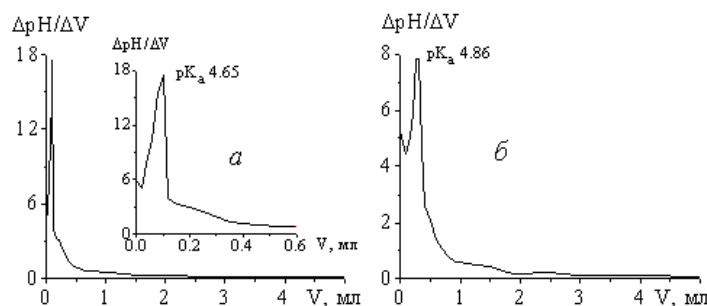


Рис. 5. Дифференциальные кривые потенциометрического титрования ADPA—CMTCS—MCM-41 (а) и ADPA—CPTES—MCM-41 (б).

Т а б л и ц а 3

**Параметры протолитических равновесий для 2-аминодифениламина и аминоксодержащих мезопористых кремнезёмов типа MCM-41**

| Исследуемая система             | $pK_b$ | $pK_a$ |
|---------------------------------|--------|--------|
| ADPA                            | 10.33  | 3.67   |
| ADPA — $\beta$ -CD              | 10.34  | 3.66   |
| ADPA—CMTCS—MCM-41               | 9.35   | 4.65   |
| ADPA—CMTCS—MCM-41 — $\beta$ -CD | 9.34   | 4.66,  |
|                                 | 8.74   | 5.26   |
| ADPA—CPTES—MCM-41               | 9.14   | 4.86   |
| ADPA—CPTES—MCM-41 — $\beta$ -CD | 9.17,  | 4.83,  |
|                                 | 8.69   | 5.31   |

в выбранном диапазоне pH возможно только протонирование вторичных аминогрупп, входящих в состав алкиленовых (метиленовых или пропиленовых) звеньев. Это и наблюдается в эксперименте: на дифференциальных кривых титрования присутствует только один пик, соответствующий протонированию одного типа поверхностных центров (рис. 5). В табл. 3 приведены константы протонирования ( $pK_b$ ) ADPA, ADPA—CMTCS—MCM-41 и ADPA—CPTES—MCM-41, а также константы ионизации сопряженных с аминогруппами кислот ( $pK_a$ ), рассчитанные по данным потенциометрического титрования [32]. В результате химической иммобилизации ADPA на поверхности мезопористых хлороалкилкремнезёмов происходит повышение на порядок основности образующихся вторичных аминогрупп

(табл. 3). Их основность растет также с увеличением длины углеводородного радикала, связывающего ADPA с поверхностью кремнезёмов, что можно объяснить положительным индуктивным эффектом метиленовых звеньев, а также уменьшением вклада 3d-орбиталей поверхностных атомов кремния в делокализацию электронной плотности в привитых аминоксодержащих органических группах.

Известно [43—45], что образование в растворах супрамолекулярных структур функциональных соединений с  $\beta$ -циклодекстрином приводит к изменению констант протолитического равновесия вследствие локализации ионогенных групп в полости молекулы циклического олигосахарида. Можно ожидать, что формирование поверхностных комплексов включения  $\beta$ -CD—N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-аминоалкильная группа будет также оказывать влияние на протолитические свойства мезопористых органокремнезёмов. Несмотря на отсутствие четких перегибов на кривых титрования ADPA—CMTCS—MCM-41 и ADPA—CPTES—MCM-41 в присутствии  $\beta$ -циклодекстрина (рис. 4, б), на дифференциальных кривых потенциометрического титрования суспензий функциональных мезопористых кремнезёмов имеются два пика в области pH 2.5—6.5 (рис. 6), которые относятся к процессам протонирования свободных вторичных аминогрупп и в составе супрамолекулярных комплексов с олигосахаридом (рис. 7). Как видно из табл. 3, константы протолитических равновесий для свободных вторичных аминогрупп в присутствии  $\beta$ -циклодекстрина и без него сохраняют свои значения, а при образовании супрамолекуляр-

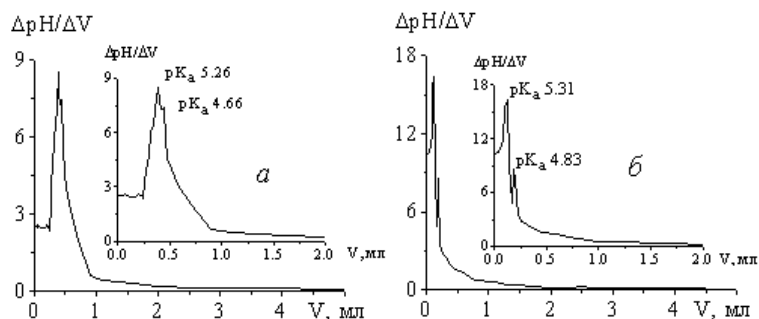


Рис. 6. Дифференциальные кривые потенциометрического титрования ADPA—CMTCS—MCM-41 (а) и ADPA—CPTES—MCM-41 (б) в присутствии  $\beta$ -CD.

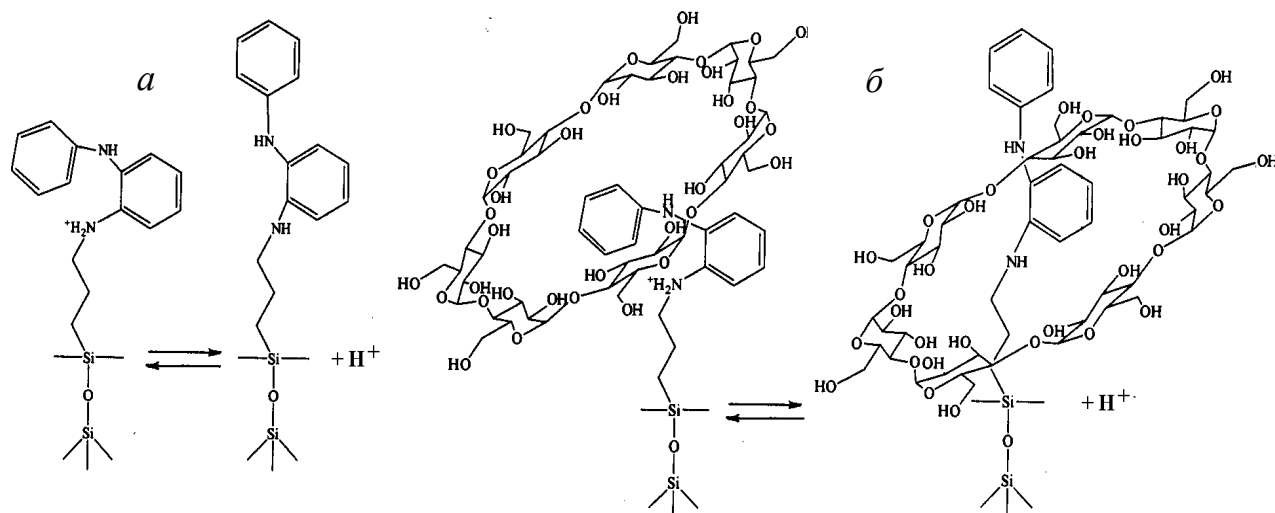


Рис. 7. Протолитические формы поверхностных N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-аминоалкильных групп в свободном состоянии (а) и в составе комплекса включения с  $\beta$ -CD (б).

ных комплексов основность вторичных аминогрупп алкиленовых цепей растет. Иными словами, кислотная ионизация протонированных вторичных аминогрупп поверхности мезопористых кремнезёмов затрудняется при образовании комплексов включения с макромолекулами  $\beta$ -CD. Этот процесс может быть инициирован повышением pH среды, при этом прочность супрамолекулярных комплексов будет уменьшаться либо они вообще будут разрушаться.

**ВЫВОДЫ.** Химическая иммобилизация 2-аминодифениламина на поверхности упорядоченных мезопористых хлороалкилкремнезёмных матриц приводит к повышению основности образующихся вторичных аминогрупп. Установлено, что в присутствии  $\beta$ -циклодекстрина наблюдается увеличение констант протонирования вторичных аминогрупп в составе алкиленовых цепей функциональных групп кремнезёмов типа MCM-41. Это однозначно свидетельствует о формировании супрамолекулярных структур на внешней поверхности частиц кремнезёма с участием привитых N-[N'-(N'-фенил)-2-аминофенил]-аминоалкильных групп и макромолекул циклического олигосахарида. Продemonстрировано химическое конструирование pH-контролируемых наноклапанов на поверхности упорядоченных мезопористых матриц. Супрамолекулярные комплексы, декорирующие входы в поры кремнезёмов типа MCM-41, будут регулировать высвобождение биологически активных веществ из внутрипорового прост-

ранства благодаря изменению их структуры и прочности в зависимости от pH среды.

**РЕЗЮМЕ.** Методом хімічного збирання здійснено закріплення N-[N'-(N'-феніл)-2-амінофеніл]-амінометильних та N-[N'-(N'-феніл)-2-амінофеніл]-3-амінопропільних груп на зовнішній поверхні частинок кремнезему типу MCM-41. Введення ароматичних аміногруп у поверхневий шар кремнезему підтверджено даними ІЧ-спектрального та хімічного аналізів поверхневих сполук. За допомогою рентгенівської дифракції та низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту доведено, що вибіркове пост-синтетичне модифікування поверхні MCM-41 не приводить до руйнування гексагонально впорядкованої структури пор. Методом потенціометричного титрування вивчено протолітичні властивості прищеплених ароматичних аміногруп. Встановлено підвищення основності ароматичних аміногруп поверхні мезопористих кремнеземів типу MCM-41 в присутності  $\beta$ -циклодекстрину. Одержані результати демонструють можливість хімічного конструювання pH-контрольованих наноклапанів на поверхні впорядкованих мезопористих матриць.

**Ключові слова:** MCM-41, поверхневі ароматичні аміногрупи,  $\beta$ -циклодекстрин, протолітичні властивості.

**SUMMARY.** Chemical immobilization of N-[N'-(N'-phenyl)-2-aminophenyl]-aminomethyl and N-[N'-(N'-phenyl)-2-aminophenyl]-3-aminopropyl groups on the outer surface of silica particles of MCM-41 type was realized by chemical assembly method. Introduction of aromatic amino groups in the surface layer of silica was confirmed by IR spectral and chemical analysis of surface substan-

ces. Using X-ray diffraction and low-temperature nitrogen adsorption-desorption it was proved that selective post-synthetic modification of MCM-41 surface does not lead to the destruction of hexagonally ordered pore structure. Protolytic properties of grafted aromatic amino groups were studied by potentiometric titration method. It was found that basicity of aromatic amino groups of MCM-41 type mesoporous silica surface increases in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin. Obtained results demonstrate the ability of chemical design of pH-controlled nanovalves on the surface of ordered mesoporous matrices.

**Keywords:** MCM-41, surface aromatic amino groups,  $\beta$ -cyclodextrin, protolytic properties.

## ЛИТЕРАТУРА

- Horcajada P., Ramila A., Perez-Pariente J. et al. // Micropor. Mesopor. Materials. -2004. -**68**, № 1–3. -P. 105–109.
- Tang Q., Xu Y., Wu D. et al. // J. Control. Release. -2006. -**114**, № 1. -P. 41–46.
- Marzouqa D.M., Zughul M.B., Taha M.O. et al. // J. Porous Materials. -2012. -**19**. -P. 825–833.
- Ambrogio V., Perioli L., Marmottini F. et al. // J. Phys. Chem. Solids. -2007. -**68**, № 5–6. -P. 1173–1177.
- Szegedi A., Popova M., Goshev I. et al. // J. Solid State Chem. -2011. -**184**, № 5. -P. 1201–1207.
- Cho Y., Shi R., Borgens R.B. et al. // Nanomedicine. -2008. -**3**, № 4. -P. 507–519.
- Lu J., Liong M., Zink J.I. et al. // Small. -2007. -**3**, № 8. -P. 1341–1346.
- Aznar E., Sancenon F., Marcos M.D. et al. // Langmuir. -2012. -**28**, № 5. -P. 2986–2996.
- Qu F., Zhu G., Huang S. et al. // Chem. Phys. Chem. -2006. -**7**, № 2. -P. 400–406.
- Doadrio J.C., Sousa E.M.B., Izquierdo-Barba I. et al. // J. Materials. Chem. -2006. -**16**, № 5. -P. 462–466.
- Manzano M., Aina V., Arean C.O. et al. // Chem. Eng. J. -2008. -**137**, № 1. -P. 30–37.
- Song S.-W., Hidajat K., Kawi S. // Langmuir. -2005. -**21**, № 21. -P. 9568–9575.
- Munoz B., Ramila A., Perez-Pariente J. et al. // Chem. Materials. -2003. -**15**, № 2. -P. 500–503.
- Horcajada P., Ramila A., Ferey G. et al. // Solid State Sci. -2006. -**8**, № 10. -P. 1243–1249.
- Gan Q., Lu X., Dong W. et al. // J. Materials. Chem. -2012. -**22**, № 31. -P. 15960–15968.
- Gao Y., Yang C., Liu X. et al. // Macromol. Biosci. -2012. -**12**, № 2. -P. 251–259.
- Casasus R., Marcos M.D., Martinez-Manez R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2004. -**126**, № 28. -P. 8612–8613.
- Casasus R., Climent E., Marcos M.D. et al. // Ibid. -2008. -**130**, № 6. -P. 1903–1917.
- Bernardos A., Aznar E., Coll C. et al. // J. Controll. Rel. -2008. -**131**, № 3. -P. 181–189.
- Yang Y.-W. // Med. Chem. Commun. -2011. -**2**, № 11. -P. 1033–1049.
- Ambrogio M.W., Thomas C.R., Zhao Y.-L. et al. // Acc. Chem. Res. -2011. -**44**, № 10. -P. 903–913.
- Li Z., Barnes J.C., Bosoy A. et al. // Chem. Soc. Rev. -2012. -**41**, № 7. -P. 2590–2605.
- Nguyen T.D., Leung K.C.-F., Liong M. et al. // Org. Lett. -2006. -**8**, № 15. -P. 3363–3366.
- Klichko Y., Khashab N.M., Yang Y.-W. et al. // Micropor. Mesopor. Materials. -2010. -**132**, № 3. -P. 435–441.
- Angelos S., Yang Y.-W., Patel K. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2008. -**47**, № 12. -P. 2222–2226.
- Hunt C.A., MacGregor R.D., Siegel R.A. // Pharm. Res. -1986. -**3**, № 6. -P. 333–344.
- Meng H., Xue M., Xia T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2010. -**132**, № 36. -P. 12690–12697.
- Park C., Oh K., Lee S.C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2007. -**46**, № 9. -P. 1455–1457.
- Williams W.J. Handbook of anion determination. -London: Butterworths, 1979.
- Pohloudek-Fabini R., Beyrich Th. Organic analyse. -Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., 1975.
- Helfferrich F. Ion exchange. -New York: Dover, 1995.
- Альберт А., Серженс Е. Константы ионизации кислот и оснований. -М.:Л.: Химия, 1964.
- Kruk M., Jaroniec M. // Langmuir. -1999. -**15**, № 16. -P. 5279–5284.
- Sayari A., Yang Y. // J. Phys. Chem. B. -2000. -**104**, № 20. -P. 4835–4839.
- Bragg W.L. // Proceed. of the Cambridge Philosophical Soc. -1913. -**17**. -P. 43–57.
- Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Yu. // Micropor. Mesopor. Materials. -1999. -**28**, № 1. -P. 57–72.
- Kruk M., Jaroniec M., Sayari A. // J. Phys. Chem. B. -1997. -**101**, № 4. -P. 583–589.
- Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. -1938. -**60**, № 2. -P. 309–319.
- Thommes M. // Chem. Ing. Technic. -2010. -**82**, № 7. -P. 1059–1073.
- Evans R., Marconi U.M.B., Tarazona P. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1986. -**2**, № 82. -P. 1763–1787.
- Neimark A.V., Ravikovitch P.I., Grun M. et al. // J. Coll. Int. Sci. -1998. -**207**, № 1. -P. 159–169.
- Roik N.V., Belyakova L.A. // J. Solid State Chem. -2013. -**207**, № 1. -P. 194–202.
- Hergert L.A., Escandar G.M. // Talanta. -2003. -**60**, № 2–3. -P. 235–246.
- Роик Н.В., Белякова Л.А. // Химия, физика и технология поверхности: Межвед. сб. науч. тр. / Ин-т химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины. -Киев: Наук. думка, 2009. -Вып. 15. -С. 69–79.
- Роик Н.В., Белякова Л.А. // Журн. физ. химии. -2010. -№ 3. -С. 1–6.

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

Поступила 19.06.2015

УДК 541.138.3

Ю.К.Пірський, Т.М.Панчишин, О.Р.Барановська

**ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ  
НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ З 3d-МЕТАЛАМИ**

На основі карбіду вольфраму, модифікованого наночастинками 3d-металів Ni, Co, Fe, Zn, Cu та Mn, синтезовані нанодисперсні композиційні матеріали, каталітично активні в реакції електровідновлення кисню. За допомогою плаваючого газодифузійного електрода досліджено їх електрохімічні характеристики в 0.5 М розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , який моделює кисле середовище паливного елемента з протон-провідною мембраною. Встановлено, що найбільшу активність у реакції відновлення кисню мають композиційні WC-електрокаталізатори з залізом та кобальтом.

**Ключові слова:** електровідновлення кисню, електрокаталіз, електрокаталізатор, композиційні матеріали, карбід вольфраму, синтез.

*ВСТУП.* Каталітичні властивості карбіду вольфраму в реакціях розряду-іонізації водню та відновлення кисню активно вивчаються з кінця 60-х років минулого століття [1, 2]. Перспективність застосування карбіду вольфраму в якості каталізатора в паливних елементах (ПЕ) обумовлена тим, що він має високу електрокаталітичну активність у реакціях відновлення кисню та окислення водню за кімнатних температур. Враховуючи відносно низьку ціну карбіду вольфраму, високу корозійну стійкість та опірність до дії багатьох каталітичних отрут, можна розглядати його як потенційний замінник платинових каталізаторів. Отже, створення електрокаталізаторів на основі карбіду вольфраму, в тому числі модифікованих перехідними металами, є актуальною темою [3–13].

При застосуванні карбіду вольфраму в якості електродного матеріалу для паливних елементів важлива не тільки його електрокаталітична активність, але й дисперсність матеріалу, використання при виготовленні електродів, та морфологія поверхні одержаних електродів. Очевидно, що створення електродів з розвиненою поверхнею дасть можливість знизити перенапругу електродного процесу при заданій величині струму. Тому перспективними є електрокаталізатори, виготовлені на основі порошку карбіду вольфраму. Однак при їх створенні виникає ряд проблем. Насамперед, необхідно досягти високого ступеня

диспергування наночастинок металів у каталізаторі, що є складним завданням. Крім того, відомо, що в процесі роботи електрокаталізатора розміри наночастинок металів змінюються — відбувається їх агломерація і дрібні частки перетворюються на кластери. Через це питання стабілізації частинок металів-модифікаторів у структурі каталізатора є важливим. Застосування високотемпературного синтезу електрокаталізаторів дає можливість проводити цей процес контролювано. Поєднання фізико-хімічних властивостей карбіду вольфраму з властивостями металевих наночастинок в одному композиційному матеріалі дозволить створити ефективні електрокаталізатори для воднево-кисневих ПЕ.

Мета даної роботи — синтез нанодисперсного композиційного матеріалу, каталітично активного в реакції електровідновлення кисню, та оцінка можливості його використання в якості каталізатора за допомогою газодифузійного електрода в 0.5 М розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , який моделює кисле середовище паливного елемента з протон-провідною мембраною.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Синтез наноконпозиційних електрокаталізаторів відновлення кисню проводили наступним чином. Для виготовлення електрокаталізаторів на основі карбіду вольфраму застосовували порошок монокарбіду вольфраму WC. Монокарбід вольфраму одер-

жували шляхом карбонізації хлоринової тканини, попередньо насиченої вольфрамат-іонами та обробленою шляхом "хімічної" карбонізації і потім в атмосфері водню при підвищених температурах [14]. Середній розмір зерен порошку карбїду складав близько 3.0 мкм.

Склад і чистоту використаного порошку карбїду вольфраму дослідили за допомогою рентгенівської дифракційної спектроскопії. Рентгенівські дифракційні спектри реєстрували в області кутів  $2\theta$  10–90° на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М з використанням джерела випромінювання  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Рентгенограма порошку карбїду вольфраму приведена на рис. 1. Усі зареєстровані на рентгенограмі піки відповідали монокарбїду вольфраму WC, піки будь-яких домішок були відсутні.

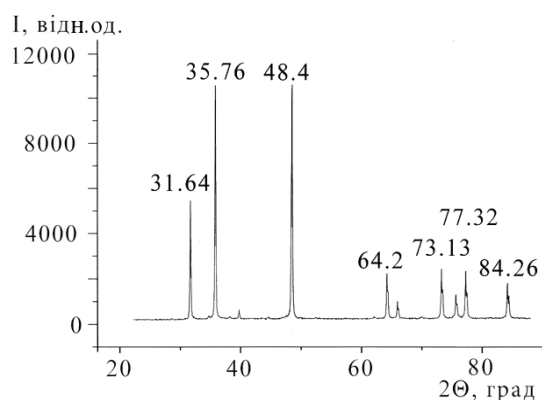


Рис. 1. Рентгенограма порошку карбїду вольфраму.

Для приготування електрокаталізаторів гранули монокарбїду вольфраму перетирали в порошок в агатовій ступці. Подрібнену фракцію WC просівали крізь сито з необхідним розміром для отримання частинок  $\leq 50 \text{ мкм}$ . Далі 1 г просіяного WC змішували з 2 мл 1 М розчину вольфрамату натрію ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) у фарфоровій чашці, обробляли в ультразвуковій ванні та випарювали на водяній бані близько 1 год. Після охолодження в одержану суміш додавали 2 мл 1 М розчину солі необхідного металу:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Суміш розчину солі металу з твердою фракцією карбїду вольфраму випаровували на водяній бані та охолоджували до кімнатної температури. Отримані сухі зразки знову подрібнювали і зважували на аналітичних терезах.

Приготовані таким чином порошки почергово вносили в трубчасту кварцеву піч, крізь яку постійно пропускали аргон, поступово нагріваючи до 950 °C, витримували протягом 1 год. Після охолодження порошків в атмосфері аргону було виявлено, що отримані електрокаталізатори є пірофорними. Для їх стабілізації порошки поміщали в герметичний бюкс, заповнений дистильованою водою. Перед електрохімічними вимірюваннями каталізатори доставали з бюкса та висушували у сушильній шафі впродовж 2 год при температурі  $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Активність синтезованих електрокаталізаторів відновлення кисню дослідили методом поляризаційних потенціостатичних вимірювань на модельному плаваючому газодифузійному електроді в трьохелектродній електрохімічній комірці, заповненій 0.5 М розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20 °C). Потенціал робочого електрода задавали за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1, струм реєстрували мультиметром UNI-T UT71B. Електродом порівняння був хлоридсрібний, а допоміжним — платиновий електрод.

“Плаваючий” газодифузійний електрод мав форму таблетки діаметром близько 10 мм, густиною  $0.95 \text{ г/см}^3$  і товщиною 1 мм з впресованим нікелевим струмопідводом. Газодифузійний електрод виготовляли з гідрофобізованої 30 % політетрафторетиленом сажі П-803 (П-803 + 30 % ПТФЕ) масою 300 мг, спресованої під тиском  $25 \text{ кгс/см}^2$ . На його поверхню наносили моношар частинок дрібнодисперсного досліджуваного електрокаталізатора в кількості  $1 \text{ мг/см}^2$ , який підпресовували тиском  $50 \text{ кгс/см}^2$ . На електропровідній пористій основі каталізатор тримався за рахунок сил адгезії.

На основі одержаних електрохімічних вольт-амперних потенціостатичних даних були розраховані кінетичні параметри реакції електровідновлення кисню, які наведені в таблиці. Аналіз впливу металів у досліджуваних електрокаталізаторах в реакції відновлення  $\text{O}_2$  показує, що для каталізаторів з Mn, Co, Cu і Zn на стаціонарних поляризаційних логарифмічних кривих спостерігаються тафелеві нахили в межах:  $b_1 = 0.043$ – $0.066 \text{ В}$ ,  $b_2 = 0.114$ – $0.125 \text{ В}$ , струми обміну  $j_0$  мають порядок  $10^{-6} \text{ А/г}$ . Для електрокаталізаторів з Fe, Ni та  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  тафелеві нахили знаходяться в області:  $b_1 = 0.053$ – $0.056 \text{ В}$ ,  $b_2 = 0.128$ – $0.129 \text{ В}$ , а струми обміну  $j_0$  в основному мають

**Кінетичні параметри електровідновлення кисню каталізаторів на основі WC з 3d-металами в 0.5 М розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20 °С**

| Каталізатор                           | $E_{st}$ , В | $dE/dlgj$ , В |       | $j_0$ , А/г          |
|---------------------------------------|--------------|---------------|-------|----------------------|
|                                       |              | $b_1$         | $b_2$ |                      |
| П-803 + 30 % ПТФЕ                     | 0.422        | 0.056         | 0.121 | $2.00 \cdot 10^{-8}$ |
| Fe/WC/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> | 0.508        | 0.056         | 0.129 | $1.10 \cdot 10^{-5}$ |
| Mn/WC/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> | 0.330        | 0.066         | 0.114 | $2.00 \cdot 10^{-6}$ |
| Co/WC/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> | 0.424        | 0.043         | 0.120 | $4.00 \cdot 10^{-6}$ |
| Cu/WC/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> | 0.281        | 0.062         | 0.117 | $2.00 \cdot 10^{-6}$ |
| Ni/WC/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> | 0.400        | 0.053         | 0.128 | $7.94 \cdot 10^{-7}$ |
| Zn/WC/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> | 0.186        | 0.050         | 0.125 | $4.00 \cdot 10^{-6}$ |
| WC/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>    | 0.385        | 0.054         | 0.129 | $2.80 \cdot 10^{-5}$ |

більшу величину порядку  $10^{-5}$  А/г, тільки для каталізаторів з Ni струм обміну зменшується до порядку  $10^{-7}$  А/г.

Для всіх наноконпозиційних електрокаталізаторів відновлення кисню на основі карбіду вольфраму спостерігається постійність значення  $b_1$  в межах 0.05–0.06 В, що пов'язано з подібним механізмом електровідновлення кисню. Ймовірно, електровідновлення кисню в них проходить через утворення пероксиду водню, що характерно для вуглецевих матеріалів. На рис. 2 показані логарифмічні залежності вольт-амперних стаціонарних поляризаційних кривих досліджених електрокаталізаторів відновлення кисню. Як видно з рисунка, найбільш активним в реакції відновлення O<sub>2</sub> є електрокаталізатор з залізом. Активність електрокаталізаторів зменшується в ряду: Fe/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> > Co/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> > WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> > Ni/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> > Mn/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> > Cu/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> > Zn/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

Практично для всіх електрокаталізаторів метал/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> спостерігається збільшення електрокаталітичної активності в 0.5 М розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Найбільше зміщення потенціалу в реакції електровідновлення кисню відносно газодифузійного електрода (П-803 + 30 % ПТФЕ) має електрокаталізатор на основі карбіду вольфраму, модифікований залізом, та складає приблизно 200 мВ, а найбільші струмові характеристики відновлення кисню має електрокаталізатор з кобальтом Co/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Його активність збільшується на три порядки.

Аналізуючи вольт-амперні стаціонарні поляризаційні криві відновлення O<sub>2</sub>, представлені на рис. 2, можна розділити всі отримані електрокаталізатори на дві групи. Першу групу представляють наступні електрокаталізатори: Ni/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Fe/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Co/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, а другу групу — Cu/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Zn/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Mn/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. У першій групі електровідновлення кисню перебігає з меншою перенапругою в порівнянні з другою групою електрокаталізаторів, в якій у каталізатора з цинком перенапруга збільшується приблизно на 150 мВ відносно основи, на яку нанесено електрокаталізатор. Відомо, що електрокаталізатори на основі карбіду вольфраму можуть використовуватися для анодів в паливних елементах. Нами показано, що всі електрокаталізатори збільшують струм електровідновлення кисню на 2–3 порядки, що свідчить про їх високу активність. Це може дозволити використовувати їх як катодні безплатинові електрокаталізатори відновлення кисню у воднево-кисневих паливних елементах.

Морфологію електрокаталізаторів відновлення кисню досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа (рис. 3). На рисунку показані мікрофотографії електрокаталізаторів, що взяті з водного розчину, в якому вони були стабілізовані. Як видно з мікрофотографій, відбува-

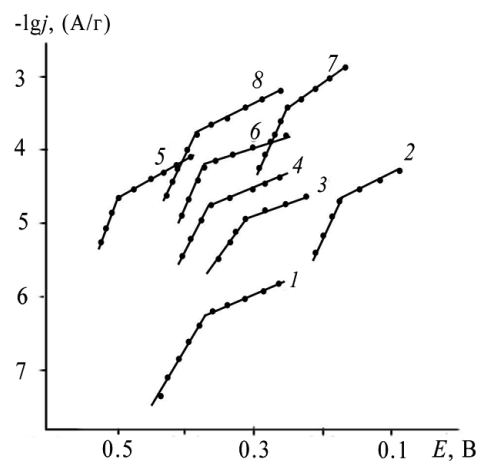


Рис. 2. Вольт-амперні стаціонарні поляризаційні криві відновлення O<sub>2</sub> на каталізаторі П-803 + 30 % ПТФЕ (1) і електрокаталізаторів на основі WC з 3d-металами, синтезованих при температурі 950 °С, зняті в 0.5 М розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Zn/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (2), Mn/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (3), Ni/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (4), Fe/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (5), WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (6), Cu/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (7), Co/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (8).

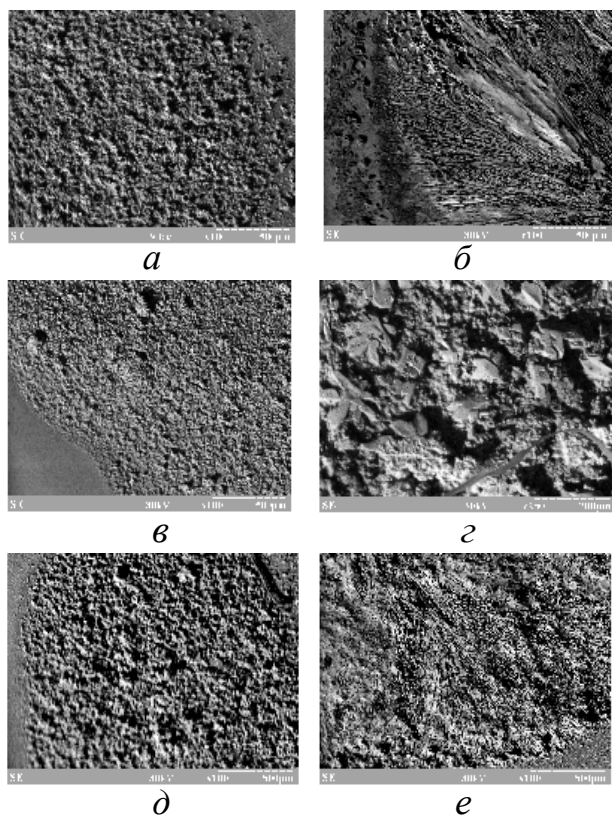


Рис. 3. Мікрофотографії електрокаталізаторів на основі WC з 3d-металами вольфраму, отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа: а — Co/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>; б — Cu/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>; в — Fe/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>; г — Mn/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>; д — Ni/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>; е — Zn/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

ється агломерація наночастинок у каталізаторів з Cu, Mn і Zn. Такі електрокаталізатори показують і менші характеристики в реакції електровідновлення кисню. Для інших металів Co, Fe, Ni зв'язування частинок між собою не спостерігається, що позначається на активності відповідних синтезованих електрокаталізаторів.

**ВИСНОВКИ.** На основі електрохімічних досліджень та кінетичних розрахунків показано, що для всіх наноконпозиційних електрокаталізаторів відновлення кисню на основі карбіду вольфраму з 3d-металами (Fe, Co, Cu, Mn, Ni та Zn) метал/WC/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> спостерігається збільшення електрокаталітичної активності в 0.5 М розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Встановлено, що найбільшу активність в 0.5 М розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20 °С, серед WC-електрокаталізаторів відновлення кисню, модифікованих 3d-металами та одержаних при темпера-

турі 950 °С в атмосфері аргону, має електрокаталізатор з залізом. На підставі результатів рентгенофазового аналізу та мікрофотографій растрового мікроскопа була досліджена морфологія синтезованих електрокаталізаторів та показано, що в порошках каталізаторів з Cu, Mn і Zn відбувається агломерація металевих частинок, яка зумовлює зменшення характеристик в реакції електровідновлення кисню. Для інших металів — Co, Fe, Ni у синтезованих електрокаталізаторах зв'язування частинок між собою не спостерігається, що позначається на їх більшій активності в реакції відновлення кисню. Розроблені електрокаталізатори відновлення кисню на основі карбіду вольфраму з 3d-металами, які були одержані за допомогою високотемпературного синтезу, можуть бути перспективними для паливних елементів, що дозволить використовувати їх в деяких випадках як катодні електрокаталізатори відновлення кисню в воднево-кисневих паливних елементах з протонпровідною мембраною.

**РЕЗЮМЕ.** На основе карбида вольфрама, модифицированного металлическими наночастицами 3d-металлов Ni, Co, Fe, Zn, Cu и Mn, синтезированы нанодисперсные композиционные материалы, каталитически активные в реакции электровосстановления кислорода. С помощью плавающего газодиффузионного электрода изучены их электрохимические характеристики в 0.5 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, который моделирует кислую среду топливного элемента с протонпроводящей мембраной. Установлено, что наибольшую активность в реакции восстановления кислорода имеют композиционные WC-электрокаталлизаторы с железом и кобальтом.

**Ключевые слова:** электровосстановление кислорода, электрокатализ, электрокаталлизатор, композиционные материалы, карбид вольфрама, синтез.

**SUMMARY.** Based on tungsten carbide modified with metallic nanoparticles of 3d-metals (Ni, Co, Fe, Zn, Cu and Mn) nanodisperse composites catalytically active in the reaction of oxygen electroreduction have been synthesized. With the aid of a gas diffusion floating electrode their electrochemical characteristics in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, which simulates the acidic medium of the fuel cell with a proton-exchange membrane have been studied. It has been found that composite WC-electrocatalysts with cobalt and iron have the highest activity in the oxygen reduction reaction.

**Keywords:** oxygen electroreduction, electrocatalysis, electrocatalysts, composites, tungsten carbide, synthesis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Тарасевич М.Р., Жутаева Г.В. // Итоги науки и техники. Сер. "Электрохимия". -М.: ВИНТИ, 1985. -22. -С. 140—204.
2. Цирлина Г.А., Петрий О.А. // Там же. -М.: ВИНТИ, 1987. -24. -С. 154—206.
3. Ping Li, Zhiwei Liu, Liqun Cui et al. // Int. J. Hydrogen Energy. -2014. -39, № 21. -P. 10911—10920.
4. A-Ra Ko, Young-Woo Lee, Je-Suk Moon et al. // Appl. Catal. A: General. -2014. -477, № 5. -P. 102—108.
5. Rahsepar M., Pakshir M., Nikolaev P. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. -2014. -39, № 28. -P. 15706—15717.
6. Weigert E.C., Stottlemeyer A.L., Zellner M.B., Chen J.G. // J. Phys. Chem. C. -2007. -111, № 40. -P. 14617—14620.
7. Liu Y., Mustain W.E. // Int. J. Hydrogen Energy. -2012. -37, № 11. -P. 8929—8938.
8. Elezovic N.R., Babic B.M., Gajic-Krstajic Lj. et al. // Electrochim. Acta. -2012. -69. -P. 239—246.
9. Cui G., Shen P.K., Meng H. et al. // J. Power Sourc. -2011. -196, № 15. -P. 6125—6130.
10. Ko A.R., Oh J.K., Lee Y.W. et al. // Mater. Lett. -2011. -65, № 14. -P. 2220—2223.
11. Hu S., Shi B., Yao G. et al. // Mater. Res. Bull. -2011. -46, № 10. -P. 1738—1745.
12. Yin S., Cai M., Wang C., Shen P.K. // Energy Environ. Sci. -2011. -4, № 2. -P. 558—563.
13. Brady C.D.A., Rees E.J., Burstein G.T. // J. Power Sourc. -2008. -179, № 1. -P. 17—26.
14. А.с. СССР № 1162163, МКИ C01 B, 31/30. -Опубл. 15.02.85.

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

Надійшла 15.02.2016

**В.Ф.Козин, А.В.Близнюк****ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА**

Приведены результаты исследований восстановления титана из его комплексных соединений. Установлено, что на металлах с большим перенапряжением после выделения титана и получения сплошного покрытия толщиной 2–5 мкм осаждение прекращается и начинается выделение водорода. Предложен механизм перезарядки ионов  $Ti^{4+}$  и  $Ti^{3+}$  при протекании электродных процессов. Выделение титана на различных катодах Cd, Tl, In, Sn, Bi, Sb, Fe зависит от перенапряжения водорода и потенциала нулевого заряда.

**Ключевые слова:** электровосстановление титана, кинетика, механизм реакции, вольтамперометрия.

**ВВЕДЕНИЕ.** Благодаря уникальным физико-химическим свойствам — высокой температуре плавления и теплопроводности, относительно малой плотности, небольшому поперечному сечению захвата тепловых нейтронов, титан, сплавы и соединения высокой чистоты на его основе получили широкое применение в различных областях науки и техники [1–5]. В этой связи разработка новых методов получения титана, покрытий на его основе и синтеза соединений является важной и актуальной не только научной, но и прикладной проблемой [6–9].

В настоящее время наиболее распространенным промышленным методом получения титана является металлотермическое восстановление его соединений [10–14]. Известные методы довольно трудоемки и характеризуются высоким удельным расходом энергии и материалов.

Получение титана электролизом водных растворов его солей давно привлекает внимание многих ученых. Авторы работы [15] при электролизе концентрированного раствора сернокислого титана обнаружили восстановление  $Ti^{IV}$  до  $Ti^{III}$ , однако металлический титан не получили. Последующие работы [16] по электролизу водных растворов солей титана также не увенчались успехом, вследствие того, что титан имеет высокий электроотрицательный потенциал и низкое перенапряжение выделения водорода, а также обладает способностью поглощать водород в больших количествах. Так, при температуре 20 °C 1 г-атом металлического титана способен поглотить 2 г-атома водорода [17, 18].

Стандартный потенциал системы  $Ti^0/Ti^{4+}$ ,

вычисленный по термодинамическим данным [19, 20], равен –1.9 В, окислительно-восстановительный потенциал  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  по отношению к нормальному водородному электроду — –0.04 В. Ионы  $Ti^{3+}$  являются сильными восстановителями и при определенных условиях могут вытеснять водород из кислых растворов. Окислительно-восстановительный потенциал Red/Ox пары  $Ti^{2+}/Ti^{3+}$  равен –0.37, а  $Ti^{2+}/Ti^{4+}$  — –0.30 В.

В данной работе приведены результаты исследований электрохимического восстановления растворов комплексных соединений титана (хлор- и фтортитаната калия, а также дисульфатотитановой кислоты) на электродах с разным перенапряжением выделения водорода и потенциалом нулевого заряда.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Методом вольтамперометрии изучены электродные процессы при восстановлении растворов, содержащих хлор- и фтортитанат калия, а также дисульфатотитановой кислоты. Эксперименты проводили в термостатируемой герметической трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Для устранения проникновения кислорода в ячейку использовали жидкий галлий-индиевый затвор с температурой плавления 16 °C. Катодное пространство и электролит очищали от растворенного в электролите кислорода продуванием высокочистого аргона в течение 30 мин. Электролит интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки. Потенциал электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравне-

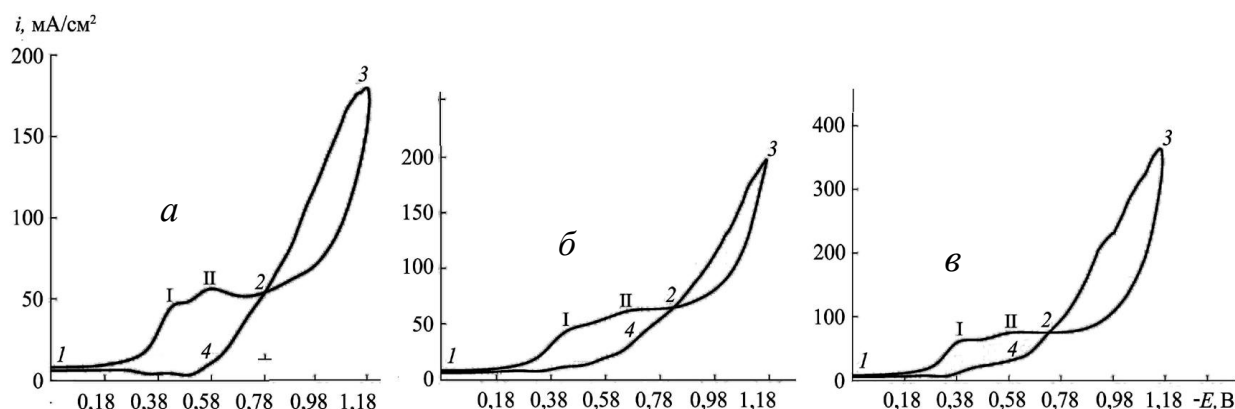


Рис. 1. Циклические вольт-амперные кривые выделения титана на медном электроде из водного электролита 1 моль/л  $K_2TiF_6$  при температуре: а — 25, б — 40, в — 55 °С (1,2,3 — прямой; 3,2,4,1 — обратный ход).

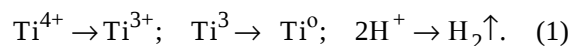
ния ЭВЛ-1М 3.1 в насыщенном растворе KCl. Для устранения экранирования к поверхности исследуемого электрода подвели капилляр Луггина. Вольт-амперные исследования осуществляли на потенциостате IPC-PRO (максимальный выходной ток 1 А, диапазон регулируемых потенциалов электрода  $\pm 4$  В). Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Рабочими электродами служили пластины металлов Cd, Tl, In, Sn, Bi, Sb, нержавеющая сталь X18H10T с площадью  $1\text{ см}^2$ , а вспомогательным электродом — платиновая сетка площадью  $10\text{ см}^2$ . Температуру в ячейке поддерживали постоянной с помощью водяного термостата U-3 с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Установлено, что из растворов соединений четырехвалентного титана металл на катоде не выделяется, а образуются соединения с низкой степенью окисления. Практически весь ток расходуется на выделение водорода и восстановление четырехвалентного титана до трехвалентного. Тригалогениды титана неустойчивы к действию воды и подвергаются гидролизу. Существуют фтористые соединения титана следующего состава:  $TiF$ ,  $TiF_2$ ,  $TiF_3$ ,  $TiF_4$  [14]. Фториды и хлориды титана с галогенидами щелочных металлов образуют двойные соли:  $K_3TiF_6$  — при взаимодействии  $TiF_3$  с KF;  $[TiF_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n-}$  — в растворе плавиковой кислоты;  $[TiCl_4]^-$  и  $[TiCl_6]^{3-}$  — в присутствии хлоридов щелочных металлов. С увеличением валентности титана доля ковалентной связи в его соединениях возрастает. В водных растворах титан существует в виде аквакомплекса  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  и ионов  $Ti^{3+}$ ,  $TiOHCl^{2+}$ .

В сульфатных растворах титан образует соединения с валентностью 3 и 4 [14]. Неустойчи-

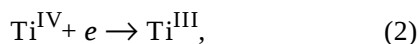
вость сульфата двухвалентного титана в сернокислых растворах объясняется высоким значением нормального окислительно-восстановительного потенциала  $Ti^{2+}/Ti^{3+} = -0.376\text{ В}$ . Ионы двухвалентного титана в сернокислых растворах легко окисляются ионами водорода и не могут накапливаться в значительной концентрации. Сульфат четырехвалентного титана под действием воды гидролизует с образованием основных солей.

Выход титана по току находили двумя методами: газометрическим по количеству выделявшегося водорода и весовым. При весовом методе количество титана определяли анализом раствора, полученного после снятия осадка с катода. Обнаружено, что в процессе электролиза выход по току падает, независимо от материала катода, примерно с 0.60 до 0.03 % в течение 10–30 мин. Материал катода оказывает влияние только в первоначальный момент электролиза. После того как катод полностью покрывается титаном, выделяется только водород, что объясняется очень низким перенапряжением водорода на титане [21]. Толщина получаемого покрытия чистого металлического титана составляет 2–5 мкм. Определение выходов по току проводили в Н-образной ячейке с разделением катодного и анодного пространств пористой стеклянной диафрагмой. При осаждении титана ток расходовался на реакции:

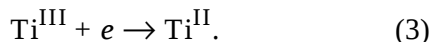


Циклические вольт-амперные кривые, полученные в электролите, содержащем соли  $K_2TiF_6$ , представлены на рис. 1. Они характеризуются дву-

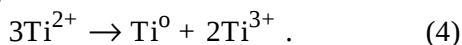
ма пиками электровосстановления титана (I, II): первый — при потенциале  $-0.38$  В отвечает процессу восстановления ионов  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  (в виде  $\text{TiF}_6^{2-}$ ):



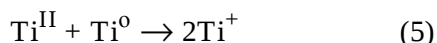
второй — восстановлению  $\text{Ti}^{\text{III}}$  до ионов  $\text{Ti}^{\text{II}}$ , соответствует потенциалу  $-0.58$  В и описывается реакцией:



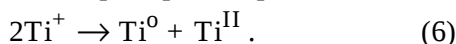
Соединения титана  $\text{Ti}^{\text{II}}$  крайне неустойчивы в водных растворах, поскольку окисляются или распадаются по реакции диспропорционирования с образованием металлического титана и трихлорида титана:



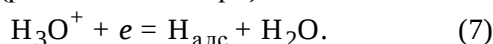
Образование ионов  $\text{Ti}^+$  возможно в приэлектродном слое с металлическим титаном по реакции:



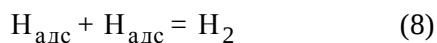
с последующим диспропорционированием  $\text{Ti}^+$ :



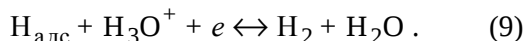
Наблюдаемая восходящая волна в области потенциалов от  $-0.58$  до  $-0.68$  В объясняется перезарядкой ионов титана в приэлектродном слое по реакции  $\text{TiF}_6^{2-} + e = \text{TiF}_6^{3-}$  прямого хода поляризационной кривой. Выделение водорода из водных электролитов фтортитанатных комплексов на медном электроде протекает в области потенциалов  $-0.78$ — $-1.18$  В. Выделение и ионизация водорода включает основную стадию — превращение иона гидроксония в адсорбированный атом водорода (реакция Фольмера):



Молекулы водорода могут образовываться также из адсорбированных атомов по реакции рекомбинации (реакция Тафеля):



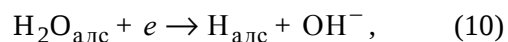
и электрохимической десорбции атома водорода в результате взаимодействия с ионом гидроксония и электроном (реакция Гейровского):



Скорость этих реакций зависит от адсорбции водородного атома, которая определяется материалом электрода. Как видно из рис. 1, между поляризационными кривыми прямого и обратного хода, полученными на электроде в облас-

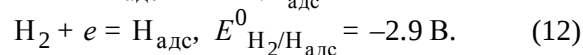
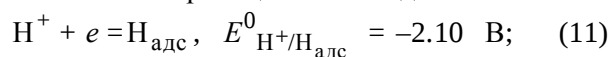
ти потенциалов  $-0.78$ — $-1.18$  В при всех приведенных температурах, наблюдается значительный гистерезис, что свидетельствует о протекании побочных процессов на поверхности электрода и изменении механизма реакции выделения водорода, что приводит к активации поверхности электрода. Потенциалы поляризационных кривых обратного хода положительнее потенциалов прямого хода. Следовательно, катодное выделение водорода на титане и поглощение им водорода повышает его активность в данном электродном процессе, что связано с внедрением водорода в кристаллическую решетку титана и наводороживанием его с образованием интерметаллического соединения  $\text{TiH}_x$ . Наблюдаемый гистерезис на участке (2, 3), который характеризует обратный ход поляризационных кривых, располагается над кривыми прямого хода, то есть сдвинут в положительную сторону.

Атомарный водород, образующийся по реакции



обладает высокой реакционной способностью. Он может преобразовываться в хемосорбированный водород на поверхности электрода  $\text{Ti(H)}_{\text{хем}}$ . Теплота образования гидрида титана —  $18.0$  ккал/г-атом водорода, что превосходит теплоту образования гидрида натрия. Так, в работе [22], на основании теоретических кинетических уравнений, описывающих кинетику процесса выделения водорода, было показано, что основным параметром, определяющим каталитическую активность металла, является энергия хемосорбции водорода на данном металле. Для переходных металлов энергии хемосорбции водорода ( $E$ ) для Ti —  $2.90$ , Zr —  $3.21$ , Nb —  $3.10$  эВ.

Реакции выделения водорода и гидрообразования занимают одно из центральных мест в электрохимии и являются объектами всесторонних исследований [23]. Приведенные стандартные электродные потенциалы полуреакций свидетельствуют о потенциальной вероятности протекания химических и электрохимических реакций на катоде из титана:

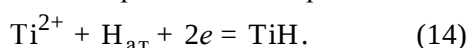


Появление реакционного атомарного водорода на поверхности катода обуславливает вы-

сокую вероятность образования гидридов титана, так как стандартный потенциал полуреакции имеет следующее значение:



Соединения водорода, в которых он присутствует как отрицательно заряженный гидрид-ион, обладают большой восстановительной способностью. Поэтому при электролизе водных растворов водород проникает в титан преимущественно в виде протонов и со временем превращается в гидрид-ион. При катодной поляризации наряду с выделением монослоя титана на поверхности электрода протекают полуреакции (11), (12), приводящие к образованию гидроксида титана:



Исходя из стандартных электродных потенциалов (14),  $E_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{ад}}}^0 = -2.10 \text{ В}$  и  $E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}_0}^0 = -1.75 \text{ В}$  (отн.н.э) [7], можно рассчитать константу равновесия ( $K_p$ ) реакции (14) следующим образом:

$$\lg K_p = 2.303RT/nF(E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}_0}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{ад}}}^0), \quad (15)$$

и она составляет  $1.35 \cdot 10^2$ . Равновесие реакции (14) в результате взаимодействия атомарного водорода при катодной поляризации сдвигается в сторону образования  $\text{TiH}_{1.72}$ . Поэтому в процессе электроосаждения титана на медном катоде в водных растворах параллельно с выделением водорода выделяется гидрид титана. Термические константы  $\text{TiH}_{1.72}$  составляют  $\Delta H_{\text{f}298}^0 = -27.512$ ,  $\Delta H_{\text{f}298}^0 = -29.2$ ,  $\Delta G_{\text{f}298}^0 = -21.18$ ,  $D_0 = 228.75 \text{ ккал/моль}$ ;  $H_{298}^0 - H_0 = -1195.2 \text{ ккал/моль}$ ;  $S_{298}^0 = 7.24$ ,  $S_{\text{p}298}^0 = 7.30 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$  [24].

Успешное решение прикладных задач невозможно без детального изучения кинетики и механизма процессов, протекающих на исследуемых электродах. Кинетику реакции электрохимического выделения титана изучали в зависимости от плотности тока и материала катода. Электрохимическое выделение титана на катодах из различных по природе металлов обусловлено деполяризацией материала катода и образованием сложных координационных соединений в приэлектродном слое, включая промежуточные соединения, которые облегчают образование интерметаллических соединений на поверхности электрода. На рис. 2 приведены выходы по току титана в зависимости от времени электролиза на катодах из различных мате-

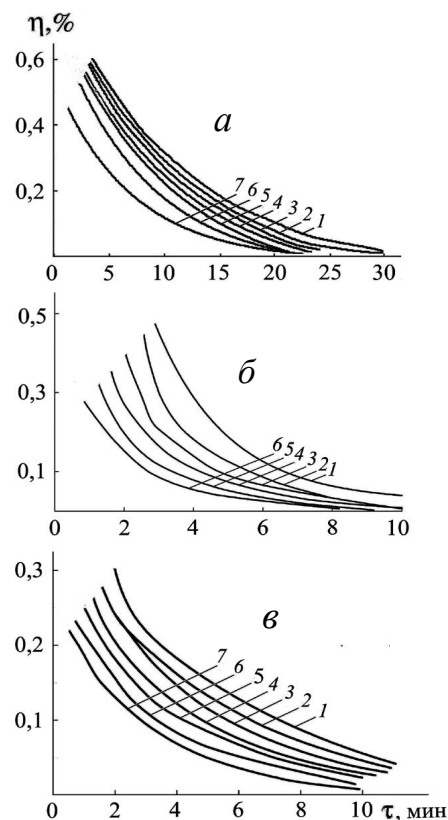


Рис. 2. Изменение выхода по току титана в зависимости от времени электролиза на катоде из различных материалов: 1 — Cd; 2 — Ti; 3 — In; 4 — Sn; 5 — Bi; 6 — Sb; 7 — Fe<sub>нерж</sub> при  $t = 50^\circ\text{C}$  и  $D_k = 150 \text{ мА/см}^2$ ; при концентрации 1 моль/л фторотитаната калия (а), хлоротитаната натрия (б), дисульфатотитановой кислоты (в).

риалов и в разных электролитах.

Проведенные нами исследования показали, что электрохимическое выделение титана зависит главным образом от материала катода. На электроде из титана выделяется лишь водород. Осадки титана были получены только на катодах из других металлов — сурьмы, индия, теллура, висмута, олова, кадмия. Толщина этих осадков не превышала 2—5 мкм, так как вскоре после начала выделения титана и сплошного покрытия им электрода начинается выделение водорода. Как видно из рис. 2, при различных составах электролитов наблюдается одна и та же зависимость: выход металла по току на кадмии несколько больше, чем на таллии, на таллии больше, чем на индии, а на индии больше, чем на олове. Подобное повышение выхода по току наблюдается для таких металлов, как висмут, сурьма, же-

лезу. Однако материал катода влияет на выход по току только в начале электролиза, пока поверхность катода не покрылась слоем металлического титана, после чего во всех случаях выделяется только один водород, что и наблюдается в эксперименте. Так, в электролитах фтортитаната калия по истечении 20–30 мин выход титана по току приближается к нулю. В электролите хлортитаната натрия (рис. 2, б) выход титана на протяжении 8–10 мин приближается к нулю. В электролите дисульфатотитановой кислоты (рис. 2, в) поверхность электродов покрывается титаном за 6–9 мин, что приводит к дальнейшему выделению водорода. Отсутствие выделения титана на катоде из титана и прекращение выделения его после осаждения пленки небольшой толщины на катоде из других металлов обусловлено высоким катодным потенциалом восстановления ионов при очень низком перенапряжении водорода.

Для объяснения полученных результатов выхода по току титана мы использовали экспериментальный материал, накопленный исследователями к настоящему времени. Так, фундаментальная электрохимическая величина плотность тока обмена как функция работы выхода электрона и теплоты адсорбции атомарного водорода рассмотрена в работах [25–28]. Авторами [25] дана физическая интерпретация этих зависимостей в рамках представления о наличии взаимосвязи между электрокаталитической активностью металлов и энергией специфического взаимодействия между атомами металла и атомами адсорбированного водорода, что теоретически обосновано в работе [26]. Корреляция между электрокаталитической активностью и энергией связи М–Н выполняется для всех исследованных металлов. Параболическая зависимость кривой, описывающей эту корреляцию, соответствует теоретическим и практическим выводам [26]. Экспериментальному изучению электрокатализа выделения водорода на различных металлах посвящено большое количество работ [26, 27]. На рис. 3, а представлена экспериментальная корреляция между величинами  $\lg i_0$  — работа выхода электрона  $\Phi$  для всех исследуемых металлов. Согласно авторам [28], наличие такой корреляции является следствием зависимости энергии связи М–Н от работы выхода электрона из металла. Действительно, при протекании ре-

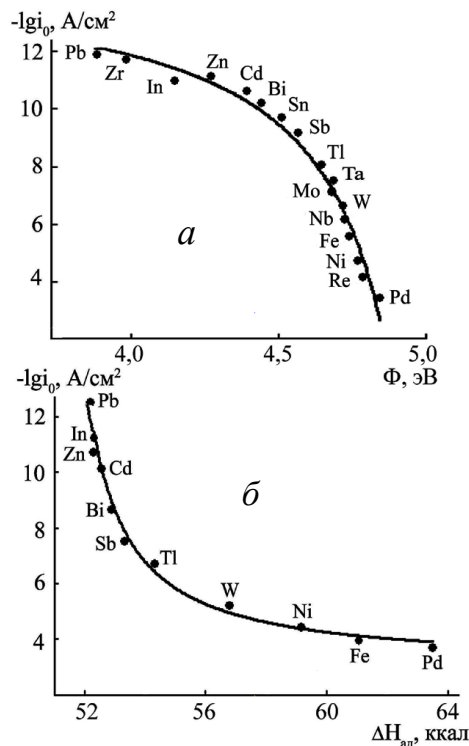


Рис. 3. Зависимость плотности тока обмена  $\lg i_0$  реакции выделения водорода: от работы выхода электрона  $\Phi$  (а) и от теплоты адсорбции атомарного водорода  $\Delta H_{ад}$  (б).

акций в отсутствие адсорбционных промежуточных соединений типа М–Н в случае окислительно-восстановительных электрохимических реакций экспериментально наблюдаемая электрокаталитическая активность металлов не зависит от работы выхода электрона. Как видно из рис. 3, а, на параболической нисходящей кривой при малых значениях  $\Phi$  расположены металлы с низкими значениями энергии М–Н связи: Pb, In, Zn, Cd, Bi, Sn. Для таких металлов лимитирующей стадией реакции выделения водорода является стадия его начального разряда. Ветвь  $\lg i_0$ ,  $\Phi$ -кривой, соответствующая большим значениям  $\Phi$ , описывает металлы, хорошо адсорбирующие водород: Nb, Fe, Ni, Re, Pt, Pd. Для таких металлов скорость процесса выделения водорода лимитируется скоростью рекомбинации пар атом–атом или радикал–ион–атом. На рис. 3, б приведена зависимость плотности тока обмена от теплоты адсорбции атомарного водорода  $\Delta H_{ад}$  по данным [27, 28]. Эта зависимость описана нисходящей кривой. Возрастание электроактивности с ростом  $\Delta H_{ад}$  объединяет

металлы, для которых реакция выделения водорода протекает по механизму начального разряда. Сюда относятся такие металлы, как Pb, In, Zn, Cd, Al, Cu. Каталитические металлы, для которых характерен десорбционный механизм выделения водорода и уменьшение активности с ростом  $\Delta H_{ад}$ , располагаются в следующем ряду: Pt, Pd, Fe, Ni, W.

Предварительные исследования показали, что выходы по току титана в значительной степени зависят от материала катода. Так, важнейшей кинетической характеристикой, которая однозначно предсказывает протекание того или иного химического процесса в техническом электролизе, является перенапряжение водорода. Высокое перенапряжение выполняет положительную роль, уменьшая количество электричества, расходуемого на побочные реакции восстановления водорода, сопутствующие основной реакции. Поскольку равновесный потенциал полуреакции  $Ti^{2+}/Ti^{3+}$  равен  $-0.37$  В, разряд титана возможен только вследствие высокого перенапряжения восстановления ионов водорода на катодах. На рис. 4, а приведена зависимость выхода по току титана от величины перенапряжения водорода на различных материалах катода. Выход по току титана возрастает от значения перенапряжения водорода от 0.43 на Fe до 0.63 % на Cd. Представляло интерес изучить выход титана в зависимости от потенциала нулевого заряда (ПНЗ). ПНЗ — важнейший показатель, характеризующий строение и свойства заряженных межфазных границ, а также структуру двойного электрического слоя, который отражается на характере данного процесса. На рис. 4, б приведена зависимость выделения титана на катоде от значения ПНЗ для металлов Cd, Tl, In, Sn, Bi, Sb, Fe. Видно, что с уменьшением потенциала нулевого заряда выход по току возрастает для катодов из Fe, Sb, Bi, Sn, In, Tl, Cd с 0.45 на Fe (нержавеющей стали) до 0.61 % на Cd.

**ВЫВОДЫ.** Определены закономерности электрохимического восстановления комплексных соединений титана. На металлах с большим перенапряжением водорода после выделения титана и получения сплошного покрытия толщиной 2–5 мкм осаждение прекращается и начинается выделение водорода. Предложен механизм перезарядки ионов  $Ti^{4+}$  и  $Ti^{3+}$  при протекании электродных процессов. Показана зависимость

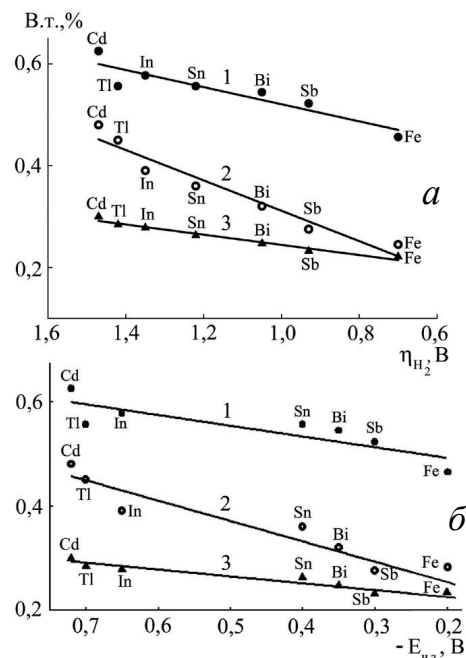


Рис. 4. Зависимость выхода титана по току от значений: перенапряжения водорода на электродах из различных материалов (а); потенциала нулевого заряда (б) при концентрации электролитов 1 моль/л: фторотитаната калия (1), хлоротитаната натрия (2), дисульфатотитановой кислоты (3).

выделения титана на различных по природе катодных материалах Cd, Tl, In, Sn, Bi, Sb, Fe от перенапряжения водорода и потенциала нулевого заряда.

**РЕЗЮМЕ.** Визначено закономірності електрохімічного відновлення комплексних сполук титану. На металах з великим перенапруженням водню після виділення титану та отримання суцільного покриття товщиною 2–5 мкм осадження припиняється і починається виділення водню. Запропоновано механізм перезарядки іонів  $Ti^{4+}$  і  $Ti^{3+}$  при протіканні електродних процесів. Показано залежність виділення титану на різних за природою катодних матеріалах Cd, Tl, In, Sn, Bi, Sb, Fe від перенапруги водню і потенціалу нульового заряду.

**Ключові слова:** електровідновлення титану, кінетика, механізм реакції, вольтамперометрія.

**SUMMARY.** The laws governing the electroreduction of titanium complexes have been established. On metals with high hydrogen overpotential, deposition ceases and hydrogen evolution begins after titanium deposition and the formation of a sound coating 2–5 μm in

thickness. A mechanism of  $Ti^{4+}$  and  $Ti^{3+}$  ion charge exchange during electrode processes is proposed. The dependence of titanium deposition on cathodic materials: Cd, Tl, In, Sn, Bi, Sb, Fe, which differ in nature, on hydrogen overpotential and zero-charge potential is shown.

**Keywords:** electroreduction of titanium, kinetics, reaction mechanism, voltammetry.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Седнеева Т.А., Локишин Э.Т., Беляевский А.Т. // Неорган. материалы. -2008. -**44**, № 7. -С. 830—840.
2. Петрий О.А. // Успехи химии. -2015. -**84**, № 2. -С. 159—193.
3. Седнеева Т.А., Локишин Э.Т., Беликов М.Л. // Неорган. материалы. -2011. -**47**, № 11. -С. 1323—1332.
4. Wang S., Hsu Y.F., Lee R.I. // Appl. Sur. Sci. -2004. -**229**. -P. 140—147.
5. Yi T.F., Shu J., Zhu Y.R. // Electrochim. Acta. -2009. -**54**, № 5. -P. 7464—7470.
6. Delahey G., Cog B., Ensugue E. // Catal. Lett. -1996. -**39**, № 1–2. -P. 105—119.
7. Ikononov J., Stoychev D., Marinova Ts. // Appl. Sur. Sci. -2000. -**161**, № 1. -P. 94—910.
8. Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari B.V. // Chem. Rev. -2013. -**113**. -P. 5364—5457.
9. Wang G.J., Gao J., Fu L.J. // J. Power Sourc. -2007. -**174**. -P. 1109—1112.
10. Основы металлургии / Под ред. А.И.Беляева, А.К. Грейвера. -М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1963. -Т. 3.
11. Логинов Н.А., Смирнов М.В. Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. -1962. -**3**. -С. 17—25.
12. Логинов Н.А., Смирнов М.В. // Там же. -1963. -**4**. -С. 3—27.
13. Стрелец Х.Л., Сергеев В.В., Форсблом В.И. Тр. ВАМИ № 42. -М.: Металлургиздат, 1958. -С. 87—99.
14. Горощенко Я.Г. Химия титана. -Киев: Наук. думка, 1970.
15. Straumanis M., Shim S.T., Schleicher A.W. // J. Phys. Chem. -1955. -**59**, № 3. -P. 317—320.
16. Tajima S., Fujiwara N., Mori T. // J. Electrochem. Soc. Japan. -1956. -**24**, № 5. -P. 212—219.
17. Колотыркин Я.М., Петров П.С. // Жур. физ. химии. -1957. -**31**, № 3. -С. 659—671.
18. Реми Г. Курс неорганической химии. -М.: Мир. 1974. -Т. 2.
19. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
20. Milazzo G., Caroli S. Tables of standard electrode potentials. -New York: John Wiley and Sons, 1978.
21. Хейфец В.Л., Красиков В.С., Ротинян А.Л. // Электрохимия. -1970. -**5**, № 7. -С. 916—924.
22. Коровин Н.В. // Там же. -1991. -**27**, № 12. -С. 1629—1634. .
23. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. // Итоги науки. Кинетика и катализ. -М.: ВИНТИ, 1978. -**5**. -С. 24—52.
24. Термические константы веществ в 4 т. / Под ред. В.П.Глушко. -М.: Химия, 1970.
25. Kita H. // J. Electrochem. Soc. -1966. -**113**, № 11. -P. 1095—1111.
26. Vijn A.K. // Ibid. -1966. -**118**, № 2. -P. 263—264.
27. Parsons R. // Trans. Farad. Soc. -1958. -**54**, № 4. -P. 1053—1059.
28. Gerischer H. // Bull. Soc. Chim. Beld. -1958. -**67**, № 3. -P. 506—509.

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

Поступила 04.11.2015

УДК 542.9:546.268.1+547.551.1

**А.М.Файнлейб, К.Г.Гусакова, Н.С.Лавренюк****ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЦИАНОВОГО ЭФИРА БИСФЕНОЛА Е С АНИЛИНОМ**

Изучено химическое взаимодействие дицианового эфира бисфенола Е (ДЦБЕ) с анилином при температуре 30 °С. Определены условия и химизм протекания реакции. Методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии проанализирован продукт реакции и охарактеризована его химическая структура. Доказано, что в результате взаимодействия ДЦБЕ с первичным ароматическим амином образуется карбамимидат-содержащий продукт.

**Ключевые слова:** дициановый эфир бисфенола Е, анилин, ИК-спектроскопия,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия, диилбис(4,1-фенилен)бис(фенилкарбамимидат)этан.

**ВВЕДЕНИЕ.** Одним из перспективных классов полимеров для применения в авиационной, космической технике, электронике и других высокотехнологичных отраслях промышленности являются полицианураты (ПЦ), характеризующиеся высокой термо- и теплостойкостью, высокой адгезией к различным субстратам, низкими значениями диэлектрических потерь и водопоглощения и т.д. Однако широкое практическое использование ПЦ ограничивается их высокой хрупкостью, одним из путей устранения которой является введение в ПЦ-матрицу модифицирующих компонентов (олигомеров, полимеров, наполнителей различной природы и пр.) [1–5]. В последнее время стремительно развивается направление создания наноструктурированных полимерных материалов с нанонаполнителями различной химической природы (наночастицы металлов, слоистые силикаты, фуллерены, углеродные нанотрубки, полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (ПОСС) и т.д.) [3–7]. Эти “наномодификаторы” при синтезе нанокомпозитов на основе густосшитых полимеров, в частности ПЦ, при их низком содержании позволяют улучшать физико-механические, барьерные, электрические, оптические свойства конечных материалов без снижения термической стабильности, химической стойкости и т.д., присущих индивидуальным ПЦ-матрицам [8–10].

Среди множества факторов, влияющих на конечные свойства полимерных нанокомпози-

тов, в том числе на основе густосшитых ПЦ, одним из наиболее значимых является степень диспергирования гидрофильного нанонаполнителя в гидрофобной полимерной матрице [8–12].

Поэтому большинство опубликованных научных работ последних лет в этой области сосредоточено на применении нанонаполнителей с химически (органо)модифицированной поверхностью (алкиламмонийные соли, аминокислоты, силаны), что обуславливает улучшение совместимости (сродства) между наполнителем и ПЦ-матрицей и приводит к получению ПЦ-нанокомпозитов с высокой степенью гомогенного диспергирования наполнителя и улучшенными физико-механическими характеристиками [12–20].

В работах [6, 12, 15, 20, 21] исследованы нанокомпозиты на основе ПЦ и аминомодифицированного монтмориллонита (амино-ММТ). Установлено, что при формировании ПЦ нанокомпозитов из дицианового эфира бисфенола А или Е (ДЦБА или ДЦБЕ соответственно) и амино-ММТ наблюдается более гомогенное распределение нанонаполнителя в полимерной матрице (формирование интеркалированного нанокомпозита), по сравнению с использованием немодифицированного ММТ. В результате такой модификации улучшались термические (увеличение температур стеклования и начала деструкции на 15–20 °С) и механические (улучшение прочности на разрыв приблизительно на 63 и 94 %, модуля упругости — на 80 %) свойств синтезированных ПЦ-материалов [17, 22–24].

Обнаруженные изменения авторы объяснили возможным химическим взаимодействием между функциональными группами нанонаполнителя и формирующейся ПЦ-сетки.

Похожие выводы были сделаны позднее при исследовании процесса отверждения цианатных мономеров в присутствии аминифункционализированного ПОСС [25]. Установлен каталитический эффект влияния модифицированного нанонаполнителя на скорость формирования ПЦ-матрицы, в результате чего увеличивалась термическая стабильность, а также снижались показатели диэлектрической проницаемости и водопоглощения синтезированных гибридных ПЦ-содержащих материалов [25].

Впервые реакции взаимодействия цианатных мономеров с аминосоединениями описаны в 1964 году [26]. Было установлено, что при взаимодействии цианата с первичными или вторичными аминами ( $T = 80\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) образуются изокарбамиды и/или эфиры алкил(арил)иминобис-карбамидной кислоты. Авторы работы [27] при исследовании влияния ряда бифункциональных аминов на скорость отверждения ПЦ отметили, что введение алкиламинов в цианатные мономеры приводит к неконтролируемой реакции уже при комнатной температуре с образованием ряда менее реакционноспособных побочных продуктов, снижающих каталитический эффект аминосодержащих реагентов. На примере модельной реакции тетрабутилфенилцианата (моноцианата) с анилином (“моноариламином”) они доказали возможность такого взаимодействия при  $T \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  и предположили, что при избытке цианата в реакционной смеси имеют место несколько последовательных и параллельных химических реакций через образование промежуточного продукта — замещенной изомочевины — с формированием арилокси- и арил-аминозамещенных триазинов, изомочевино-, гуанидино- и цианамидосодержащих побочных продуктов.

Также обнаружено [27], что при полициклотримеризации дицианового эфира бисфенола А (ДЦБА) в присутствии различных бифункциональных аминосоединений происходит значительное увеличение скорости отверждения ДЦБА с одновременным сдвигом процесса в более низкотемпературную область (температурный максимум на кинетической ДСК-кривой

отверждения снижается с  $\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$  для индивидуального ДЦБА до  $70\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$  для аминосодержащих систем). Показано, что взаимодействие цианатных групп ПЦ мономера и аминогрупп некоторых бифункциональных соединений (при использовании 4,4'-диамино-дифенилсульфида, 1,3-диаминобензоладидиандиамида или 4,4'-метилден-бис(3-хлоро-2,6-диэтиланилина) начинается уже при комнатной температуре, однако степень завершенности реакции при данной температуре определить невозможно, так как ДСК-исследования проводились в динамическом режиме нагревания со скоростью  $10\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Возможные реакции при взаимодействии моноцианата с анилином представлены в работе [27].

Недавно [28, 29] было впервые сообщено о синтезе нанокомпозитов ПЦ/ $\text{SiO}_2$  на основе ДЦБЕ и тетраэтоксисилана, где в качестве реакционноспособного компатибилизатора, ковалентно связывающего органическую (ПЦ) и неорганическую ( $\text{SiO}_2$ ) сетки по реакции цианатных и аминогрупп, применили  $\gamma$ -аминопропилтриметоксисилан. Однако детальных модельных исследований химизма прививки сеток не проводилось.

Для подтверждения химизма взаимодействия дицианового эфира бисфенола с ариламином, выделения и характеристики промежуточного продукта в настоящей работе синтез проводили прикапыванием раствора цианата к раствору анилина. При этом последний в любой момент проведения процесса находился в избытке, что предотвращало дальнейшие возможные химические превращения образовавшегося промежуточного продукта.

Цель данной работы — изучение химизма взаимодействия дицианатов на примере дицианового эфира бисфенола Е (ДЦБЕ) с органическим аминосодержащим соединением на примере анилина.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** 1,1-Бис(4-цианатофенил)этан (дициановый эфир бисфенола Е, ДЦБЕ, торговая марка LECy) был предоставлен компанией Lonza, Швейцария. Анилин торговой марки Sigma-Aldrich Chemie GmbH (чистота  $>99\%$ ) и толуол марки ч.д.а. компании Merck (Германия) использовали без очистки. Химические формулы и некоторые физические свойства этих соединений приведены в табл. 1.

В четырехгорлую колбу, снабженную тер-

Т а б л и ц а 1

## Основные физические характеристики использованных компонентов

| Компонент | Химическая структура | Физические характеристики                                                                   |
|-----------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| ДЦБЕ      |                      | $M \sim 264$ г/моль<br>$T_{пл} \sim 29$ °C<br>$\rho$ (при 20 °C) = 1.196 г/см <sup>3</sup>  |
| Анилин    |                      | $M \sim 93$ г/моль<br>$T_{кип} \sim 184$ °C<br>$\rho$ (при 20 °C) = 1.025 г/см <sup>3</sup> |
| Толуол    |                      | $M \sim 92$ г/моль<br>$T_{кип} \sim 111$ °C<br>$\rho$ (при 20 °C) = 0.867 г/см <sup>3</sup> |

мометром, делительной воронкой, обратным холодильником, помещали раствор 18.20 мл анилина (0.2 моль) в толуоле и через делительную воронку прикапывали раствор 22.07 мл ДЦБЕ (0.1 моль) в толуоле со скоростью 1 капля/с при температуре 30 °C в среде аргона. Реакционную смесь далее выдерживали при той же температуре и постоянном перемешивании со скоростью 1300 об/мин в течение 1 ч в среде аргона. После окончания процесса раствор охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 24 ч. Полноту прохождения химической реакции фиксировали с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии по исчезновению полос поглощения валентных колебаний цианатных групп при 2272—2236 см<sup>-1</sup>. При этом на дне колбы образовалась вязкая жидкость желто-коричневого цвета. Раствор декантировали, а высадившийся продукт реакции растворяли в изопропиловом спирте, переосаждали из *n*-гептана и сушили в вакууме до постоянного веса. Полученный порошок перекристаллизовывали из изопропилового спирта и сушили в вакуумном шкафу до постоянного веса. Выход — 84 %,  $T_{пл} = 123$ —124 °C.

ИК-Фурье-спектры полученных образцов регистрировали с применением спектрометра Bruker Tensor 37 в области волновых чисел 4000—750 см<sup>-1</sup>. Для установления химической структуры продукта модельной реакции снимали <sup>1</sup>H ЯМР-спектры при комнатной температуре с использованием Varian Mercury M 400 BrukerAvance DRX при частоте 400 МГц в DMSO-*d*<sub>6</sub>. В качес-

тве внутреннего стандарта использован тетраметилсилан. Обработка полученных данных и моделирование теоретического <sup>1</sup>H ЯМР-спектра проведены с помощью известной компьютерной программы ACD/Labs Freeware, версия v.12.0. Максимальная погрешность химических сдвигов  $\Delta\delta_{max}$  при построении теоретического спектра составила  $\pm 0.31$  м.д. для СН-групп и  $\pm 1.12$  м.д. для NH-групп.

Температура плавления синтезированного продукта была определена с помощью

Stuart<sup>TM</sup> melting point apparatus SMP-10.

Массовую долю выхода продукта рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\text{эксп}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \%,$$

где  $m_{\text{эксп}}$  — масса полученного продукта, а  $m_{\text{теор}}$  — масса, рассчитанная по уравнению реакции.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Для установления химической структуры предполагаемого продукта взаимодействия между цианатными группами дицианового эфира бисфенола Е и аминогруппами анилина были проведены ИК-Фурье-спектральные исследования исходных реагентов и полученного продукта (рис. 1, 2). Так, на ИК-Фурье-спектре индивидуального ДЦБЕ (рис. 1, кривая 1) присутствует ряд интенсивных полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям С–Н-связей в СН<sub>3</sub>- и СН-группах (мультиплет в области  $\sim 2800$ — $3000$  см<sup>-1</sup>), –О–С≡N- и –С–О–С-связей с максимумами в областях волновых чисел, соответственно,  $\nu \sim 2100$ — $2400$  и  $\nu \sim 1135$ — $1275$  см<sup>-1</sup> [1]. Бензольные кольца в структуре ДЦБЕ (табл. 1) проявляются на ИК-Фурье-спектре пиками полос поглощения валентных колебаний С–Н- и С=С-связей при  $\nu \sim 1502$  и  $1603$  см<sup>-1</sup>, а также дублетом в области  $\nu \sim 760$ — $900$  см<sup>-1</sup> и максимумом при  $\sim 1015$  см<sup>-1</sup>, характеризующими внеплоскостные и плоскостные деформационные колебания С–Н-связей бензольного кольца (рис. 1, табл. 2) [1, 30].

На ИК-Фурье-спектре анилина (рис. 1, кри-

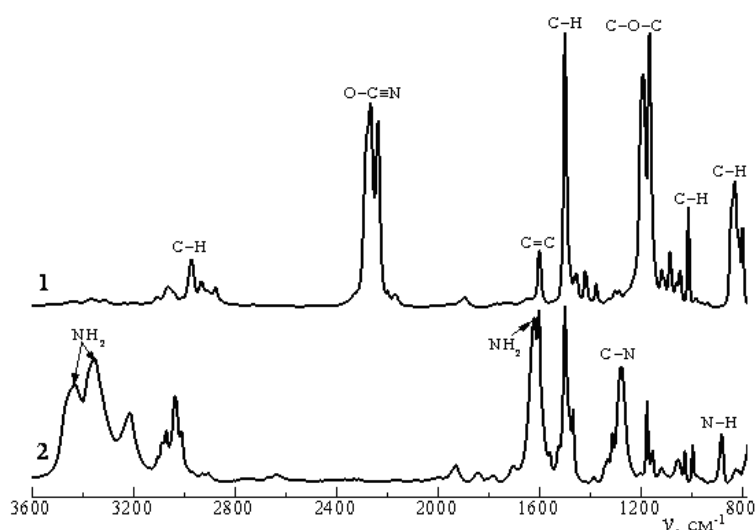


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры исходных компонентов:  
1 — ДЦБЕ; 2 — анилин.

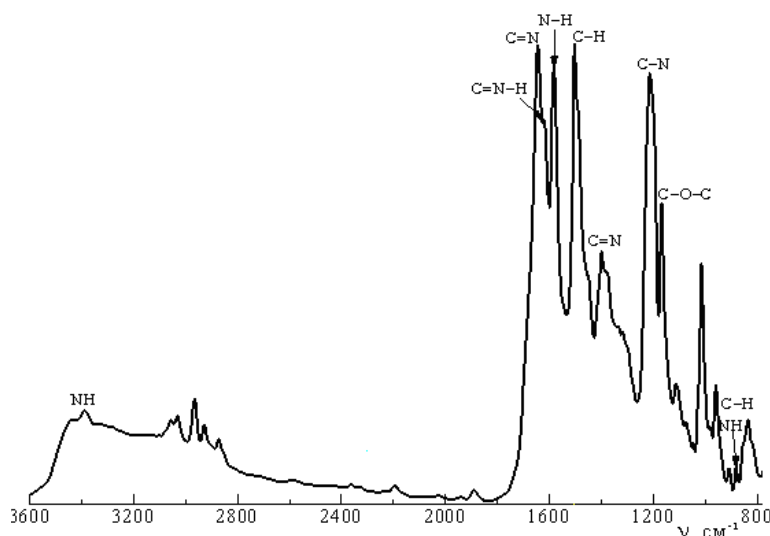


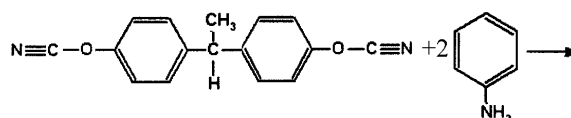
Рис. 2. ИК-Фурье-спектр продукта взаимодействия  
ДЦБЕ и анилина.

вая 2) наиболее интенсивными и характеристическими являются дублет поглощения валентных колебаний N–H связей в  $\text{NH}_2$ -группах при  $\nu \sim 3433$  и  $\sim 3360 \text{ см}^{-1}$ , полоса поглощения с максимумом при  $\sim 1622 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям NH-групп первичных аминов и пик валентных колебаний C–N-связей с максимумом при  $\sim 1279 \text{ см}^{-1}$  [30]. Бензольные кольца в структуре анилина, как и в индивидуальном ДЦБЕ, проявляются аналогичными колебаниями C=C- и C–H-групп при, соответственно,  $\sim 1603$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, табл. 2) [1, 30].

Сравнительный анализ ИК-Фурье-спектров продукта взаимодействия (рис. 2) и индивидуальных ДЦБЕ и анилина (рис. 1) показал отсутствие полос поглощения цианатных групп ДЦБЕ (дублет с максимумами  $\sim 2232$ — $2266 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре продукта и существенное изменение формы его спектра (по сравнению со спектром анилина) в области волновых чисел  $\nu \sim 3600$ — $3150 \text{ см}^{-1}$  с образованием одного максимума валентных колебаний N–H-групп, что характерно для вторичных аминов. Исходя из этого, можно заключить, что реакция взаимодействия действительно происходит и именно по  $\text{NH}_2$ -группам анилина и  $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ -группам ДЦБЕ. А отсутствие полос поглощения  $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп свидетельствует об их полном израсходовании в процессе синтеза, то есть можно сделать вывод, что данная реакция прошла полностью.

Одновременно с этим на ИК-Фурье-спектре продукта реакции присутствует интенсивная полоса поглощения с максимумом при  $\nu \sim 1582 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к деформационным колебаниям NH-групп, которая отсутствует в спектре анилина, а также зафиксировано появление новых полос валентных колебаний C=N-связей с максимумами при  $\nu \sim 1643$  и  $\sim 1397 \text{ см}^{-1}$  (табл. 2). Кроме того, наблюдается существенный сдвиг положения максимума (на  $\sim 66 \text{ см}^{-1}$ ) валентных колебаний C–N-групп анилина и перераспределение интенсивностей мультиплета в области  $\sim 1050$ — $1270 \text{ см}^{-1}$  ДЦБЕ, что свидетельствует об их химическом взаимодействии [30].

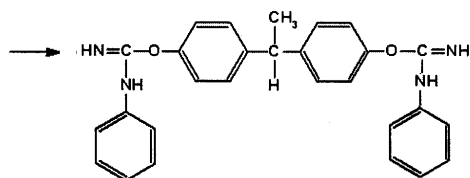
Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что реакция между ДЦБЕ и анилином проходит следующим образом с образованием диилбис(4,1-фенилен)бис(фенилкарбамидат)этана (ДФФКИЭ):



Т а б л и ц а 2

**Идентификация основных полос поглощения ДЦБЕ, анилина и продукта их взаимодействия в средней ИК-области**

| Тип колебания (связь)             | Волновое число, см <sup>-1</sup> |            |                  |
|-----------------------------------|----------------------------------|------------|------------------|
|                                   | ДЦБЕ                             | Анилин     | Продукт          |
| $\nu$ (N–H)                       | —                                | 3360, 3433 | 3388             |
| $\nu$ (C–H)                       | 2972, 2933, 2877                 | —          | 2965, 2930, 2872 |
| $\nu$ (O–C≡N)                     | 2232, 2266                       | —          | —                |
| $\nu$ (C=N)                       | —                                | —          | 1644, 1397       |
| $\delta$ (N–H)                    | —                                | 1622       | 1619, 1582       |
| $\nu$ (бенз.)                     | 1603, 1502                       | 1603, 1500 | 1603(сл.), 1502  |
| $\nu$ (C–N)                       | —                                | 1279       | 1213             |
| $\nu$ (C–O–C)                     | 1193, 1167                       | —          | 1193, 1167       |
| $\delta$ (C–H) бензольного кольца | 1015                             | 998        | 1012             |
|                                   | 831                              | 826        | 835              |



Для подтверждения полученных данных ИК-Фурье-спектроскопии и предложенного химизма реакции были проведены <sup>1</sup>H ЯМР-спектральные исследования. Исходя из уравнения реакции (схема) с помощью компьютерной программы ACD/Labs Freeware, версия v.12.0, был построен теоретический <sup>1</sup>H ЯМР-спектр продукта ДФФКИЭ (рис. 3, а). Пики 1 и 2 на смоделированном <sup>1</sup>H ЯМР-спектре предполагаемой структуры продукта взаимодействия ДЦБЕ и анилина соответствуют колебаниям Н-атомов в группах –NH– и –C=NH–. Проявление Н-атомов в группах СН бензольных колец, СН- и СН<sub>3</sub>-групп фрагмента бисфенола Е зафиксированы, соответственно, в области ~7.50–7.00 м.д. (пики 3–7), при ~3.55 (пик 8) и 1.38 м.д. (пик 9).

Сравнительный анализ смоделированного (рис. 3, а) и экспериментального (рис. 3, б) <sup>1</sup>H ЯМР-спектров образца ДФФКИЭ показал определенное совпадение

количества, расположения и интенсивности пиков. Так, на экспериментальном <sup>1</sup>H ЯМР-спектре (б) наблюдаются 2 пика с максимумами ~8.75 и 9.20 м.д., которые относятся к колебаниям Н-атомов, соответственно, в –C=NH– и –C–NH–группах. При этом положение атомов Н в группах СН бензольных колец, СН- и СН<sub>3</sub>-групп фрагмента бисфенола Е (рис. 2) зафиксированы в области ~6.60–7.50 м.д. (рис. 3, б, пики 3–7), при ~3.91 (пик 8) и 1.47 м.д. (пик 9). Полученные результаты согласуются с литературными данными [15, 31, 32]. Определенное смещение всех полос в экспериментальном спектре по сравнению с результатами <sup>1</sup>H ЯМР спектральных исследований, приведенных в работе [15], связаны с использованием ДМСО в качестве растворителя (вместо CDCl<sub>3</sub>) [32], а незначительные отклонения химических сдвигов по отношению к смоделированному <sup>1</sup>H ЯМР-спектру (рис. 3, а) обусловлены присутствием и количеством таких электроотрицательных заместителей, как N и O,

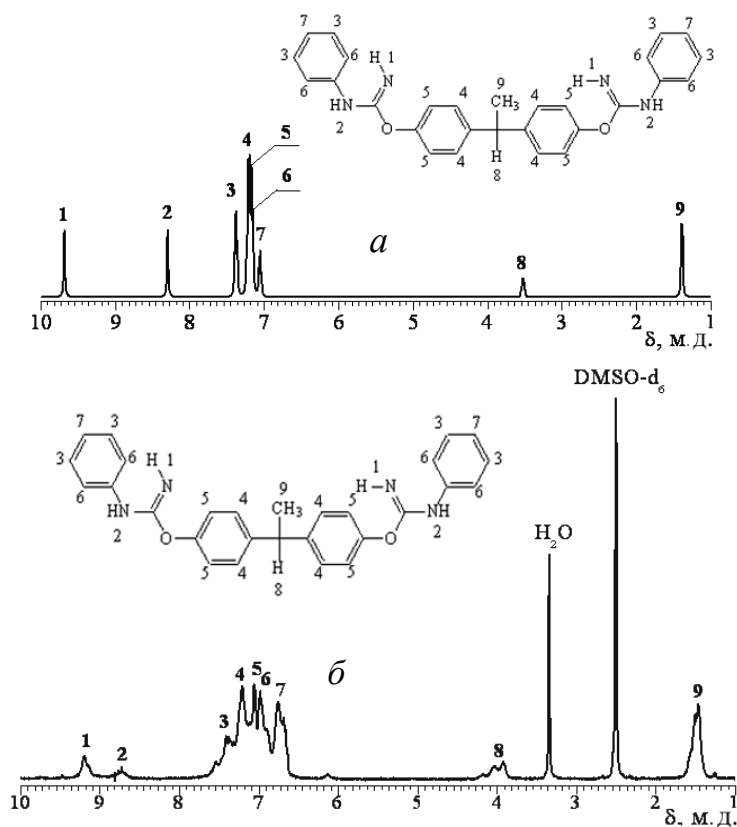


Рис. 3. Теоретический (а) и экспериментальный (б) <sup>1</sup>H ЯМР-спектры ДФФКИЭ.

расположение и “окружение” которых в системе существенно влияет на положение химических сдвигов на  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре [32]. Полученные результаты полностью согласуются с данными ИК-спектральных исследований.

Таким образом, можно заключить, что при определенных условиях (перемешивание в течение 1 ч при  $30^\circ\text{C}$  в среде аргона) имеет место химическое взаимодействие функциональных групп ДЦБЕ и анилина. При этом химизм взаимодействия полностью соответствует предложенной схеме с образованием диилбис(4,1-фенилен)бис-(фенилкарбамимидат)этана (ДФФКИЭ). Исчезновение полос поглощения  $\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп ДЦБЕ и появление деформационных колебаний  $\text{C}=\text{N}$ - и  $\text{NH}$ -групп на ИК-Фурье-спектре продукта ДФФКИЭ, а также данные  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о том, что эта реакция проходит полностью. Полученные результаты могут быть использованы для подтверждения факта химической прививки аминокислотных функционализированных нанонаполнителей к полимерной матрице полицианурата, в том числе на стадии диспергирования аминокислотных функционализированных нанонаполнителей различной природы в цианатных мономерах при низких температурах.

**РЕЗЮМЕ.** Изучено химическое взаимодействие реакционноспособных групп дицианового эфира бисфенола Е и анилина с образованием диилбис(4,1-фенилен)бис(фенилкарбамимидат)этана. Химическая структура продукта реакции определена с помощью методов ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Установлено, что при проведении эксперимента при  $30^\circ\text{C}$  в течение 1 ч выход продукта составляет 84 %. Полученный продукт может быть использован как модель фрагмента прививки аминокислотных функционализированных нанонаполнителей различной природы к полициануратной сетке при синтезе нанокомпозитов, в том числе методом золь-гель.

**Ключові слова:** дициановий естер бісфенолу Е, анілін, ІЧ-спектроскопія,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопія, діілбис(4,1-фенілен)бис(фенілкарбамімідат)етан.

**SUMMARY.** The present work discloses the chemistry of interaction between the reactive groups of dicyanate ester of bisphenol E and aniline resulting in generation of diylbis(4,1-phenylene)bis(phenylcarbami-

midate)ethane. Chemical structure of the reaction product has been confirmed using FTIR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopies. The yield of the product around 84 % after synthesis carried out at  $30^\circ\text{C}$  for 1 h has been found. The resulting product can be used as a model of grafting fragment of amino-functionalized nanofillers of different nature to polycyanurate network during synthesis of nanocomposites including sol-gel technique.

**Keywords:** dicyanate ester of bisphenol E, aniline, FTIR-spectroscopy,  $^1\text{H}$  NMR-spectroscopy, diylbis(4,1-phenylene)bis(phenylcarbamidate)ethane.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Chemistry and technology of cyanate ester resins* / Ed. I. Hamerton. - Glasgow: Chapman & Hall, 1994.
2. *Nair C.P.R., Mathew D., Ninan K.N.* // *Adv. Polym. Sci.* -2000. -155. -P. 1—99.
3. *Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E.* *Polymer nanocomposites: variety of structural forms and applications.* -New York: Nova Science Publ., 2008.
4. *Chang J.Y., Hong J.L.* // *Polymer.* -2001. -42, № 4. -P. 1525—1532.
5. *Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W. et al.* // *Prog. Polym. Sci.* -2010. -35, № 7. -P. 837—867.
6. *Pan Y., Xu Y., An L. et al.* // *Macromolecules.* -2008. -41, № 23. -P. 9245—9258.
7. *Cho H., Liang K., Chatterjee S., Pittman C.U. Jr.* // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* -2006. -15, № 4. -P. 541—553.
8. *Kowalczyk K., Szychaj T.* // *Surf. Coat. Tech.* -2009. -204. -P. 635—641.
9. *Zhang H.L., Yu J.Y., Xue L.H., Li Z.C.* // *J. Microsc.* -2011. -244, № 1. -P. 85—91.
10. *Huskic M., Brnardic I., Zigon M., Ivankovic M.* // *J. Non-Cryst. Solids.* -2008. -354, № 28. -P. 3326—3331.
11. *Lagashetty A., Venkataraman A.* // *Resonance.* -2005. -7. -P. 49—60.
12. *Singla P., Mehta R., Upadhyay S.* // *Green Sustainable Chem.* -2012. -2. -P. 21—25.
13. *Nour M.A.* // *Polymery.* -2002. -47. -P. 326—331.
14. *Lin Y., Song M., Stone C.A., Shaw S.J.* // *Thermochim. Acta.* -2013. -552. -P. 77—86.
15. *Kissounko D.A., Deitzel J.M., Doherty S.P. et al.* // *Eur. Polym. J.* -2008. -44, № 9. -P. 2807—2819.
16. *Wooster T.J., Abrol S., MacFarlane D.R.* // *Polymer.* -2004. -45, № 23. -P. 7845—7852.
17. *John B., Nair C.P.R., Ninan K.N.* // *Mater. Sci. Eng., A.* -2010. -527, № 21—22. -P. 5435—5443.
18. *Wooster T.J., Abrol S., MacFarlane D.R.* // *Polymer.* -2005. -46, № 19. -P. 8011—8017.
19. *Mondragon C., Solar L., Nohales A. et al.* // *Ibid.* -2006. -47, № 10. -P. 3401—3409.
20. *Bergaya F., Lagaly G.* // *Appl. Clay Sci.* -2001. -19. -P. 1—3.

21. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б. // Пласт. массы. -2004. -**12**. -С. 45—50.
22. Ray S.S., Okamoto M. // Prog. Polym. Sci. -2003. -**28**. -P. 1539—1641.
23. Ganguli S., Dean D., Jordan K. et al. // Polymer. -2003. -**44**, № 4. -P. 1315—1319.
24. Kim D.S., Lee K.M. // J. Appl. Sci. -2003. -**90**, № 10. -P. 2629—2633.
25. Zhang Z., Liang G., Wang X. et al. // High Perform. Polym. -2013. -**25**. -P. 427—435.
26. Grigat E., Putter R. // Chem. Ber. -1964. -**97**, № 11. -P. 3027—3035.
27. Bauer J., Bauer M. // Macromol. Chem. Phys. -2001. -**202**. -P. 2213—2220.
28. Jothibas S., Ashok Kumar A., Alagar M. // High Perform. Polym. -2011. -**23**. -P. 11—21.
29. Devaraju S., Vengatesan M.R., Selvi M. et al. // RSC Adv. -2013. -**3**, № 31. -P. 12915—12921.
30. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
31. Еркин А.В., Рамиш С.М. // Хим. гетероцикл. соединений. -2014. -**8**. -С. 1196—1200.
32. Reich H.J. Chem 605 – Structure determination using NMR. 5.2 Chemical Shift. -2015. -Режим доступа: <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/>

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 18.06.2015

І.М.Бей, В.Д.Денисенко, Г.М.Нестеренко, О.В.Слісенко, В.Л.Будзінська

**ТЕПЛОФІЗИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ УРЕТАН-СИЛКАТНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З РІЗНИМ ВМІСТОМ НЕОРГАНІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ**

Синтезовано органо-неорганічні композити (ОНК) з ізоціанатного олігомеру (макродіізоціанату) та водного розчину силікату натрію. Досліджено вплив співвідношення органічної і неорганічної складових на термічні, теплофізичні та механічні властивості отриманих ОНК.

**Ключові слова:** органо-неорганічні композити, теплофізичні властивості.

**ВСТУП.** Одним з найбільш поширених типів сучасних полімерних матеріалів є полімерні органо-неорганічні композити (ОНК), які дозволяють у досить широких межах варіювати властивості вихідного синтетичного органічного полімеру (полімерної матриці) за рахунок комбінування з неорганічними наповнювачами різного типу. Особливу увагу привертають до себе ОНК, в яких як органічна (полімерна), так і неорганічна (в тому числі у полімерній формі) складові утворюються в процесі синтезу композиту з низькомолекулярних або олігомерних прекурсорів [1, 2]. Структура таких композитів, а отже і властивості, безпосередньо залежать від умов синтезу, що відкриває відносно прості шляхи для отримання матеріалів з бажаним комплексом властивостей.

Як неорганічний прекурсор для синтезу полімерних ОНК широко використовують кремній-вмісні сполуки. Перевагами водного розчину силікату натрію (рідкого скла) є дешевизна та відносно низька токсичність порівняно з силанами та силоксанами. Крім того, здатність силікатів лужних металів до конденсації при взаємодії з різними класами сполук, зокрема ізоціанатами [3–5], дає можливість синтезувати ОНК з одночасним формуванням органічної та неорганічної складових. Найбільш поширеними серед таких ОНК є так звані ЗР-смоли (від основних складових англійською: polyisocyanate–polyphosphate–polysilicate), а також їх похідні, які за своїми характеристиками наближаються до кераміки [6, 7]. Модифікація таких ОНК дозволяє в широких межах варіювати властивості цих матеріалів (в першу чергу механічні), що значно розширює гаузі їх застосування [8–11]. Водночас не менш

цікавими з точки зору практичного застосування є еластичні плівкотвірні ОНК на основі розчинних силікатів лужних металів, в яких органічну складову синтезовано з гнучколанцюгового уретанвмісного олігомеру — макродіізоціанату. В роботах [12–16] було розглянуто особливості синтезу та модифікації таких ОНК, а також досліджено їх структуру, сорбційні та механічні властивості. Метою представленої роботи є дослідження термічних, теплофізичних та механічних властивостей ОНК, синтезованих з макродіізоціанату і розчинного силікату натрію з різним співвідношенням органічної і неорганічної складових.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Для синтезу органічної складової ОНК — поліуретансечовини (ПУС) — використовували макродіізоціанат (МДІ), отриманий з 2,4-толуїлендіізоціанату (35/65) та лінійного олігооксипропіленгліколю ППГ-1052 у співвідношенні 2:1. Вміст ізоціанатних груп у МДІ складав 5 % мас. Як прекурсор неорганічного компонента ОНК застосовували водний розчин силікату натрію загального складу  $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$  з силікатним модулем (співвідношення  $m:n$ ) 3:1 та масовою часткою води 52 %.

Зразки ОНК отримували шляхом змішування компонентів до гомогенного стану з наступним формуванням у вигляді плівок у тефлоновій формі. Тверднення композицій проводили на повітрі в нормальних умовах. Вміст неорганічної складової у вихідній реакційній суміші становив 0, 10, 20, 30, 40 і 50 % мас. Слід зазначити, що в даній роботі для характеристики складу отверднених ОНК також використовували співвідношення компонентів у вихідній реакційній суміші. Отримані ОНК були досліджені за допо-

Т а б л и ц я 1

Параметри термоокислювальної деструкції ПУС та ОНК різного складу

| Вміст СН, % мас. |           | Стадія I   |            |         | Стадія II  |            |         | Стадія III |            |         | Стадія IV  |            |         | Коксовий залишок, % |       |
|------------------|-----------|------------|------------|---------|------------|------------|---------|------------|------------|---------|------------|------------|---------|---------------------|-------|
| Реакційна суміш  | Ком-позит | $\Delta T$ | $T_{\max}$ | $m, \%$ | $\Delta T$ | $T_{\max}$ | $m, \%$ | $\Delta T$ | $T_{\max}$ | $m, \%$ | $\Delta T$ | $T_{\max}$ | $m, \%$ | експ.               | теор. |
| 0                | 0         | —          | —          | —       | 240–380    | 320        | 90      | —          | —          | —       | 415–530    | 470        | 100     | 0                   | 0     |
| 10               | 5.2       | 50–140     | 85         | 1       | 210–385    | 265        | 78      | 370–425    | 400        | 83      | 435–515    | 470        | 92      | 8                   | 5     |
|                  |           |            |            |         |            | 305        |         |            |            |         |            |            |         |                     |       |
| 20               | 11.1      | 50–150     | 90         | 1       | 215–380    | 255        | 75      | 360–425    | 405        | 82      | 425–530    | 470        | 89      | 11                  | 10    |
|                  |           |            |            |         |            | 305        |         |            |            |         |            |            |         |                     |       |
| 30               | 17.6      | 50–130     | 75         | 2       | 210–370    | 255        | 73      | 350–480    | 405        | 84      | 440–580    | 470        | 86      | 14                  | 14    |
|                  |           |            |            |         |            | 305        |         |            | 435        |         |            | 545        |         |                     |       |
| 40               | 25.0      | 50–120     | 100        | 3       | 210–370    | 250        | 71      | 370–465    | 405        | 82      | 440–550    | 475        | 83      | 17                  | 20    |
|                  |           |            |            |         |            | 310        |         |            | 435        |         |            | 530        |         |                     |       |
| 50               | 33.3      | 50–125     | 60         | 5       | 180–375    | 215        | 65      | 320–480    | 380        | 73      | 480–585    | —          | 75      | 25                  | 24    |
|                  |           |            | 90         |         |            | 305        |         |            | 430        |         |            |            |         |                     |       |

П р и м і т к и. Стадії: I — втрати вільної води, II — деструкція уретанових і сечовинних груп, III — видалення структурованої води, IV — деструкція вуглецевого скелета; температура — в  $^{\circ}\text{C}$ .

могою методів теплофізичного аналізу.

Термічну стійкість індивідуальної ПУС та ОНК визначали за допомогою метода термогравіметричного аналізу (ТГА) на приладі Derivatograph-Q-1500D у середовищі повітря в інтервалі температур від 25 до 600  $^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю нагрівання 10  $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ .

Теплофізичні властивості зразків ОНК досліджували за допомогою методу диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) на приладі DSC Q2000 (TA Instruments) у діапазоні температур –85–200  $^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю нагрівання 20  $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ , для аналізу використовували другий скан.

Синтезовані ОНК також були досліджені за допомогою метода термомеханічного аналізу (ТМА) в режимі пенетрації на приладі ТМА Q 400 (TA Instruments) в діапазоні температур від –100 до 300  $^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю нагрівання 5  $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  при навантаженні 1 МПа.

Визначення міцності і відносного подовження при розриві зразків ПУС та ОНК проводили згідно з ГОСТ 18299 після старіння зразків протягом 14 діб за кімнатної температури на розривній машині Р-5 при швидкості 50 мм/хв.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Результати термогравіметричних досліджень синтезованих

ОНК підсумовані в табл. 1. При нагріванні ПУС спостерігається втрата маси в двох температурних інтервалах 240–380 і 415–530  $^{\circ}\text{C}$ , що відповідають основній стадії термоокислювальної деструкції (деструкція гетероатомних груп — уретанових і сечовинних) та руйнуванню вуглецевого скелета. Пік основної стадії втрати маси є несиметричним внаслідок злиття процесів деструкції двох типів груп — уретанових та сечовинних, максимальна швидкість втрати маси досягається при 320  $^{\circ}\text{C}$ , втрата маси на даній стадії становить близько 90 %. Деструкція вуглецевого скелета починається при зростанні температури вище 415  $^{\circ}\text{C}$ , максимальна швидкість процесу досягається при температурі 470  $^{\circ}\text{C}$ . При цьому, як і очікувалось, ПУС у процесі термоокислювальної деструкції згорає повністю, коксовий залишок дорівнює нулю.

Термограми синтезованих ОНК можна умовно поділити на чотири ділянки втрати маси, межі яких знаходяться в інтервалах температур (усереднено) 50–150, 180–385, 320–480, 415–585  $^{\circ}\text{C}$ . Перша з них відповідає втраті вільної води, при цьому втрати маси на цій стадії зростають від 1 до 5 % мас. зі збільшенням вмісту неорганічної складової ОНК. В області основної стадії

деструкції (180–385 °С) втрата маси уповільнюється, до того ж, відбувається розширення температурного інтервалу, порівняно з індивідуальною ПУС, у середньому на 20–30 °С, що можна пояснити впливом неорганічної складової, а саме витрачанням частини теплової енергії, що вводиться до системи, на видалення води з доменів кремнійкисневого каркасу. Крім того, на відміну від індивідуальної ПУС, на кривих ДТГ (не наводяться) досліджених ОНК спостерігається виділення деструкції уретанових груп в окрему стадію, спочатку у вигляді плеча, яке при зростанні вмісту силікату в ОНК

зсувається у бік нижчих температур і поступово відділяється у вигляді окремого піка. Так, для ОНК з вмістом МДІ у вихідній реакційній суміші 10 і 50 % мас. максимум швидкості деструкції уретанових груп зсувається у бік нижчих температур від 265 до 215 °С. При цьому температурний максимум, що відповідає процесу деструкції сечовинних груп, для всіх ОНК знижується, порівняно з ПУС, і становить близько 305 °С. Втрати маси ОНК на основній стадії деструкції закономірно зменшуються зі зменшенням вмісту органічної складової в композиті і складають близько 65 % мас. для ОНК з вмістом органічної складової у вихідній реакційній суміші 50 % мас.

Основна відмінність температурної залежності втрати маси ПУС і ОНК спостерігається в області високих температур. Як видно з представлених даних (табл. 1), вже для ОНК з мінімальним вмістом СН (10 % мас. у вихідній реакційній суміші) спостерігається поява додаткової стадії втрати маси з максимумом при 400 °С, положення якого зсувається у бік вищих температур при збільшенні вмісту неорганічного компонента. Поява додаткової високотемпературної стадії деструкції ОНК може бути пов'язана, скоріше за все, з видаленням води, яка залишається в структурі ОНК при її формуванні. Відомо, що при взаємодії СН з МДІ має місце низка паралельних конкуруючих реакцій [3], які сприяють конденсації СН, при цьому утворюю-

Т а б л и ц я 2

Характеристики основного релаксаційного переходу склування ПУС та ОНК з різним вмістом СН

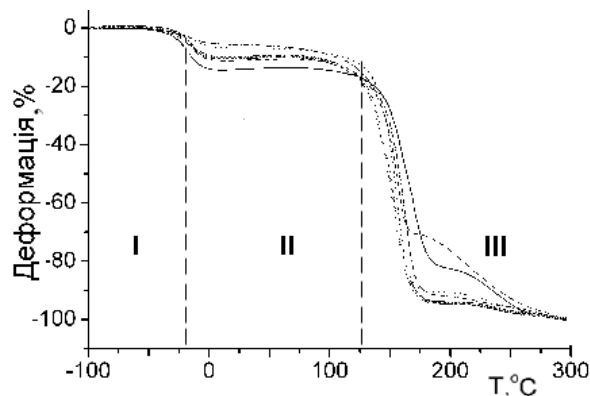
| Вміст СН, % мас. |           | Диференціальна сканувальна калориметрія |                 |                          | Термомеханічний аналіз           |                          |                     |
|------------------|-----------|-----------------------------------------|-----------------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------|
| Реакційна суміш  | Компонент | $T_{\text{с}}^{\text{ДСК}}$ , °С        | $\Delta T$ , °С | $\Delta C_p$ , Дж/(г·°С) | $T_{\text{с}}^{\text{ТМА}}$ , °С | $\varepsilon$ (25 °С), % | $T_{\text{п}}$ , °С |
| 0                | 0         | –28                                     | 18              | 0.4626                   | –34                              | 14                       | 143                 |
| 10               | 5.2       | –38                                     | 11              | 0.4279                   | –31                              | 11                       | 135                 |
| 20               | 11.1      | –35                                     | 11              | 0.3580                   | –29                              | 10                       | 128                 |
| 30               | 17.6      | –35                                     | 12              | 0.3415                   | –32                              | 7                        | 140                 |
| 40               | 25.0      | –35                                     | 12              | 0.3241                   | –37                              | 6                        | 141                 |
| 50               | 33.33     | –17                                     | 12              | 0.2829                   | —                                | —                        | —                   |

ться силікатні структури [17] сферичної або овоїдальної форми через агрегацію елементарних первинних силікатних часточок [18, 19]. При утворенні таких структур у присутності води її молекули втягуються в середину кремнійкисневої структури і утримуються там досить міцно за рахунок водневих зв'язків з групами SiOH. Як показано методами ІЧ-спектроскопії та диференційного термічного аналізу, така структурована вода видаляється за температури близько 400 °С [18]. Кількість її тісно пов'язана з умовами конденсації СН і характеристиками вихідного СН (силікатний та водневий модулі).

Для індивідуального конденсованого силікату натрію (отриманий шляхом сушки рідкого СН при кімнатній температурі) характерною є лише одна стадія втрати маси, що відповідає виділенню води і знаходиться в області температур 50–150 °С. Ці дані дозволили розрахувати теоретичні значення коксового залишку для досліджуваних ОНК, які наведені в табл. 1. Як видно з таблиці, експериментальні значення коксового залишку збігаються (в межах похибки) з теоретично розрахованими, що свідчить про відсутність деструктивних процесів неорганічної складової ОНК.

Теплофізичні властивості ПУС та ОНК досліджували за допомогою методу диференційної сканувальної калориметрії. За результатами аналізу були визначені характеристики основного релаксаційного переходу склування, які предста-

влені в табл. 2. З наведених даних випливає, що для всіх досліджених ОНК характерним є зсув температури склування ПУС від  $-28^{\circ}\text{C}$  у бік нижчих температур на  $7\text{--}10^{\circ}\text{C}$ , що також супроводжується звуженням температурного інтервалу релаксацийного переходу. Температура склування, а також ширина переходу практично не залежить від співвідношення компонентів в ОНК. Таку залежність температури склування від складу композиції можна пояснити посиленням сегрегації макроланцюгів ПУС у присутності неорганічної складової ОНК. При цьому жорсткі блоки ПУС концентруються навколо дисперсних включень конденсованого силікату з утворенням граничного прошарку між органічним та неорганічним компонентами [20], а в об'ємі полімерної матриці залишаються гнучкі фрагменти макроланцюгів ПУС (залишки олігопропіленгліколю), релаксація яких не залежить від вмісту неорганічного компонента. Зниження величини  $\Delta C_p$  зі зменшенням вмісту органічної складової в ОНК пов'язано зі зменшенням загальної частки гнучких полімерних ланцюгів, здатних до релаксації в об'ємі ОНК та збільшенні внеску неорганічної складової ОНК.



Термомеханічні криві ПУС та ОНК, синтезованих з різним співвідношенням МДІ:СН: (—) — 100:0, (---) — 90:10, (-o-o-) — 80:20, (.....) — 60:40, (-.-.-) — 50:50.

Температурні залежності деформації зразків ПУС та ОНК, отримані за допомогою метода ТМА, представлені на рисунку. Параметри температурних переходів підсумовані в табл. 2.

Одержані термомеханічні криві індивідуальної ПУС та ОНК є типовими для аморфних полімерів, на них можна виділити три ділянки, що відповідають різним станам досліджуваних

систем [21]. У склоподібному стані (область I) деформація зразків практично дорівнює нулю. При зростанні температури в системах поступово починає "розморожуватися" рухливість сегментів ПУС і деформація збільшується до рівня, що відповідає високоеластичному стану (область II). При цьому деформація зразка закономірно знижується при зменшенні вмісту органічної складової в ОНК. Як видно з табл. 2, температура склування, визначена за даними ТМА, не має чіткої залежності від вмісту неорганічної фази. При вмісті розчинного силікату натрію у вихідній реакційній суміші на рівні 10–40 % мас. спостерігається зростання температури склування на  $2\text{--}5^{\circ}\text{C}$ , порівняно з індивідуальною ПУС. При збільшенні вмісту неорганічного компонента до 50 % мас. температура склування знижується на  $3^{\circ}\text{C}$  порівняно з індивідуальною ПУС.

В області високоеластичності (рисунок, область II) деформація ОНК не залежить від температури і залишається практично незмінною до температур  $120\text{--}140^{\circ}\text{C}$  (залежно від складу композиту), що відображається на термомеханічних кривих всіх досліджених зразків появою так званого плато високоеластичності. Вище вказаного температурного інтервалу в системах розвиваються незворотні деформації, penetрація досягає граничного значення — 100 %, що є характерним для лінійних аморфних полімерів при переході до в'язкоплинного стану. Залежність температури плинності від вмісту неорганічного компонента є нелінійною. При низькому вмісті неорганічного компонента (10–20 % мас.)  $T_p$  є нижчою, порівняно з відповідним показником для ПУС. При збільшенні вмісту силікату в системі температура плинності зростає практично до рівня  $T_p$  ПУС. При аналізі отриманих даних ТМА слід пам'ятати, що в полімерній (органічній) складовій досліджуваних ОНК через побічні реакції можливе виникнення хімічних зв'язків між макроланцюгами, внаслідок чого системи втрачають здатність до плавлення у звичайних умовах (за відсутності механічного впливу). Отже, можна припустити, що деформація ОНК в області температур вище  $120\text{--}140^{\circ}\text{C}$  пов'язана з явищем так званої хімічної течії [21], внаслідок руйнування і рекомбінації хімічних зв'язків в матриці під дією навантаження. Слід зазначити, що для коректної інтерпретації результатів тер-

момеханічного аналізу наявних експериментальних даних недостатньо, тому явище плинності в таких системах потребує додаткового дослідження.

### Т а б л и ц я 3

**Значення показників міцності та відносного подовження при розтязі зразків для ОНК різного складу**

| Вміст СН, % мас. |          | Міцність,<br>МПа | Відносна<br>деформація, % |
|------------------|----------|------------------|---------------------------|
| Реакційна суміш  | Композит |                  |                           |
| 0                | 9.0      | 8.5              | 350                       |
| 10               | 5.2      | 7.4              | 400                       |
| 20               | 11.1     | 6.2              | 425                       |
| 30               | 17.6     | 6.4              | 545                       |
| 40               | 25.0     | 6.2              | 525                       |
| 50               | 33.3     | 4.2              | 425                       |

У табл. 3 представлено результати фізико-механічних випробувань зразків синтезованих ОНК. Аналіз отриманих даних показує, що міцність зразків при розтязі зменшується при збільшенні кількості СН, а відносне видовження при розтязі в зразках ОНК зростає і найбільші значення (близько 520–540 %) отримані для композитів з вмістом неорганічної складової 30 і 40 % мас.

Високі значення деформативності синтезованих ОНК можна пояснити сегрегацією макромолекул ПУС у присутності неорганічного компонента, як вже зазначалося вище, при аналізі даних ДСК. Внаслідок сегрегації об'єм полімерної матриці складається переважно з гнучколанцюгових фрагментів ПУС, що забезпечує високі значення подовження при розтязі таких систем. При цьому вплив дисперсної фази, яка складається з включень неорганічного компонента, вкритого оболонкою з жорстких блоків ПУС, на механічні властивості ОНК мінімальний через відсутність суцільності масово-фрактальних агрегатів армуючого неорганічного матеріалу [19].

Таким чином, результати термічних і теплофізичних досліджень органо-неорганічних композитів, синтезованих з макродізоціанату і розчинного силікату натрію, свідчать, що особливості формування структури таких систем мають

визначальний вплив на експлуатаційні характеристики отриманих матеріалів і забезпечують, зокрема, можливість отримання ОНК з високими показниками деформативності у порівнянні з індивідуальною полімерною складовою.

Автори висловлюють подяку Центру колективного користування науковими приладами (ЦККП) НАН України за допомогу в дослідженні органо-неорганічних композитів методами диференційної сканувальної калориметрії та термомеханічного аналізу.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезированы органо-неорганические композиты (ОНК) из изоцианатного олигомера (макродиизоцианата) и водного раствора силиката натрия. Изучено влияние соотношения органической и неорганической составляющих на термические, теплофизические и механические свойства полученных ОНК.

**Ключевые слова:** органо-неорганические композиты, теплофизические свойства.

**SUMMARY.** Organic-inorganic composites (OIC) based on soft-chain isocyanate oligomer and water-soluble sodium silicate were synthesized. Effect of the organic to inorganic components ratio on thermal and mechanical properties of the obtained OIC was investigated.

**Keywords:** organic-inorganic composites, thermal properties.

### ЛІТЕРАТУРА

1. *Hybrid materials. Synthesis, characterization, and applications* / Ed. G. Kicelbick. - Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.
2. Sugimoto H., Nakanishi E., Yamauchi K. et al. // *Polymer Bull.* -2004. -52. -P. 209–218.
3. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* -1995. -37, №7. -С. 1125–1129.
4. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // *Там же. Сер. А.* -1996. -38, № 5. -С. 786–791.
5. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б. // *Комп. полимер. материалы.* -1999. -21, № 1. - С. 3–12.
6. Ищенко С.С., Павлов В.И., Федорченко Е.И., Лебедев Е.В. // *Там же.* -2000. -22, № 1. -С. 3–8.
7. Erdelyi S., Karger-Kocsis J., Nagy G. // *J. Macromol. Sci., Pt B: Physics.* -2007. -46. -P. 21–31.
8. Czel G., Czigany T. // *Macromol. Symp.* -2006. -239. -P. 232–244.
9. Karger-Kocsis J., Erdelyi S., Nagy G. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2007. -103. -P. 853–859.

10. Бей І.М., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 5–6. -С. 57—61.
11. Будзінська В.Л., Лебедев Є.В. // Полімер. журн. -2013. -35, № 3. -С. 298—303.
12. Лебедев Є.В., Гомза Ю.П., Іщенко С.С. та ін. // Там же. -2006. -28, № 1. -С. 11—16.
13. Будзінська В.Л., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 3–4. -С. 62—66.
14. Будзінська В.Л., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. // Полімер. журн. -2009. -31, № 3. -С. 265—269.
15. Бей І.М., Іщенко С.С., Лебедев Є.В., Мамуня Є.П. // Там же. -2009. -31, № 4. -С. 367—371.
16. Іщенко С.С., Будзінська В.Л., Лебедев Є.В., Головань С.В. // Там же. -2011. -33, № 3. -С. 228—233.
17. Іщенко С.С., Будзинская В.Л., Лебедев Е.В., Денисенко В.Д. // Композиционные материалы в промышленности. Материалы 31-й ежегод. междунаро. конф., 6–10 июня 2011 г., Ялта, Крым. -2011. -С. 109—111.
18. Айлер Р. Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982. -Ч. 1.
19. Лебедев Є.В., Гомза Ю.П., Іщенко С.С. та ін. // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 3. -С. 89—94.
20. Придатко А.Б., Іщенко С.С., Лебедев Є.В. // Фізика конденсованих високомолекуляр. систем. -1998. -Вип. 4. -С. 31—33.
21. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. -М.: Наука, 1979.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшла 04.06.2015