

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 82
декабрь
2016

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Органічна хімія

- ГОРБАЧ Л.А., БРОВКО О.О., СЕРГЕСВА Л.М., ЛУЦИК О.Д., СЕРГЕСВА Т.А. Колориметрична тест-система на основі молекулярно імпринтованих полімерів для визначення бісфенолу А 79
- ГОРДИЄНКО В.П., МУСТЯЦА О.Н., КОВАЛЬОВА Г.М. Вплив спільного диспергування лінійного поліетилену і карбідів на структуру і зносостійкість термопластичних нанокompозитів 86
- ДАНИЛЮК І.Ю., ВАСЬКЕВИЧ Р.І., ВАСЬКЕВИЧ А.І., СУЙКОВ С.Ю., ЗАРОДЮК А.В., МЕЛЬНИК Д.О., ВОВК М.В. Циклосульфенілювання N-(3-метоксифеніл- та нафтил)амідів стирилоцтових кислот 94

Фізична хімія

- БУРЯК М.І., КОЧЕТОВА С.А., КОЗІН В.Ф., САВЧУК А.В. Електрохімічний синтез наноструктурованих осадів родію з карбамід-хлоридних розплавів 104
- МІЛОВАНОВА О.І., МАЛЬОВАНІЙ С.М., ПАНОВ Е.В., ГЛУЩАК Т.С. Імпеданс товстих плівок SnO₂ при адсорбції кисню 111
- ЖЕЛЕЗНИЙ Л.В. Особливості синтезу уреатних тиксотропних систем 117

- Показчик до тому 82 "Украинского химического журнала" за 2016 рік 123

Содержание

Органическая химия

- ГОРБАЧ Л.А., БРОВКО А.А., СЕРГЕЕВА Л.М., ЛУЦИК Е.Д., СЕРГЕЕВА Т.А. Колориметрическая тест-система на основе молекулярно импринтированных полимеров для определения бисфенола А 79
- ГОРДИЕНКО В.П., МУСТЯЦА О.Н., КОВАЛЕВА Г.Н. Влияние совместного диспергирования линейного полиэтилена и карбидов на структуру и износостойкость термопластичных нанокompозитов 86
- ДАНИЛЮК И.Ю., ВАСЬКЕВИЧ Р.И., ВАСЬКЕВИЧ А.И., СУЙКОВ С.Ю. ЗАРОДЮК А.В., МЕЛЬНИК Д.О., ВОВК М.В. Циклосульфенилирование N-(3-метоксифенил- и нафтил)амидов стирилуksусных кислот 94

Физическая химия

БУРЯК Н.И., КОЧЕТОВА С.А., КОЗИН В.Ф., САВЧУК А.В. Электрохимический синтез наноструктурированных осадков родия из карбамид-хлоридных расплавов	104
МИЛОВАНОВА О.И., МАЛЕВАНЫЙ С.М., ПАНОВ Э.В., ГЛУЩАК Т.С. Импеданс толстых пленок SnO ₂ при адсорбции кислорода	111
ЖЕЛЕЗНЫЙ Л.В. Особенности синтеза уреатных тиксотропных систем	117
Указатель к тому 82 "Украинского химического журнала" за 2016 год	123

Contents

Inorganic Chemistry

GORBACH L.A., BROVKO O.O., SERGEEVA L.M., LUTSYK O.D., SERGEYEVA T.A. Colorimetric test-system based on molecularly imprinted polymer for detect of bisphenol A	79
GORDIENKO V.P., MUSTYATSA O.N., KOVALEVA G.N. Influence of joint dispersion linear polyethylene and carbides on structure and wear thermoplastic nanocomposites	86
DANYLYUK I.Yu., VAS'KEVICH R.I., VAS'KEVICH A.I., SUJKOV S.Yu., ZARODYUK A.V., MEL'NYK D.O., VOVK M.V. Cyclosulfenylation of styrylacetic acid N-(3-methoxyphenyl- and naftyl)amides	94

Physical Chemistry

BURYAK M.I., KOCHETOVA S.A., KOZIN V.F., SAVCHUK A.V. Electrochemical synthesis of nano-structured rhodium deposits from carbamide-chloride melts	104
MILOVANOVA O.I., MALOVANYI S.M., PANOV E.V., GLUSHCHAK T.S. Impedance of SnO ₂ thick films at adsorption of oxygen	111
ZHELEZNYI L.V. Features of synthesis of urea thixotropic systems	117
Index of Volume 82 of "Ukrainian Journal of Chemistry" for 2016	123

УДК 544.725+544.722.21+577.21; 678:541.6:39

Л.А.Горбач^{1*}, О.О.Бровко¹, Л.М.Сергеева¹, О.Д.Луцик¹, Т.А.Сергеева²**КОЛОРИМЕТРИЧНА ТЕСТ-СИСТЕМА НА ОСНОВІ МОЛЕКУЛЯРНО ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ БІСФЕНОЛУ А****¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна² Інститут молекулярної біології і генетики НАН України,
вул. Заболотного, 150, Київ, 03680, Україна* e-mail: gorbachla@bigmir.net

Об'єднанням молекулярного імпринтингу та кольорових якісних реакцій розроблено колориметричну аналітичну тест-систему для визначення бісфенолу А (БФА) на основі молекулярно імпринтованих полімерів (МІП). Прийнято до уваги здатність МІП високоселективно поглинати БФА і надавати кольоровий відгук. Контроль кількості БФА, адсорбованого з водного розчину, визначено за інтенсивністю забарвлення полімерної плівки як результат якісної кольорової реакції з 4-аміноантипірином у присутності фериціаниду калію — $K_3[Fe(CN)_6]$ у лужному середовищі. Забарвлення полімерної плівки в залежності від концентрації БФА змінювалось від темно-малинового до злегка рожевого кольору і зберігалось протягом тривалого часу. Визначено концентраційний інтервал (4.4—0.0068) мМ, в якому застосування розробленої експрес-колориметричної тест-системи найбільш ефективне. Розроблена колориметрична тест-система діє як "лакмусовий папірець", що дозволяє швидко визначити БФА якісно і кількісно в реальному водному середовищі без використання дорогого устаткування.

Ключові слова: бісфенол А, молекулярно імпринтовані полімери, кольорові реакції, колориметрична тест-система.

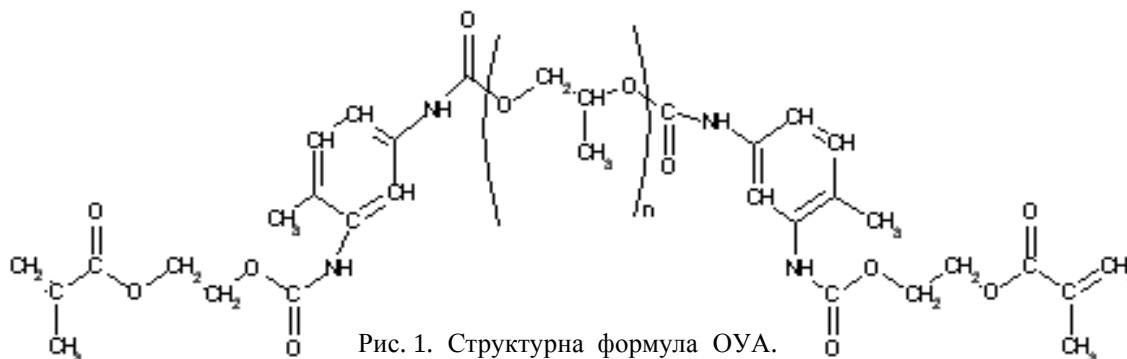
ВСТУП. Відомо, що сполуки фенолу є одними з найбільш токсичних забруднювачів довкілля. Так, потрапляння з води в організм людини 4,4'-дигідрокси-2,2-дифенілпропану або бісфенолу А (БФА), синтетичного аналогу естрогенів, легко порушує гормональний баланс, що призводить до зниження репродуктивної функції, раку грудей, ожиріння, діабету, порушення імунної системи [1, 2]. Зважаючи на токсичність та шкоду, що заподіює БФА живим організмам [2], важливим є контроль та швидке визначення його вмісту у воді. Тому сьогодні залишається актуальним питання розробки нових надійних, простих і зручних аналітичних методів, що дозволяють якісно виявляти та з високою точ-

ністю визначати концентрацію БФА у воді.

Відомо, що саме МІП здатні забезпечити високий рівень селективності та специфічності аналітичній тест-системі [3–9]. Тому було висунуто ідею отримання колориметричної тест-системи на основі поліуретан-поліметакрилатних МІП для визначення БФА, що працює як "лакмусовий папірець" та одночасно поєднує технологію молекулярного імпринтингу та аналітичну хімію кольорових якісних реакцій. Враховували, з одного боку, здатність МІП високоселективно адсорбувати сполуку-аналіт за рахунок створених активних рецепторних сайтів зв'язування, та, з іншого боку, стійкий кольоровий відгук як результат якісної реакції на селективну взаємодію вже зв'я-

** Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України.

© Л.А.Горбач, О.О.Бровко, Л.М.Сергеева, О.Д.Луцик, Т.А.Сергеева, 2016



заного аналіту з відповідним реагентом [10–15].

Отже, метою роботи був синтез МПІ з активними рецепторними сайтами, специфічними до БФА, створення на їхній основі аналітичних колориметричних тест-систем, що працюють як “лакмусовий папірець”, впродовж тривалого часу зберігають стійке забарвлення та надають змогу кількісно визначати наявність токсинів в реальних умовах.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Раніше було показано [16, 17], що використання при синтезі МПІ принципу ВПС (взаємопроникних полімерних сіток) дозволяє віднайти оптимальний баланс між ефективною густиною зшивання сітки, тобто жорсткістю структурного каркасу (що є передумовою формування стабільних сайтів і високого рівня специфічності), та певним рівнем її еластичності, що забезпечує високі механічні та експлуатаційні характеристики.

Для синтезу МПІ були відібрані акрилатні та уретанакрилатні олігомери. Майже всім вимогам, які висуваються до вихідних акрилатних сполук для синтезу МПІ, відповідає три(етилєнєгліколь)-диметакрилат (ТЕГДМА). Це відносно дешевий і доступний продукт, який при ініціюванні УФ-опроміненням у присутності відповідного ініціатора легко полімеризується за радикальним механізмом і забезпечує отримання густозшитих сітчастих полімерних матеріалів зі стабільними в часі фізико-механічними властивостями. Як компонент акрилатних сіток на основі ТЕГДМА, що знижує крихкість густосітчастих полімерів та сприяє підвищенню гнучкості, використовували олігоуретанакрилат (ММ 2610) (ОУА), структурна формула якого наведена на рис. 1.

Синтезували олігоуретанакрилат (ОУА) на основі поліоксипропіленєгліколю (ММ 2000), 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ) (суміш ізомерів 2,4:2,6 = 80:20) і монометакрилового естеру етиленєгліколю (МЄГ) при мольному співвідношенні компонентів 1:2:2 відповідно. Синтез проводили двостадійним методом з одержанням на першій стадії ізоціанатного форполімеру при температурі 70 °С без каталізатора. На другій стадії додавали акрилат з каталізатором (дибутилділаурат олова).

Відомо, що при створенні МПІ, селективних щодо низькомолекулярних речовин-аналітів, важливу роль відіграють функціональні мономери (ФМ), які є сполучною ланкою між полімерною сіткою і молекулою-матрицею та забезпечують формування у структурі сітки відповідного сайту, що визначає селективність та чутливість системи. З потенційних ФМ, що здатні утворювати комплекси з БФА за рахунок нековалентних взаємодій, було відібрано чотири мономери, що мають найвищі енергії зв'язування з матрицею [6, 11]: метакрилову (МАК), ітаконову (ІК), 2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонову (АМПСК) кислоти та акриламід (АМ) (рис. 2) (Sigma-Aldrich, 99 %), їх в подальшому позначали як ФМ_{МАК}, ФМ_{ІК},

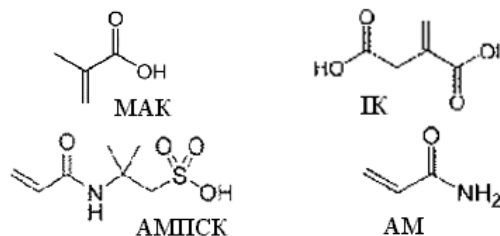


Рис. 2. Структурні формули ФМ, які використовували при синтезі МПІ мембран.

ФМ_{АМПСК} та ФМ_{АМ} відповідно. Із застосуванням відібраних ФМ було синтезовано чотири серії МІП, у кожній структурі яких формували активні рецепторні сайти, що здатні до селективного розпізнавання БФА. МІП та контрольні мембрани, що не містили молекул-аналітів, синтезували, як в роботах [10, 11].

При тестуванні отриманих МІП та контрольних мембран визначали їх здатність високоселективно абсорбувати сполуку-аналіт та після проведення якісної кольорової реакції під дією відповідного реагенту утворювати стійкі забарвлені комплекси, тобто надавати кольоровий відгук.

Вибір агентів забарвлення базувався на їх здатності утворювати з БФА яскраво забарвлені, стійкі впродовж часу кольорові комплекси. При визначенні рівня активності сполук-барвників при виявленні БФА у водних розчинах враховували його структурні особливості і функціональність та паралельно проводили кольорові реакції з трьома різними агентами забарвлення: з хлоридом заліза — FeCl_3 , фосфорномолібденовою кислотою та 4-аміно-2,3-диметил-1-фенілпіразол-5-оном (4-аміноантипірином) у присутності фериціаніду калію — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у лужному середовищі. Експериментально було встановлено, що найбільш стійке забарвлення тест-системи набувають при взаємодії БФА з 4-аміноантипірином за рахунок формування хінон-імідних комплексів [18]. Утворені комплекси стійкі впродовж тривалого часу та мають яскраве забарвлення малинового кольору різної інтенсивності в залежності від концентрації БФА у розчині.

На другому етапі тестування МІП та контрольних мембран проводили вибір ФМ, за допомогою якого колориметрична тест-система надає найсильніший кольоровий відгук. Для цього експериментально визначали сорбційні якості МІП кожної з чотирьох серій та відповідно контрольних мембран, їх здатність утворювати стійкі та максимально забарвлені хінон-імідні комплекси, що впливають на ступінь забарвлення. Для визначення найкращих сорбційних можливостей, що підтверджувались отриманим стійким кольоровим відгуком у результаті дії якісної реакції, зразки кожної

з чотирьох серій МІП з ФМ_{МАК}, ФМ_{ІК}, ФМ_{АМ}, ФМ_{АМПСК} та контрольних мембран розміром (10×10) мм поміщали в окремий бюкс, додавали 2000 мкл розчину БФА з концентрацією 500 мкМ і залишали на 3 год. Після чого зразки з бюксу виймали, видаляли фільтрувальним папером залишки розчину та на кожен з них наносили по 20 мкл розчину для фарбування (суміш 2 %-го водного розчину 4-аміноантипірину та 10 %-го водного розчину аміаку у співвідношенні 3:10) та 10 мкл розчину для проявлення забарвлення (2 %-й водний розчин фериціаніду калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). За допомогою цифрового фотоапарату робили фотографії забарвлених зразків. Отримане цифрове зображення імпортували у програму для аналізу зображень BioRad “QuantityOne” (BioRad Laboratories, Inc., США) та визначали інтенсивність забарвлення зразків (рис. 3) у відносних одиницях (відн.од.).

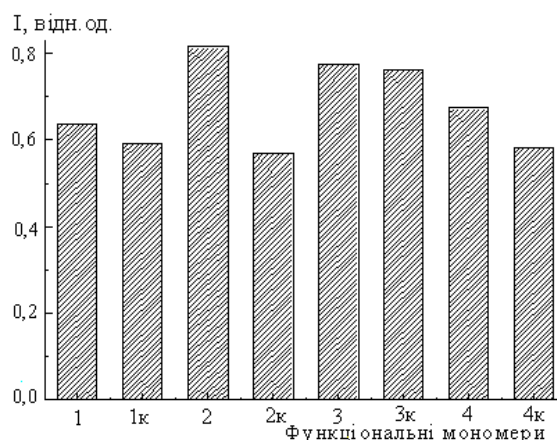


Рис. 3. Залежність інтенсивності забарвлення МІП та контрольних зразків від застосованого в синтезі ФМ, де МІП: 1 — ФМ_{МАК}; 2 — ФМ_{ІК}; 3 — ФМ_{АМ}; 4 — ФМ_{АМПСК}; контрольні: 1к — ФМ_{МАК}; 2к — ФМ_{ІК}; 3к — ФМ_{АМ}; 4к — ФМ_{АМПСК}

Відповідно, найкращий ФМ повинен забезпечувати максимальне зв'язування БФА з активними рецепторними сайтами МІП при мінімальних рівнях зв'язування на контрольних зразках. Тобто, найкращий ФМ за рахунок максимального ефекту імпринтингу повинен сорбувати найбільшу кількість БФА та надавати найбільш інтенсивний кольоровий відгук. Визначено, що інтенсивність забарвлення

МПП із застосуванням $\text{ФМ}_{\text{ІК}}$ порівняно з $\text{ФМ}_{\text{АМ}}$, $\text{ФМ}_{\text{МАК}}$ та $\text{ФМ}_{\text{АМПСК}}$ у 21,3, 4,4 та 2,2 разів відповідно вища. На основі отриманих даних по інтенсивності забарвлення розраховували відносний ефект імпринтингу за рівнянням:

$$\text{Ефект імпринтингу, \%} = 100 \cdot (I_{\text{МПП}} - I_{\text{КМ}}) / I_{\text{МПП}},$$

де $I_{\text{МПП}}$ — інтенсивність забарвлення МПП у відн.од.; $I_{\text{КМ}}$ — інтенсивність забарвлення контрольної мембрани у відн.од.

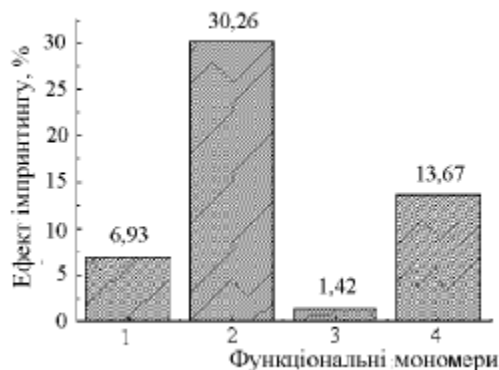


Рис. 4. Ефект імпринтингу, отриманий на синтезованих МПП системах при застосуванні різних ФМ, де МПП: 1 — $\text{ФМ}_{\text{МАК}}$; 2 — $\text{ФМ}_{\text{ІК}}$; 3 — $\text{ФМ}_{\text{АМ}}$; 4 — $\text{ФМ}_{\text{АМПСК}}$

Результати розрахунків (рис. 4) свідчать, що максимальна кількість БФА, на відміну від відповідних контрольних зразків, зв'язується саме МПП-мембранами при їх формуванні з $\text{ФМ}_{\text{ІК}}$. Тому в подальшому при виготовленні тест-систем застосовували тільки $\text{ФМ}_{\text{ІК}}$ і позначали її як МПП_{ІК}.

Для визначення БФА на практиці за допомогою створеної колориметричної тест-системи необхідно спочатку отримати шкалу відносного забарвлення, з якою в подальшому будуть порівнюватись забарвлені МПП_{ІК}. Для цього готували розчини БФА у воді різної концентрації 4,4, 2,2, 1,1, 0,55, 0,275, 0,138, 0,068 та 0,0068 мМ відповідно, заливали кожен в окремий бюкс, додавали МПП_{ІК} мембрани розміром (10×10) мм та витримували в розчинах 3 год. Після закінчення сорбції БФА та видалення залишків концентраційних розчинів проводили якісну кольорову реакцію з 4-аміноантипірином у присутності фериціаниду калію

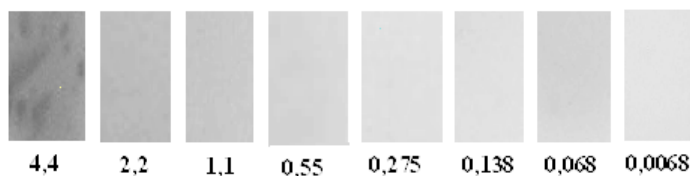


Рис. 5. Залежність ступеня забарвлення МПП_{ІК} від концентрації водних розчинів БФА (мМ).

— $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у лужному середовищі та визначали інтенсивність забарвлення зразків у відносних одиницях також за допомогою програми для аналізу зображень BioRad “QuantityOne” (Bio-Rad Laboratories, Inc., США). Отримані значення інтенсивностей розташовували у вигляді шкали забарвлення (рис. 5). Кольорова гама значень забарвлення МПП_{ІК} на шкалі в дійсності змінюється від темно-малинової до ледь рожевої, але наведені на рис. 6 зміни на ній представлені у сірих тонах. Забарвлення тест-системи стійке, не змінюється впродовж місяців. Згідно з цими даними будували градувальний графік колориметричної тест-системи (рис. 6). Як видно з рисунку, ця залежність задовільно (з коефіцієнтом кореляції 0,989) описується лінійною функцією, що свідчить про кореляцію між ступенем забарвлення МПП_{ІК} і концентрацією БФА в розчині. Наявність такої залежності надає змогу визначати на практиці концентраційний вміст БФА у природних водних середовищах.

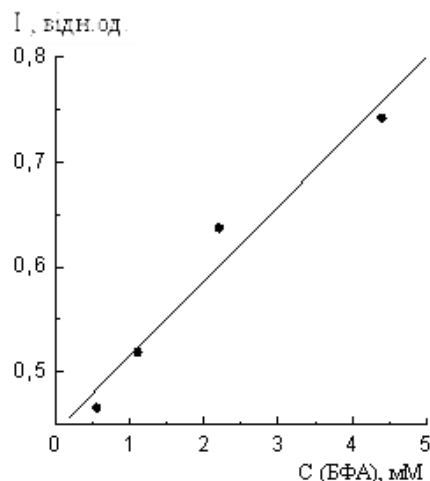


Рис. 6. Градувальний графік для визначення концентрації БФА у водних розчинах при застосуванні колориметричних тест-систем на основі МПП_{ІК}.

ВИСНОВКИ. На основі синтезованих МІП отримано колориметричну тест-систему, здатну розпізнавати сполуку-аналіт (БФА) та надавати стійкий кольоровий відгук як результат якісної реакції на селективну взаємодію вже зв'язаного аналіту. Показано, що зміна забарвлення тест-системи від темно-малинового до ледь рожевого залежить від кількості БФА у розчині. Визначено діапазон концентрацій (4.4—0.0068) мМ, в якому найбільш доцільне практичне використання колориметричної тест-системи при визначенні БФА у реальних водних середовищах без застосування дорогого обладнання.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕСТ-СИСТЕМА НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИСФЕНОЛА А

Л.А.Горбач^{1*}, А.А.Бровко¹, Л.М.Сергеева¹, Е.Д.Лущик¹, Т.А.Сергеева²

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

² Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, ул. Заболотного, 150, Київ, 03680, Україна

* e-mail: gorbachla@bigmir.net

Объединением методов молекулярного импринтинга и цветных реакций, на основе молекулярно импринтированных полимеров (МИП) разработана колориметрическая аналитическая тест-система для определения бисфенола А (БФА). Принята во внимание способность МИП высокоселективно сорбировать БФА и давать цветной отклик. Контроль количества БФА, адсорбированного из водных растворов, определяли по интенсивности окрашивания полимерной пленки как результат качественной цветной реакции с 4-аминопиринном в присутствии феррицианида калия $K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде. Показано, что интенсивность окрашивания полимерной пленки зависит от концентрации БФА и изменяется от темно-малинового до слегка розового. Окрашивание сохраняется длительное время. Определен концентрационный интервал (4.4—0.0068) мМ, в котором применение разработанной колориметрической тест-системы наиболее эффективно. Эта тест-система, работающая как “лакмусовая бумажка”, позволяет быстро, качественно и количественно оп-

ределить БФА в реальной водной среде, не используя дорогостоящего оборудования.

К л ю ч е в ы е с л о в а: бисфенол А, молекулярно импринтированные полимеры, цветные реакции, колориметрическая тест-система.

COLORIMETRIC TEST-SYSTEM BASED ON MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER FOR DETECT OF BISPHENOL A

L.A.Gorbach^{1*}, O.O.Brovko¹, L.M.Sergeeva¹, O.D.Lutsyk¹, T.A.Sergeyeva²

¹ Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shosse, 02160, Kyiv, Ukraine

² Institute of Molecular Biology and Genetics of National Academy of Sciences of Ukraine, 150 Zabolotnogo str., 03680, Kyiv, Ukraine

* e-mail: gorbachla@bigmir.net

By method of molecular imprinting and color reactions the molecularly imprinted-polymer (MIP) based colorimetric analytical test-system was developed in order to detect bisphenol A (BPA). A capability of MIP to high selectively absorb BPA and to give a color response was taken into account. A quantity of BPA adsorbed from aqueous solution was controlled by using color qualitative reaction between BPA and 4-aminoantipyrine in presence of potassium ferrocyanide $K_3[Fe(CN)_6]$ in alkaline medium. The coloring intensity of polymer film was shown to depend of BPA concentration and changed from dark crimson to slightly rose-colored. The coloring was kept for a long time. Concentration region (4.4—0.0068) мМ was fixed within which the application of developed colorimetric test-system was the most effective. Thus, the developed colorimetric test-system worked as a “litmus paper” and to allowed one to fast detect quantitatively and quantitatively BPA in the nature aquatic environment without expensive equipment.

K e y w o r d s: bisphenol A, molecularly imprinted polymers, color reactions, colorimetric test-system.

ЛІТЕРАТУРА

1. Paulose T., Speroni L., Sonnenschein C., Soto A. Estrogens in the wrong place at the wrong time: Fetal BPA exposure and mammary cancer // Reproductive Toxicology. -2015. -54. -P. 58–65.
2. Dekant W., Volkel W. Human exposure to bisphenol A by biomonitoring: Methods, results and assessment of environmental exposures // Toxicol. Appl. Pharmacology. -2008. -228. -P. 114–134.
3. Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked mate-

- rials with the aid of molecular templates – a way towards artificial antibodies // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* -1995. -**34**. -P. 1812–1840.
4. Gujian Guan, Bianhua Liu, Zhenyang Wang, Zhongping Zhang. Imprinting of Molecular Recognition Sites on Nanostructures and Its Applications in Chemosensors // *Sensors*. -2008. -**8**. -P. 8291–8320.
 5. Holthoff E.L., Bright F.V. Molecularly templated materials in chemical sensing // *Anal. Chim. Acta*. -2007. -**594**. -P. 147–161.
 6. Сергеева Т.А., Сергеева Л.М., Бровко О.О. Молекулярно-імпринтовані полімери для створення новітніх аналітичних методів. Молекулярно-імпринтовані полімерні мембрани // *Полімер. журн.* -2009. -**31**, № 3. -С. 199–206.
 7. Svenson J., Nicholls I.A. On the thermal and chemical stability of molecularly imprinted polymers // *Anal. Chim. Acta*. -2001. -**435**. -P. 19–24.
 8. Sergeyeva T.A., Brovko O.O., Piletska E.V. et al. Porous molecularly imprinted polymer membranes and polymeric particles // *Anal. Chim. Acta*. -2007. -**582**. -P. 311–319.
 9. Kohei Takeda, Takaomi Kobayashi. Bisphenol A imprinted polymer adsorbents with selective recognition and binding characteristics // *Science and Technology of Advanced Materials*. -2005. -**6**. -P. 165–171
 10. Горбач Л.А., Бровко О.О., Гончарова Л.А. та ін. Полімерні аналітичні тест-системи для визначення монофенолів у водних розчинах // *Полімер. журн.* -2010. -**32**, № 1. -С. 79–83.
 11. Sergeyeva T.A., Gorbach L.A., Slinchenko O.A. et al. Towards development of colorimetric test-systems for phenols detection based on computationally-designed molecularly imprinted polymer membranes // *Mater. Sci. Eng.* -2010. -**C30**. -P. 431–436.
 12. Пат. України на корисну модель, UA66153U. Метод одержання полімерних мембран для адсорбції фенольних сполук у водних розчинах / Т.А.Сергеева, О.О.Бровко, Л.А. Горбач та ін. -Опубл. 2011.
 13. Пат. України на корисну модель, UA68272. Метод одержання полімерних мембран для визначення фенольних сполук / О.О.Бровко, Л.А. Горбач, Л.А. Гончарова та ін. -Опубл. 2012.
 14. Горбач Л.А., Бровко О.О., Луцук О.Д. та ін. // Тез. матеріалів VI науково-техн. конф. "Advance In petroleum and gas industry and petrochemistry", L'viv. -2012. -С. 218.
 15. Sergeyeva T.A., Chelyadina D.S., Gorbach L.A. et al. Colorimetric biomimetic sensor systems based on molecularly imprinted polymer membranes for highly-selective detection of phenol in environmental samples // *Biopolymers and Cell*. -2014. -**30**, № 3. -P. 209–216.
 16. Sperling L.H. Interpenetrating polymer networks and related materials. -New-York; London: Plenum Press, 1981.
 17. Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. -Киев: Наук. думка, 1979
 18. Губен-Вейль. Методы органической химии. -М.: Химия, 1967. -Т. 2.

REFERENCES

1. Paulose T., Speroni L., Sonnenschein C., Soto A. Estrogens in the wrong place at the wrong time: Fetal BPA exposure and mammary cancer. *Reproductive Toxicology*. 2015. **54**: 58.
2. Dekant W., Volkel W. Human exposure to bisphenol A by biomonitoring: Methods, results and assessment of environmental exposures. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2008. **228**: 114.
3. Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates – a way towards artificial antibodies. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. **34**: 1812.
4. Gujian Guan, Bianhua Liu, Zhenyang Wang, Zhongping Zhang. Imprinting of Molecular Recognition Sites on Nanostructures and Its Applications in Chemosensors. *Sensors*. 2008. **8**: 829.
5. Holthoff E.L., Bright F.V. Molecularly templated materials in chemical sensing. *Anal. Chim. Acta*. 2007. **594**: 147.
6. Sergeyeva T.A., Sergeeva L.M., Brovko O.O. Molecularly-imprinted polymers for the development of new analytical methods. Molecularly-imprinted polymer membranes. *Polym. J.* 2009. **31** (3): 199. [in Ukrainian]
7. Svenson J., Nicholls I.A. On the thermal and chemical stability of molecularly imprinted polymers. *Anal. Chim. Acta*. 2001. **435**: 19.
8. Sergeyeva T.A., Brovko O.O., Piletska E.V., Piletsky S.A., Goncharova L.A., Karabanova L.V., Sergeyeva L.M., El'skaya A.V. Porous molecularly imprinted polymer membranes and polymeric particles. *Anal. Chim. Acta*. 2007. **582**: 311.
9. Kohei Takeda, Takaomi Kobayashi. Bisphenol A imprinted polymer adsorbents with selective recognition and binding characteristics. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2005. **6**: 165.
10. Gorbach L.A., Brovko O.O., Goncharova L.A., Slinchenko O.A., Sergeeva L.M., Sergeyeva T.A. Polymeric analytical test-systems for detection of phenols in water solutions. *Polym. J.* 2010. **32** (1): 79. [in Ukrainian].
11. Sergeyeva T.A., Gorbach L.A., Slinchenko O.A., Goncharova L.A. Piletska O.V., Brovko O.O., Sergeeva L.M., El'skaya G.V. Towards development of colorimetric test-systems for phenols detection

- based on computationally-designed molecularly imprinted polymer membranes. *Mater. Sci. and Eng.* 2010. **C30**: 431.
12. Patent UA 66153U. Sergeyeva T.A., Brovko O.O., Gorbach L.A., Stepanenko L.V., Lutsyk O.D., Sergeeva L.M. El'skaya G.V. A method of producing the polymer membrane for adsorption phenolic compounds in aqueous solutions. 2011. [in Ukrainian].
 13. Patent UA68272U. Brovko O.O., Goncharova L.A., Gorbach L.A., Lutsyk O.D., Stepanenko L.V., Sergeeva L.M. El'skaya G.V. Sergeyeva T.A. A method of producing the polymeric membranes for the determination of phenol compounds. 2012. [in Ukrainian].
 14. Gorbach L.A., Brovko O.O., Lutsyk O.D., Goncharova L.A., Sergeeva L.M. Morphological studies of porous containing methacrylate composite materials. In: VI Scientific-technical Conference "Advance In petroleum and gas industry and petrochemistry". (L'viv, 2012, Ukraine) P. 218.
 15. Sergeyeva T.A., Chelyadina D.S., Gorbach L.A., Brovko O.O., Piletska E.V., Piletsky S.A., Sergeeva L.M., El'skaya A.V. Colorimetric biomimetic sensor systems based on molecularly imprinted polymer membranes for highly-selective detection of phenol in environmental samples. *Biopolymers and Cell.* 2014. **30** (3): 209.
 16. Sperling L.H. *Interpenetrating polymer networks and related materials*. (New-York, London: Plenum Press, 1981).
 17. Lypatov Yu.S., Sergeeva L.M. *Interpenetrating polymer networks*. (Kyiv: Naukova dumka, 1979).
 18. Houben-Weyl. *Methoden der organischen chemie*. Band II. (Verlag Georg Tieme, Stuttgart, 1953).

Надійшла 01.07.2016

УДК 678.742.046:541.14

В.П.Гордиенко¹, О.Н.Мустьяца^{2*}, Г.Н.Ковалева¹

**ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ
ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И КАРБИДОВ НА СТРУКТУРУ
И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ****

¹ *Институт природно-технических систем РАН, ул. Театральная, 8а, Сочи, 354000, Краснодарский край, Россия*

² *Национальный транспортный университет, ул. Суворова, 1, Киев, 01010, Украина*

* e-mail: oleg.mustyatsa@gmail.com

Исследованы структура, твердость и фрикционные свойства (истирание по стали) термопластичных нанокмпозитов на основе линейного полиэтилена и карбидов, полученных совместным диспергированием компонентов при вибропомоле. Установлена взаимосвязь между молекулярной и надмолекулярной структурой, твёрдостью и износостойкостью материалов. Показано, что получение термопластичных нанокмпозитов методом совместного диспергирования компонентов более эффективно для повышения физико-механических свойств материалов, чем путем непосредственного введения в расплав полимеров наноразмерных добавок неорганической природы.

Ключевые слова: линейный полиэтилен, карбиды, совместное диспергирование, структура, твердость, износостойкость.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время все большее внимание уделяется исследованиям композиционных полимерных материалов, основу которых составляют термопласты. К таким материалам в первую очередь относятся полимеры, содержащие дисперсные наполнители неорганической природы, в том числе наноразмерные добавки. Интерес к композиционным материалам на основе термопластов обусловлен главным образом легкостью их переработки в изделия всеми известными способами.

Наиболее распространенными термопластами являются полиолефины, большинство которых относится к типичным кристаллизующимся полимерам. Благодаря доступности сырьевой базы полиолефины занимают ведущее место в мировом производстве полимерных материалов. Полиолефины обладают рядом ценных свойств, таких, как низкое значение плотности, влагопоглощения и газопрони-

цаемости, высокие диэлектрические показатели и химическая стойкость, что позволяет использовать изделия из этих полимеров в электротехнической, радиотехнической и химической промышленности, медицине и ряде других областей. Однако как материалы конструкционного назначения полиолефины имеют ограниченное применение вследствие невысоких физико-механических характеристик (твердости, прочности, износостойкости и др.).

Эффективными способами модифицирования полиолефинов являются: введение наполнителей неорганической природы, в особенности наноразмерных добавок, и создание сетчатой (сшитой) структуры композиционных материалов. Введение наноразмерных добавок неорганической природы в термопластичные полимеры может быть осуществлено, в основном, методом прямого смешения добавок с расплавом полимера или механохими-

** Работа выполнена согласно договору о сотрудничестве Национального транспортного университета МОН Украины (Киев) и филиала Института природно-технических систем РАН (Сочи).

чески путем совместного диспергирования компонентов с последующей переработкой наполненного расплава.

Одним из наиболее перспективных аспектов механохимического воздействия на термопластичные материалы, содержащие добавки неорганической природы, следует считать модифицирование структуры и свойств полученных композиционных материалов. Наиболее эффективно такое модифицирование происходит при вальцевании и вибропомоле термопластичных систем [1].

В более ранних работах [2] было установлено, что при вибрационном измельчении ряда неорганических веществ в присутствии некоторых мономеров происходит их полимеризация. При этом осуществляется химическая прививка макромолекул на поверхности дисперсных частиц неорганических субстратов [2, 3]. Такое взаимодействие вероятно вследствие образования макрорадикалов при механической деструкции компонентов системы полимер—неорганическая добавка [4, 5]. В работе [6] показано, что при совместном диспергировании полиэтилена с сажей методом вибропомола возможна сополимеризация этих компонентов с образованием более эластичного продукта в сравнении с механической смесью полиэтилена и сажи.

Ранее нами было показано [7], что введение в расплав линейного полиэтилена наноразмерных карбидов кремния, титана и молибдена сопровождается изменением молекулярной и кристаллической структуры композиций, что нашло свое отражение в изменении термомеханических свойств, повышении твердости и теплостойкости термопластичных материалов.

В данной работе исследовано влияние совместного диспергирования линейного полиэтилена и дисперсных карбидов на структуру (на различных уровнях ее организации), твердость и фрикционные свойства полученных термопластичных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Объектом исследования служил порошкообразный полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) (средневязкостная молекулярная масса $9.5 \cdot 10^4$,

степень кристалличности 54 %). В качестве добавок использовали дисперсные карбиды кремния, титана и молибдена (размер частиц 3–10 мк, удельная поверхность $< 20 \text{ м}^2/\text{г}$). Для сравнения был также взят наноразмерный карбид кремния, наиболее эффективно влияющий на структуру и свойства линейного полиэтилена [7].

Совместное диспергирование ПЭВП и всех указанных карбидов производили с помощью лабораторной эксцентриковой вибромельницы [8] при комнатной температуре по методике, аналогичной изложенной в работах [2, 6]. Добавки карбидов в ПЭВП составляли 0.2–7.0 % (об).

Из композиций, полученных совместным диспергированием и гомогенизацией расплава полимера с добавками карбидов в пластографе Брабендера (40 мин при 453 К), методом горячего прессования (давление 35 МПа при температуре 443 К в течение 20 мин) изготавливали образцы для исследования структуры и свойств материалов. По аналогичному режиму обрабатывали полимер, не содержащий добавок карбидов. Содержание гель-фракции (сшитых макромолекул) и количества привитого полимера на частицах карбидов определяли путем экстракции несвязанных макромолекул ПЭВП и свободных частиц карбидов кипящим толуолом до постоянного веса остатка так же, как в работе [7]. Рентгенографическое исследование кристаллической структуры образцов ПЭВП (степень кристалличности и высота складки кристаллитов) осуществляли на дифрактометре ДРОН-3. Твердость материалов определяли по Бринеллю согласно ГОСТ 4870-91.

Фрикционные свойства образцов ПЭВП исследовали на машине для испытания материалов на трение и износ МИ-1М. Контртелом служил стальной диск (твердость по Роквеллу HRA=80). Определение износостойкости и коэффициента трения проводили при удельной нагрузке на образцы полиэтилена 12.4 МПа и скорости вращения стального диска 7 об/с. Фиксировали весовой износ после каждого километра пути трения. Характер износа образцов полиолефинов оценивали по виду истираемых поверхностей на металлографическом микроскопе МИМ-8М в косом освещении в направлении, перпендикулярном движению контртела.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Влияние добавок дисперсных карбидов на молекулярную структуру ПЭВП можно установить по количеству привитого полимера на частицах добавок и содержанию гель-фракции в композициях, не подвергавшихся и подвергавшихся совместному диспергированию компонентов, так же, как были определены эти параметры в работе [7] для систем ПЭВП—наноразмерные карбиды. Для композиций ПЭВП, содержащих исходные дисперсные карбиды (SiC-д, TiC-д, MoC-д), не подвергавшиеся совместному диспергированию с полимером, количество привитых макромолекул ПЭВП и содержание гель-фракции весьма незначительно — 2–5 %. В то же время после совместного диспергирования ПЭВП и исходных дисперсных карбидов Si, Ti и Mo наблюдается эффективная прививка макромолекул полимера к поверхности частиц карбидов и образование пространственной сетки, обуславливающей гель-фракцию в композиционных материалах (табл. 1).

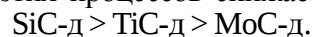
Таблица 1

Влияние концентрации добавок (φ) карбидов Si, Ti, Mo на количество привитого полимера (P) и содержание гель-фракции (G) в композициях после совместного диспергирования компонентов

Добавка	φ, %		
	1.0	3.0	7.0
<i>P, %</i>			
SiC-н	18	22	35
SiC-д	20	25	36
TiC-д	19	23	34
MoC-д	18	21	33
<i>G, %</i>			
SiC-н	14	18	28
SiC-д	16	21	31
TiC-д	14	18	30
MoC-д	12	17	28

После сжигания гель-фракции при температуре 873 К установлено, что количество привитого полимера растет с повышением концентрации наноразмерных карбидов, достигая 33–36 % в зависимости от их природы, при 7%-м содержании добавок. Подобная тенденция соблюдается для содержания гель-фрак-

ции ПЭВП в этих композициях, причем оно во всех случаях ниже, чем количество привитого полимера на частицах карбидов, а эффективность этих процессов снижается в ряду:



Максимальные значения привитого полимера и гель-фракции ($P = 36$, $G = 31$ %) наблюдаются для ПЭВП, содержащего 7 % дисперсного SiC-д. Такие значения привитого полимера и содержания гель-фракции не достигаются даже при введении в ПЭВП такого же количества наноразмерного карбида кремния.

Кроме этого, совместное диспергирование ПЭВП с наноразмерным карбидом кремния (SiC-н) также показывает более низкие значения P и G в интервале концентраций добавки 1.0–7.0 % в сравнении с этими параметрами композиций после совместного диспергирования систем: ПЭВП—дисперсный SiC-д. Такие изменения в молекулярной структуре композиций ПЭВП, содержащих карбиды, в процессе совместного диспергирования компонентов могут быть обусловлены образованием более мелких, вплоть до наноразмерных, частиц карбидов, обладающих свежесформированной поверхностью. По-видимому, при вибропомоле ПЭВП с карбидами выше температуры стеклования и ниже температуры плавления полимера происходит химическая прививка макромолекул на свежей поверхности частиц карбидов. Этот эффект может усиливаться в процессе дальнейшего термомеханического воздействия в расплаве ПЭВП с образованием пространственной сетки полимера, включающей химически привитые частицы карбидов [7].

В одной из ранних работ [9] было сделано предположение, что кристаллизация линейного ПЭВП может начаться с макромолекул, химически связанных с поверхностью твердых дисперсных частиц, в частности диоксида титана. В работах [7, 10, 11] это предположение было доказано при кристаллизации линейного ПЭВП с наноразмерными частицами карбидов, диоксидов кремния и титана, дисульфида молибдена. В данной работе результаты влияния совместного диспергирования полимера и карбидов на параметры кристаллической структуры ПЭВП приведены в табл. 2. Ви-

дно, что совместное диспергирование ПЭВП, содержащего SiC-н, мало влияет на параметры кристаллической структуры полимера. В обоих случаях для систем ПЭВП—SiC-н степень кристалличности и высота складки кристаллитов полимера повышают свои значения в области концентраций добавки карбида 0.5—1.0 % наиболее эффективно, а при увеличении содержания SiC-н до 7 % указанные параметры несколько снижаются, не доходя до значений исходного полимера. Практически SiC-н в диспергированном и не диспергированном с ПЭВП виде играет роль структурно-активного наполнителя [12]. Исходные дисперсные карбиды Si, Ti и Mo такими наполнителями не являются (табл. 2).

В то же время при кристаллизации полимера в присутствии добавок карбидов кремния, титана и молибдена, диспергированных с ПЭВП, происходит одновременное повышение степени кристалличности полимера и высоты складки его кристаллитов. Наиболее эффективное увеличение параметров кристаллической структуры ПЭВП наблюдается при содержании 1.0 % добавок карбидов в полимере. Повышение содержания карбидов несколько снижает эффективность воздействия этих частиц на кристаллическую структуру ПЭВП.

По эффективности воздействия на кристаллическую структуру полиэтилена диспергированные с полимером карбиды распределяются в такой последовательности: SiC-д > TiC-д > MoC-д, что коррелирует со степенью прививки макромолекул ПЭВП на поверхности частиц добавок и содержанием гель-фракции полимера (сравните табл. 1 и 2). Так, максимальное увеличение степени кристалличности (на 14 %) и высоты складки кристаллитов (на 4.5 нм) имеет место в образцах ПЭВП, содержащего 1.0 % диспергированного SiC-д. Повидимому, действие частиц карбидов в качестве инициаторов кристаллизации ПЭВП реализуется только в случае химической прививки макромолекул на поверхности частиц добавок. Инициаторы кристаллизации способствуют образованию более термодинамически равновесной и совершенной кристаллической структуры полимера. Следует также учесть, что

Т а б л и ц а 2

Влияние концентрации добавок (φ) карбидов Si, Ti, Mo на параметры кристаллической структуры ПЭВП без (числитель) и после (знаменатель) совместного диспергирования компонентов

Добавка	φ, %		
	1.0	3.0	7.0
	K, %		
SiC-н	64/66	63/65	61/62
SiC-д	56/68	54/66	52/64
TiC-д	56/67	54/65	52/63
MoC-д	54/65	53/63	52/60
	L ₀₀₂ , нм		
SiC-н	23.0/24.0	23.0/24.0	22.0/23.0
SiC-д	21.0/24.5	20.5/23.0	20.0/22.0
TiC-д	20.5/23.0	20.0/22.5	19.5/21.5
MoC-д	20.5/22.5	20.0/22.0	19.0/21.0

П р и м е ч а н и я: K — степень кристалличности (исходный ПЭВП — 54 %), L₀₀₂ — высота складки кристаллитов (исходный ПЭВП — 20.0 нм).

диспергированные частицы карбидов могут быть соизмеримы с высотой складки кристаллитов ПЭВП. Это в значительной мере должно влиять на кинетику и термодинамику кристаллизации полимера и его надмолекулярную структуру. Повышение в полимере содержания гель-фракции (сшитых макромолекул), локализующихся в аморфных областях ПЭВП, должно затруднять кристаллизацию термопластичного материала, что и наблюдается при увеличении концентрации карбидов в полимере (табл. 1, 2). Сравнивая данные табл. 2 и результаты табл. 3, приведенные в работе [7], можно видеть, что диспергированные с ПЭВП карбиды Si, Ti и Mo не уступают по эффективности модифицирования кристаллической структуры полимера в сравнении с наноразмерными частицами тех же карбидов.

Изменение молекулярной и кристаллической структуры ПЭВП, которые произошли при совместном диспергировании полимера с карбидами, нашли также своё отражение в изменении твердости термопластичных материалов (рис. 1). Твердость термопластичных материалов при содержании карбидов до 1.0 % рез-

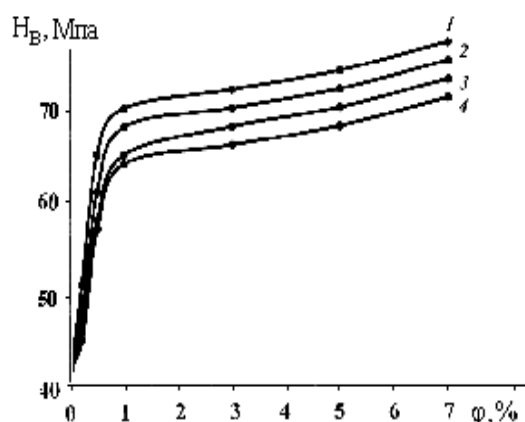


Рис. 1. Зависимость твердости материалов по Бригеллю (H_B) от содержания (ϕ) карбидов: SiC-н (1), SiC-д (2), TiC-д (3), MoC-д (4).

ко возрастает, в особенности для SiC — на 26–28 МПа, что обусловлено более высокими параметрами кристаллической структуры ПЭВП (табл. 2). Дальнейшее увеличение содержания карбидов в полимере до 7 % повышает значение твердости термопластичных материалов менее значительно — на 7–8 МПа, несмотря на некоторое понижение параметров кристаллической структуры ПЭВП (табл. 2). Такой эффект, вероятно всего, связан с тем, что при повышении содержания карбидов в полимере на увеличении твердости композиционных материалов сказывается наличие сшитых макромолекул, химически привитых на поверхности высокодисперсных частиц, которые концентрируются, в основном, в аморфных участках кристаллизующегося термопласта. Этот вклад в повышение твердости термопластичных материалов оказывается более значимым, чем некоторое снижение параметров кристаллической структуры ПЭВП, поскольку связан с армирующим влиянием аморфных областей кристаллизующихся полимеров [12].

Представляет интерес влияние твердости композиционных материалов на основе ПЭВП, содержащих карбиды, на их износостойкость. На существование такой связи между износостойкостью и твердостью для некоторых полимеров указывалось ранее [13, 14]. Исходя из значений твердости исследуемых образцов полиэтилена, была определена износостойкость материалов с добавками карбидов.

Видно (рис. 2), что износостойкость исследуемых материалов значительно повышается при введении в полимер карбидов. Это явление происходит как при малых, так и значительных концентрациях добавок неорганической природы. Причем, чем выше концентрация карбидов в полимере, тем их износ меньше. По-видимому, повышению износостойкости полиэтилена при введении малых концентраций (до 1.0 % об.) карбидов способствует исключительно увеличение степени кристалличности, высоты складки кристаллитов полимера и, как следствие, повышение их твердости. При содержании в полимере свыше 1.0 % об. карбидов, несмотря на некоторое уменьшение их степени кристалличности и совершенства кристаллитов, износостойкость материалов продолжает возрастать. Введение в полиэтилен 7.0 % об. карбидов приводит к минимальному износу материалов при истирании их по стали.

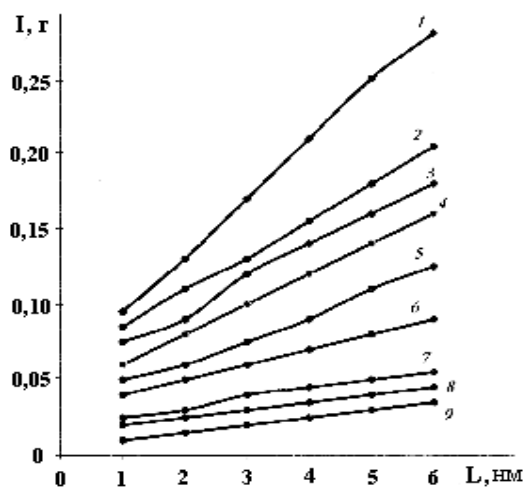


Рис. 2. Зависимость износостойкости ПЭВП от пути трения при содержании карбидов: исходный ПЭВП (1); MoC-д (2, 6); TiC-д (3, 7); SiC-д (4, 8); SiC-н (5, 9) 3 (2–5) и 7 % об. (6–9).

Характерно изменение износостойкости ПЭВП с добавками карбидов различной природы в зависимости от их концентрации. На рис. 3, а показан фиксированный весовой износ образцов ПЭВП после 6 км пути трения по стальному диску. Присутствие в полиэтилене высокой плотности карбидов сопровождается при истирании по стальному диску снижением износа материалов при содержании в

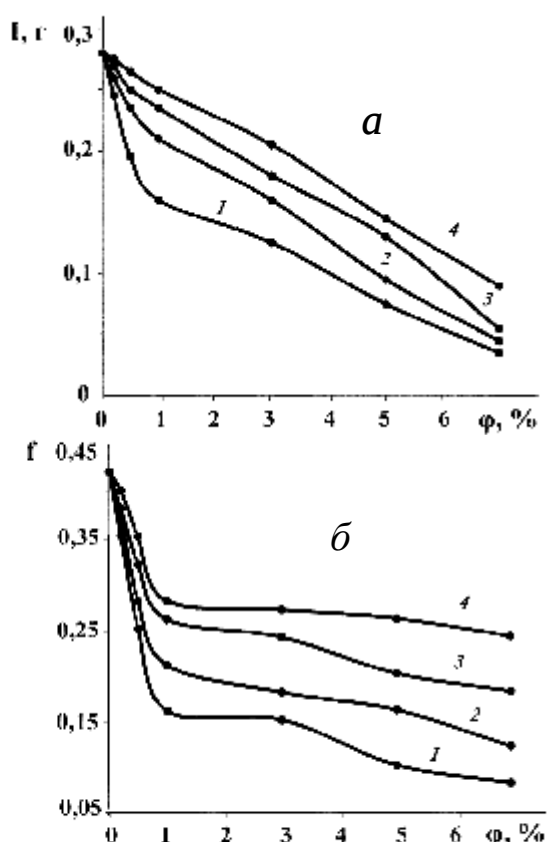


Рис. 3. Зависимость износа (I) (а) и коэффициента трения скольжения (f) (б) ПЭВП от содержания (ϕ) добавок: SiC-н (1); SiC-д (2); TiC-д (3); MoC-д (4).

них указанных добавок всего 0.2–1.0 % об. (более значимо для SiC); концентрации более высокие уже в меньшей мере влияют на износ композиционных термопластичных материалов. Коэффициент трения этих материалов имеет такую же зависимость от содержания высокодисперсных добавок карбидов. Для перевода исходного ПЭВП в антифрикционные материалы (коэффициент трения по стали должен быть менее 0.3) достаточно присутствия в полимере до 1.0 % об. карбидов (рис. 3, б). Износостойкость композиционных материалов повышается, а коэффициент трения понижается в ряду добавок: MoC-д < TiC-д < SiC-д < SiC-н. При 6 км пути трения указанные параметры изменяются соответственно в 3–7 и 2–5 раз.

Известно [13, 14], что в зависимости от состава композиционных полимерных материалов изменяется характер износа этих материа-

лов, который в свою очередь зависит от соотношения таких более простых физико-механических характеристик, как коэффициент трения и твердость. Ранее было показано [14], что имеются два основных вида износа полимерных материалов: абразивный и усталостный. Абразивный износ осуществляется в результате микрорезания поверхности материала. При этом отделение частиц полимерного материала происходит за один или несколько актов деформирования поверхности. Усталостный износ происходит за счет многократного деформирования поверхности материала выступами контртела. При оценке характера износа по виду поверхности полимерного материала после истирания абразивный износ проявляется в виде полос, параллельных направлению скольжения. Усталостный износ определяется по эластичным изломам и полосам, перпендикулярным направлению движения. В данном случае для всех образцов полиэтилена, содержащих карбиды, характер износа был абразивный.

В качестве примера на рис. 4 показаны оптико-микроскопические фотографии поверхности образцов исходного ПЭВП и содержащего 3 % об. SiC-д после 6 км пути трения по стальному диску. Для всех исследованных об-

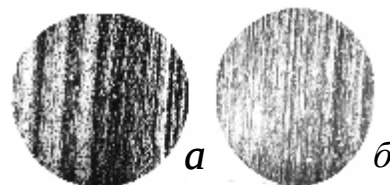


Рис. 4. Поверхность образцов исходного ПЭВП (а) и содержащего 3 % об. SiC-д (б) после истирания по стали ($\times 200$, движение по вертикали).

разцов ПЭВП, содержащих карбиды, характер износа был аналогичный, что, по-видимому, обусловлено резким повышением твердости материалов при содержании в ПЭВП до 1 % об. добавок карбидов и сохранением этой характеристики с некоторым увеличением в диапазоне концентраций 1–7 % об. (рис. 1).

ВЫВОДЫ. Влияние добавок карбидов на износ ПЭВП хорошо согласуется с изменениями в структуре полимера, твердостью и коэффициентом трения материалов. Высокодиспе-

рские частицы карбидов оказывают заметное влияние на изменение молекулярной и надмолекулярной структуры линейного ПЭВП. Особенно следует отметить возможность химического взаимодействия на границе раздела ПЭВП—карбиды при введении добавок в полимер вследствие механохимических процессов [1]. Такое взаимодействие было замечено ранее [6,7,9—11] для линейного ПЭВП, содержащего дисперсные добавки сажи, диоксидов титана, кремния, дисульфида молибдена. Механизм влияния химического взаимодействия ПЭВП с карбидами на фрикционные свойства композиционных материалов объясняется следующим образом. Прививка макромолекул на твердой поверхности карбидов сопровождается благоприятными условиями кристаллизации ПЭВП, что приводит к повышению твердости термопластичных материалов и в итоге к положительному изменению его износостойкости и коэффициента трения. Практически минимальный износ и коэффициент трения полимерных материалов соответствуют максимальному повышению их твердости.

Учитывая важность прочной связи на границе раздела полимер — неорганическая добавка при создании полимерных композиционных материалов, результаты данной работы следует использовать при разработке антифрикционных материалов на основе кристаллизующихся термопластов. Наиболее эффективным изменением структуры термопластичных материалов при совместном диспергировании компонентов является образование “монолитных композитов”, базирующихся на образовании своеобразных “минерально-органических сополимеров” [1]. Такие гибридные нанокompозиты имеют уникальные свойства.

ВПЛИВ СПІЛЬНОГО ДИСПЕРГУВАННЯ ЛІНІЙНОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ І КАРБІДІВ НА СТРУКТУРУ І ЗНОСОСТІЙКІСТЬ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ НАНОКОМПЗИТІВ

В.П.Гордієнко¹, О.Н.Мустьяца^{2*}, Г.М.Ковальова¹

¹ Інститут природно-технічних систем РАН, вул. Театральна, 8а, Сочі, 354000,

Краснодарський край, Росія

² Національний транспортний університет,

вул. Суворова, 1, Київ, 01010, Україна

* e-mail: oleg.mustyatsa@gmail.com

Досліджено структуру, твердість і фрикційні властивості (стирання по сталі) термопластичних нанокompозитів на основі лінійного поліетилену і карбідів, отриманих спільним диспергуванням компонентів при вібропомелі. Встановлено взаємозв'язок між молекулярною і надмолекулярною структурою, твердістю і зносостійкістю цих матеріалів. Показано, що отримання термопластичних нанокompозитів методом спільного диспергування компонентів є більш ефективним для підвищення фізико-механічних властивостей матеріалів, ніж безпосереднє введення в розплав полімерів нанорозмірних добавок неорганічної природи.

К л ю ч о в і с л о в а: лінійний поліетилен, карбід, спільне диспергування, структура, твердість, зносостійкість.

INFLUENCE OF JOINT DISPERSION LINEAR POLYETHYLENE AND CARBIDES ON STRUCTURE AND WEAR THERMOPLASTIC NANOCOMPOSITES

V.P.Gordienko¹, O.N.Mustyatsa^{2*}, G.N.Kovaleva¹

¹ Institut of Natural and Technical Systems of RAS, 8a Teatralnaya Str., Sochi, 354000, Krasnodarskiy Region, Russia

² National Transport University, 1 Suvorov Str., Kyiv, 01010, Ukraine

* e-mail: oleg.mustyatsa@gmail.com

A study of structure, hardness and friction properties (abrasion on steel) of thermoplastic nanocomposites based on linear polyethylene and carbides, obtained by dispersing the components in a joint vibropomole. The relationship between molecular and supramolecular structure, hardness and wear resistance of submissions received. It is shown that the preparation method of the thermoplastic nanocomposite dispersion joint components is more effective for enhancing the physical and mechanical properties of the material than by direct injection into the melt polymer nanoscale inorganic additives.

K e y w o r d s: linear polyethylene, carbides, joint dispersing, structure, hardness, wear resistance.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1978.
2. Платэ Н.А., Прокопенко В.В., Каргин В.А. Полимеризация некоторых мономеров при диспергировании

- ровании неорганических веществ // Высокомолекуляр. соединения. -1959. -№ 11. -С. 1713–1720.
3. Каргин В.А., Платэ Н.А. О химической прививке на кристаллических поверхностях // Там же. -1959. -№ 2. -С. 330–331.
 4. Бутягин П.Ю., Берлин А.А., Калмансон А.Э., Блюменфельд Л.А. Об образовании макрорадикалов при механической деструкции застеклованных полимеров // Там же. -1959. -№ 6. -С. 865–868.
 5. Милинчук В.К., Клинишпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. -М.: Химия, 1980.
 6. Каргин В.А., Платэ Н.А., Журавлева В.Г., Шибайев В.П. О структуре и свойствах продукта совместного диспергирования полиэтилена и сажи // Высокомолекуляр. соединения. -1961. -№ 4. -С. 650–654.
 7. Гордиенко В.П., Мустяца О.Н., Ковалева Г.Н. Механохимическое модифицирование структуры и физико-механических свойств полиэтилена, содержащего карбиды Si, Ti и Mo // Укр. хим. журн. -2016. -82, № 2. -С. 124–128.
 8. Аронов М.Н. Лабораторная эксцентриковая вибромельница // Приборы и техника эксперимента. -1959. -№ 1. -С. 153–154.
 9. Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А. О механизме взаимодействия структурообразователей с кристаллическими полимерами // Пластические массы. -1966. -№ 12. -С. 32–33.
 10. Гордиенко В.П., Мустяца О.Н., Сальников В.Г. Влияние дисперсности частиц неорганической добавки на структуру и свойства линейного полиэтилена // Там же. -2007. -№ 12. -С. 11–13.
 11. Гордиенко В.П. Позитивное модифицирование композиционных термопластичных материалов под воздействием агрессивных факторов – новое научное направление в полимерном материаловедении // Энциклопедия инженера-химика. -2010. -№ 11. -С. 6–12.
 12. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. -Киев: Наук. думка, 1980.
 13. Ратнер С.Б., Фарберова И.И., Радюкевич О.В., Лурье Е.Г. Связь износа с другими механическими свойствами пластмасс // Пластические массы. -1963. -№ 7. -С. 38–42.
 14. Фарберова И.И., Ратнер С.Б. Влияние наполнения и пластификации на износостойкость пластмасс // Там же. -1967. -№ 4. -С. 68–71.

REFERENCES

1. Baramboym N.K. *Mechanochemistry macromolecular compounds*. (Moscow: Chemistry, 1978). [in Russian].
2. Plate N.A., Prokopenko V.V., Kargin V.A. The polymerization of some monomers by dispersing inorganic substances. *Macromolecular compounds*. 1959. (11): 1713.
3. Kargin V.A., Plate N.A. About chemical grafting on crystal surfaces. *Macromolecular compounds*. 1959. (2): 330.
4. Butyagin P.Y., Berlin A.A., Kalmanson A.E., Blumenfeld L.A. On education at macro-mechanical degradation of polymers vitrified. *Macromolecular compounds*. 1959. (6): 865.
5. Milinchuk V.K., Klinshpont E.R., Pshezhetsky S.Y. *Macroradicals*. (Moscow: Chemistry, 1980). [in Russian].
6. Kargin V.A., Plate N.A., Zhuravlev V.G., Shibayev V.P. The structure and properties of the product of the joint dispersion of polyethylene and carbon black. *Macromolecular compounds*. 1961. (4): 650.
7. Gordienko V.P., Mustyatsa O.N., Kovaleva G.N. Mechanochemical modification of the structure and physico-mechanical properties of polyethylene containing carbides of Si, Ti, and Mo. *Ukrainian Chemical Journal*. 2016. 82 (2): 124.
8. Aronov M.N. Laboratory Vibrating eccentric. *Instruments and Experimental Techniques*. 1959. (1): 153.
9. Akutin M.S., Ozerov G.M., Kargin V.A. On the mechanism of interaction with builders crystalline polymers. *Plastics*. 1966. (12): 32.
10. Gordienko V.P., Mustyatsa O.N., Salnikov V.G. Effect of particle dispersion of inorganic additives on the structure and properties of LLDPE. *Plastics*. 2007. (12): 11.
11. Gordienko V.P. Positive inoculation composite thermoplastic materials under the influence of aggressive factors – a new scientific direction in polymer materials science. *Encyclopedia of Chemical Engineering*. 2010. (11): 6.
12. Solomko V.P. *Stuffed crystallizing polymers*. (Kyiv: Naukova Dumka, 1980). [in Russian].
13. Ratner S.B., Farberova I.I., Radyukevich O.V., Lurie E.G. Communication with other wear mechanical properties of plastics. *Plastics*. 1963. (7): 38.
14. Farberova I.I., Ratner S.B. Effect of filling and the durability plasticizing plastics. *Plastics*. 1967. (4): 68.

Поступила 14.10.2016

УДК 547.398.1 + 547.569.4 + 547.824

І.Ю.Данилюк^{1*}, Р.І.Васькевич¹, А.І.Васькевич², С.Ю.Суйков¹,
А.В.Зародюк², Д.О.Мельник³, М.В.Вовк¹

ЦИКЛОСУЛЬФЕНІЛЮВАННЯ N-(3-МЕТОКСИФЕНІЛ- ТА НАФТИЛ)АМІДІВ СТИРИЛОЦТОВИХ КИСЛОТ

¹Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна

²Національний технічний університет України КІП ім. Ігоря Сікорського,
просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

³Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2,
Івано-Франківськ, 76018, Україна

* e-mail: ivanna.danylyuk@yandex.ua

3-Метоксифеніл- та 1- або 2-нафтиламіди стирилоцтових кислот реагують із феніл- або пара-толілсульфенілхлоридами за схемою циклосульфенілювання N-арильного замісника із утворенням похідних відповідно 4-арилсульфаніл-2Н-бензазепін-2-онів та 2Н-нафто[1,2-*b*]- або 2Н-нафто[2,1-*b*]азепін-2-онів. Реакцією вказаних субстратів із 4-нітросульфенілхлоридом отримано продукти лактонної структури — 4-(4-нітрофеніл)сульфаніл-5-арилдигідрофуран-2(3Н)-они.

Ключові слова: аніліди стирилоцтових кислот, арилсульфенілхлориди, циклосульфенілювання, бензазепіни, нафтоазепіни.

ВСТУП. Аміди алкенільвмісних алканкарбонових кислот є ефективними поліцентровими реагентами в реакціях електрофільної внутрішньо-молекулярної циклізації (ЕВЦ) і мають широку сферу препаративного застосування для конструювання різноманітних лактамних та лактонних сполук [1, 2]. Важливу роль в ряду такого типу реагентів відіграють аміди стирилоцтових кислот, які були вдало використані для отримання 4-функціонально заміщених азетидинонів [3], піролідинонів [4, 5] та імінодигідрофуранів [6]. Нещодавно при дослідженні циклізації анілідів стирилоцтових кислот під дією поліфосфорної кислоти та арилсульфенілхлоридів нами був виявлений новий напрям реакції ЕВЦ, який реалізовувався за рахунок N-арильного замісника і приводив до утворення структур азепінового типу [7, 8]. Було показано, що для формування бензазепінового ядра необхідною є наявність електронодонорних замісників у мета-положенні N-ариламідного фрагмента та акцепторних замісників у стириольній частині молекули. Введення в фенільне кільце останньої електрон-

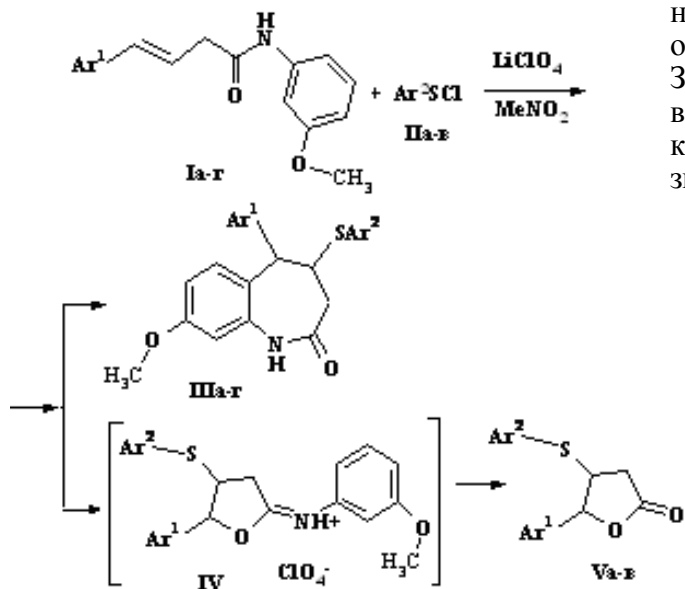
донорних замісників (Me, *i*-Pr, *t*-Bu) привело до переважного утворення лактамів. Натомість, в разі незаміщених субстратів або при використанні в ролі циклізуючого реагенту пара-нітрофеніл-сульфенілхлориду відбувається замикання циклу на атом кисню амідної групи, що дає відповідні лактони.

Для більш глибокого з'ясування закономірностей впливу структурних параметрів на реакцію циклосульфенілювання амідів стирилоцтових кислот видавалось доцільним розширити число модельних субстратів із N-арильними ядрами, схильними до електрофільної циклізації за участю атомів кисню та азоту амідного фрагмента і вуглецю арильного замісника.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У ролі ключових об'єктів дослідження були обрані N-(3-метоксифеніл)аміди (I а–г) та N-нафтиламіди (I д–ж) стирилоцтової кислоти. Встановлено, що основними продуктами взаємодії анілідів (I а–г) із арилсульфенілхлоридами (II а,б) у розчині нітрометану в присутності перхлорату літію як "допінг-добавки" [9] є похідні 8-метокси-4-(арилсульфа-

© І.Ю.Данилюк, Р.І.Васькевич, А.І.Васькевич, С.Ю.Суйков, А.В.Зародюк, Д.О.Мельник, М.В.Вовк, 2016

ніл)-5-(арил)-1,3,4,5-тетрагідро-2Н-бензазепін-2-онів (III а-г), що були отримані із препаративними виходами 46–68 %. Окрім цього, за даними спектрів ЯМР ^1H реакційних сумішей, у кількостях 18–35 % також фіксуються міно́рні продукти реакції — гідролітично нестійкі імі́нівні солі (IV), які в процесі виділення перетворюються у 4-(4-метилфенілсульфаніл)-5-фенілдігідрофуран-2(3Н)-он (V а). Одержані результати наглядно засвідчують перевагу процесу циклізації по *орто*-положенню бензольного циклу в разі його ефективної активації метоксильним замісником, порівняно із циклізацією по атому кисню амідної групи. Натомість, при реакції високоелектрофільного пара-нітрофенілсульфенілхлориду (II в) із амідами (I а, б) останній напрямок стає домінуючим, що приводить до одержання виключно похідних дігідрофурану (V б,в):



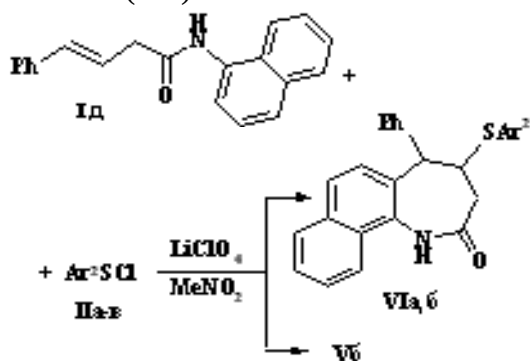
I: $\text{Ar}^1 = \text{Ph}$ (а), 2-F- C_6H_4 (б), 4-F- C_6H_4 (в), 4-*mpem*-Bu- C_6H_4 (г); II: $\text{Ar}^2 = \text{Ph}$ (а), 4-Me- C_6H_4 (б), 4-O $_2\text{N}$ - C_6H_4 (в); III: $\text{Ar}^2 = \text{Ph}$, $\text{Ar}^1 = 4\text{-F-C}_6\text{H}_4$ (а), $\text{Ar}^2 = 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}^1 = 2\text{-F-C}_6\text{H}_4$ (б), 4-F- C_6H_4 (в), 4-*mpem*-Bu- C_6H_4 (г); IV, V: $\text{Ar}^1 = \text{Ph}$, $\text{Ar}^2 = 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$ (а), 4-O $_2\text{N}$ - C_6H_4 (б), $\text{Ar}^1 = 2\text{-F-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}^2 = 4\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$ (в).

Будова 5-арилсульфанілзаміщених бензазепінонів (III а-г) підтверджена результатами вимірів їх спектральних характеристик. Зокрема, в спектрах ЯМР ^1H присутні мультиплети протонів гідрованого азепінового ядра

H^4 при 4.03–4.19 та H^5 при 4.16–4.49 м.ч. В ароматичній частині сполук III а-г наявний синглет H^9 при 6.52–6.54 м.ч. та два дублети протонів H^7 та H^8 при 6.58–6.62 і 6.76–6.83 м.ч. відповідно, які також підтверджують запропоновану структуру. Спектри ЯМР ^{13}C характеризуються типовими сигналами атомів вуглецю азепінового циклу: C^2 (171–172 м.ч.) та C^4 (53–54 м.ч.).

Цікавими субстратами для дослідження регіоспрямованості ЕВЦ виявились аміди стирилоцтових кислот із *N*-нафтильними замісниками (I д-ж), які також схильні скеровувати перебіг процесу циклосульфенілювання на ароматичне ядро. У випадку *N*-(1-нафтиламіду) (I д) така реакція із арилсульфенілхлоридами (II а,б) у наведених вище умовах реалізується по положенню 2 нафталінового циклу і приводить до утворення 5-феніл-4-(арилсульфаніл)-1,3,4,5-тетрагідро-2Н-нафто[1,2-б]азепін-2-онів (VI а,б) відповідно із виходом 57 та 74 %. Знайдену реакцію можна розглядати як новий варіант синтезу малочисельних представників такого типу конденсованих азепінів, які зазвичай отримують із використанням перегрупування Бекмана [10].

У той же час *N*-нафтильний фрагмент не виявляє специфіки по відношенню до 4-нітрофенілсульфенілхлориду (II в) і продуктом такої взаємодії, аналогічно до стирилацетамідів (I а,б), є лактон (V б):

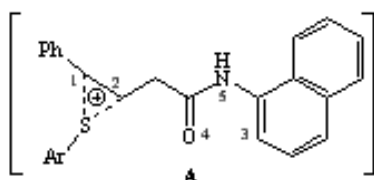


VI: $\text{Ar}^2 = \text{Ph}$ (а), 4-Me- C_6H_4 (б).

Формування азепінового циклу сполук VI а,б надійно підтверджено наявністю в спектрах ЯМР ^1H мультиплетних сигналів протонів H^5 (4.36–4.40 м.ч.) та H^4 (4.50–4.77 м.ч.), а в спе-

ктрах ЯМР ^{13}C — сигналів атомів вуглецю C^2 (172 м.ч.) та C^4 (53–54 м.ч.).

Відмінність у поведінці арилсульфенілхлоридів (II) із різною електрофільністю найвірогідніше обумовлена енергетичними параметрами проміжного сульфенієвого катіона А:



За допомогою напівемпіричного методу PM6 [11] нами було змодельовано геометрію катіона А, характеристики граничних молекулярних орбіталей (ГМО) якого є коректними для пояснення регіоспрямованості реакції [12]. Аналіз ГМО сульфенієвого катіона А показує, що ВЗМО локалізована на нафтильному заміснику і практично не залежить від арилсульфенільного замісника (рис. 1). Натомість, локалізація НВМО та НВМО+1 контролюється останнім і у випадку, якщо $\text{Ar}=\text{Ph}$ (катіон АII а) та $\text{Ar}=4\text{-MePh}$ (катіон АII б), НВМО розміщена в основному на атомі сі-

рки і сусідніх атомах вуглецю та частково на фенільному заміснику. Наступна вакантна орбіталь (НВМО+1) знаходиться переважно на арильному заміснику і меншою мірою — на атомі сірки та сусідніх атомах вуглецю. Наявність електронноакцепторного нітрозамісника в арильному фрагменті (катіон АII в) приводить до зниження енергії орбіталі, яка розташована на ньому і ці орбіталі міняються місцями. Відповідно НВМО в сульфенієвому катіоні АII в локалізована переважно на арильній групі і менше — на атомі сірки та сусідніх атомах вуглецю.

Таблиця 1

Енергія та сумарні коефіцієнти граничних молекулярних орбіталей катіонів АII а–в

Сульфенієвий катіон	Е, еВ		Сумарні коефіцієнти				
	ВЗМО	НВМО	НВМО		ВЗМО		
			C^1	C^2	C^3	O^4	N^5
АII а	-11.55	-4.24	0.312	-0.258	-0.359	0.068	0.107
АII б	-11.49	-4.14	0.302	-0.199	0.363	-0.069	-0.113
АII в	-11.73	-4.80	0.094	0.176	-0.344	0.059	0.098

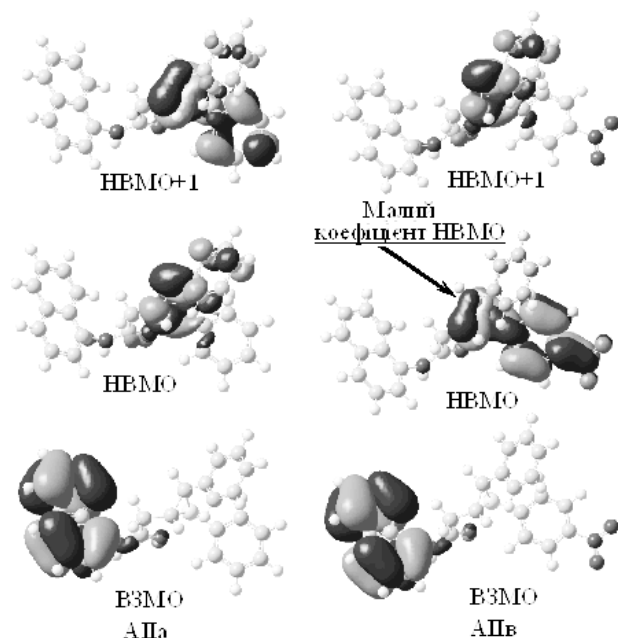


Рис. 1. Форма ГМО для сульфенієвих катіонів АII а та АII в.

Оскільки орбітальний контроль відповідає за перебіг реакції по положеннях із найбільшими коефіцієнтами на ВЗМО та НВМО, у випадку сполук II а,б найвірогіднішою є циклізація по β -положенню нафтильного циклу. Аналіз коефіцієнтів молекулярних орбіталей на атомі C^1 (табл. 1) показує, що у випадку нітрозамісника (сполука II в) його значення різко знижується. Разом з тим на коефіцієнти ВЗМО мало впливає характер замісника в арильній групі і вони практично не змінюються (знак є тільки відображенням функції). Саме тому із трьох можливих варіантів атаки атома C^1 на нього буде спрямована дія атома C^3 із найбільшим коефіцієнтом ВЗМО. У разі 4-нітрофенільного замісника коефіцієнт НВМО на атомі C^1 достатньо малий для реалізації орбітальної взаємодії.

При наявності нітрогрупи (сполука II в) циклізація буде здійснюватись за рахунок зарядового контролю (табл. 2). Найбільшим негативним зарядом відзначається атом кисню

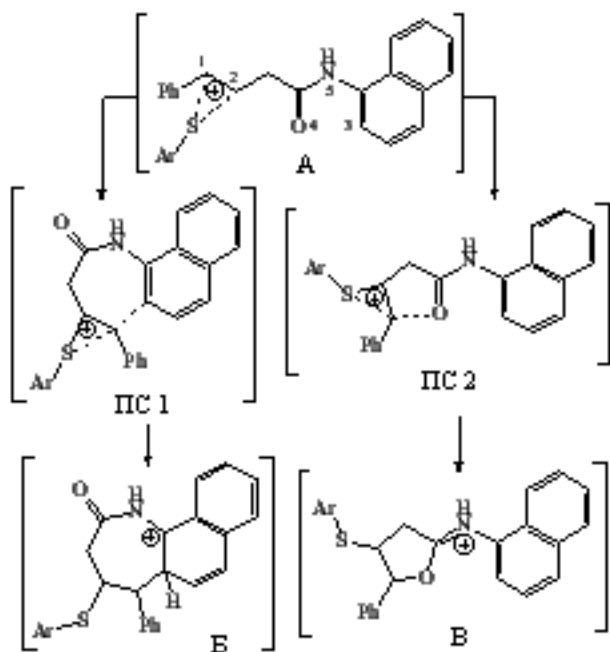
Таблиця 2

Заряди на атомах потенційних реакційних центрів

Сульфенієвий катіон	Заряди на атомах				
	C ¹	C ²	C ³	O ⁴	N ⁵
АП а	-0.220	-0.151	-0.165	-0.582	-0.411
АП б	-0.220	-0.153	-0.168	-0.583	-0.418
АП в	-0.220	-0.149	-0.157	-0.583	-0.392

і тому процес формування циклу буде проходити за його участю. Загалом, наявність різноманітних за електронною природою замісників у арилсульфанільному фрагменті суттєво не позначається на зарядах потенційних реакційних центрів.

Важливим також видавалось змоделювати перехідні стани та проміжні продукти обох варіантів циклізації. Для кожного оптимізованого перехідного стану частотний аналіз показав єдину уявну частоту коливання. Для підтвердження правильності знайдених перехідних станів проводився візуальний огляд відповідного коливання.



Енергії перехідних станів та проміжних продуктів наведені в табл. 3. У вихідному сульфенієвому катіоні за рахунок деякої взаємодії

між атомами кисню та сірки ($O \cdots S$, 2.2 Å) геометрія катіона така, що атоми C¹ та C³ знаходяться на значній відстані один від одного. Для зміни геометрії молекули таким чином, щоб вказані атоми наблизилися для ефективної взаємодії орбіталей у перехідному стані ПС1, потрібен значний запас енергії (90–98 кДж/моль). Зміна геометрії молекули для переходу в інший перехідний стан ПС2 потребує значно меншої енергії (35–41 кДж/моль), оскільки він досягається обертанням лише навколо одного зв'язку. Такий невеликий запас енергії необхідний тільки для подолання притягання між сіркою та киснем.

Окрім того, слід відзначити, що при обертанні на 90° під час переходу в ПС2 (табл. 4) відбувається зниження заряду на атомі C¹ (найвірогідніше за рахунок зменшення взаємодії між киснем та сіркою). При повороті на 180° геометрія наближається до геометрії перехідного стану ПС2, заряд на атомі C¹ в катіонах АП а та АП б дещо зменшується, а в катіоні АП в набуває значного позитивного значення. Завдяки цьому відбувається притягання між ними і катіон АП в перетворюється в проміжну сполуку В. У катіонах АП а та

Таблиця 3

Енергії активації та енергії можливих проміжних продуктів реакції

Сульфенієвий катіон	ПС1	ПС2	Б	В
АП а	96.08	35.48	-20.84	-45.45
АП б	98.31	36.18	-16.12	-41.23
АП в	89.53	41.28	-36.24	-59.33

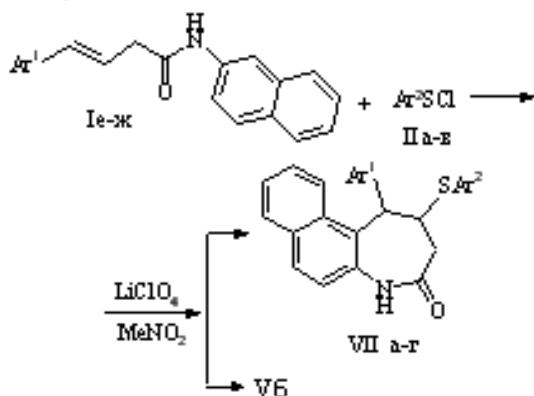
Таблиця 4

Зміна зарядів на атомах вуглецю та кисню при повороті на 0°, 90° та 180°

Сполука	Заряди на атомі C ¹			Заряди на атомі O ⁴		
	0°	90°	180°	0°	90°	180°
АП а	-0.220	-0.079	-0.056	-0.582	-0.559	-0.521
АП б	-0.220	-0.095	-0.068	-0.583	-0.558	-0.521
АП в	-0.220	-0.029	+0.103	-0.583	-0.567	-0.549

АП б такого притягання немає, а спостерігається орбітальна взаємодія, яка приводить до утворення проміжної сполуки Б.

N-(2-Нафтиламіди) стирилоцтових кислот (І е–ж), подібно до свого α -аналога (І д), реагують із сульфенілхлоридами (ІІ а,б) із утворенням похідних нової гетероциклічної системи — 1,2,3,5-тетрагідро-4*H*-нафто[2,1-*b*]азепіну — (VII а–г), а із сульфенілхлоридом (ІІ в) — лактону (V б). Варто зазначити, що у випадку реагентів ІІ а,б можна було очікувати утворення азепінових структур за участю як α -, так і γ -положення нафтильного замісника.



I: $Ar^1=Ph$ (е), 4-F-C₆H₄ (є), 4-Me-C₆H₄ (ж); VII: $Ar^2=Ph$, $Ar^1=4-F-C_6H_4$ (а), $Ar^2=4-Me-C_6H_4$, $Ar^1=Ph$ (б), $Ar^1=4-F-C_6H_4$ (в), $Ar^1=4-Me-C_6H_4$ (г).

При аналізі спектрів ЯМР ¹H сполук VII а–г в них виявлені мультиплетні сигнали метиленових протонів азепінового циклу в діапазонах 4.59–4.68 та 5.40–5.44 м.ч., які, порівняно з протонами Н⁵ та Н⁴ ізомерних аналогів (VI а,б), зміщені в слабке поле приблизно на 0.3–1.0 м.ч. Такі спектральні характеристики не дозволяють однозначно описати будову синтезованих продуктів.

Для строгого доказу утворення саме наведених структур для сполуки VII б нами було використано двовимірні спектри ЯМР COSY та NOESY, які перш за все демонструють систему пов'язаних протонів при 5.30 м.ч. (1H, широкий псевдосинглет), 4.78 м.ч. (1H, широкий псевдодублет, $J > 7$ Гц), 2.60 м.ч. (2H, широкий дублет дублетів $^1J = 15$ Гц, $^2J = 10$ Гц) у ДМСО-*d*₆. Ці сигнали за даними COSY спектра зв'язані у лінійний ланцюг 5.40→4.61→

→2.70 м.ч., що відповідає протонам азепінонового циклу. Сигнал протона при 5.4 м.ч. (термінальний у ланцюгу) має у COSY-спектрі крос-пик з дублетом при 7.06 м.ч. (2H $J = 6.9$ Гц, *орто*-протони фенільного замісника). За крос-піками з сигналом метильної групи при 2.30 м.ч. ідентифікуються два дублети *пара*-толільного замісника при 7.43 (2H) та 7.21 м.ч. (2H) і з $J = 7.3$ Гц, причому останній сигнал досить ефективно маскується протонами фенільного замісника (рис. 2). Пара дублетів при 7.90 (1H) та 7.26 м.ч. (1H) із $J = 8.9$ Гц відповідає двом залишковим протонам заміщеного кільця нафтильного замісника, значення КССВ однозначно вказує на їх взаємне положення. Незаміщене феніленове ядро нафтильного замісника представлено тривіальною ABCD структурою із термінальними дублетами при 7.99 та 7.93 м.ч., які частково перекриваються з дублетами *пара*-толільного замісника (положення останніх ефективно маркується за рахунок крос-пиків з метильною групою). Для перевірки імовірності обмінних процесів між основною структурою та можливими конформерами і рівноважними структурами був проведений фазовочутливий експеримент NOESY. Були однозначно ідентифіковані протифазні сигнали (NOE) між слабкопольним протоном біля гетероядра (9.75 м.ч.) і дублетом (7.26 м.ч.) та між широким синглетом термінального протона азепінонового циклу і найбільш слабкопольним дублетом ABCD системи незаміщеного кільця нафтильного замісника при 7.99 м.ч. (рис. 2).

Перша із цих взаємодій вказує на взаємну орієнтацію амідного фрагменту та нафтильного замісника, а друга є принципово можливою тільки для запропонованої структури сполук типу VII, що наглядно підтверджує перебіг процесу циклосульфенілювання по положенню 1 нафтильного кільця. Слід зазначити, що наявність виявлених взаємодій також є непрямим доказом відносної малорухливості сформованого нафтоазепінонового циклу.

ІЧ-спектри отриманих сполук записані на спектрофотометрі Bruker Vertex 70 у таблетках KBr. Спектри ЯМР ¹H та ЯМР ¹³C одержані на спектрометрах Varian VXR-400 (399.97

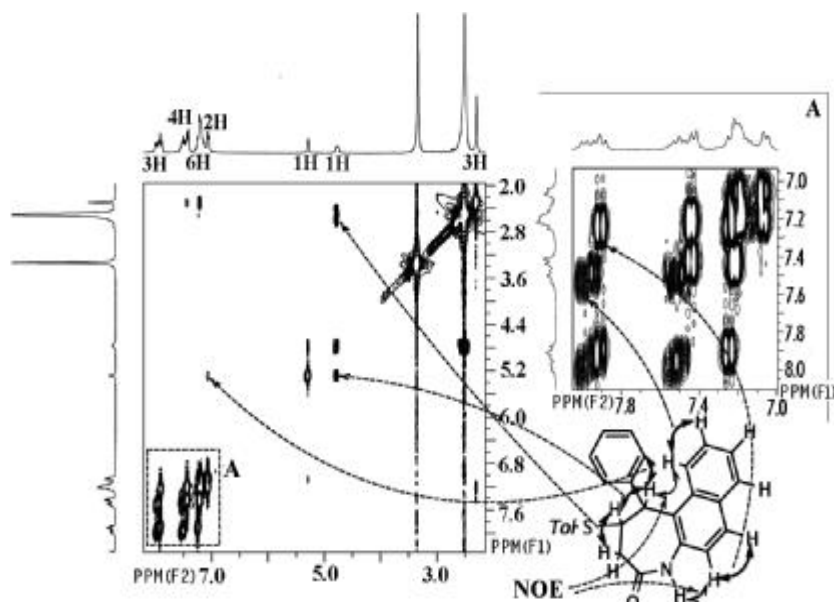


Рис. 2. Загальний вигляд двовимірного ЯМР ^1H спектра та основні кореляції для сполуки VII б.

і 125.74 МГц відповідно) та Varian Mercury 300 (299.95 МГц на протонах) у розчинах CDCl_3 та $\text{DMSO}-d_6$, внутрішній стандарт — ТМС. Використано стандартні імпульсні послідовності COSY та NOESY, остання з mixing time 0.5 с. Хромато-мас спектри отримані на приладі Agilent 1100 з мас-спектрометром G1956B.

Сполуки (III а-г, V а-в, VI а,б, VII а-г). До розчину 2 ммоль амиду (I а-ж) та 2 ммоль перхлорату літію в 10 мл нітрометану додавали по краплях при перемішуванні при кімнатній температурі 2 ммоль відповідного арилсульфенілхлориду (II а-в) у 6 мл нітрометану. Реакційну суміш перемішували впродовж 10 год, розчинник видаляли у вакуумі. У випадку сполук III а-г, V а-в твердий залишок обробляли сумішшю діетилового етеру та гексану, 10:1, утворений осад відфільтровували і промивали діетиловим етером. У разі сполук VI а,б, VII а-г твердий залишок обробляли сумішшю етилацетату та гексану, 5:1, утворений осад відфільтровували і промивали етилацетатом.

8-Метокси-4-(фенілсульфаніл)-5-(4-фторофеніл)-1,3,4,5-тетрагідро-2H-бензазепін-2-он (III а). Вихід 60 %, т.топл. 150–153 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3218 (N–H), 1676 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.ч.: 2.56–2.62 м (1H, C^3H),

2.69–2.76 м (1H, C^3H), 3.77 с (3H, OCH_3), 4.08–4.15 м (1H, H^4), 4.21–4.23 м (1H, H^5), 6.53 с (1H_{аром}), 6.60–6.62 м (1H_{аром}), 6.77 д (1H_{аром}, J 8.8 Гц), 7.06–7.08 м (2H_{аром}), 7.26–7.43 м (7H_{аром}), 8.18 с (1H, NH). Мас-спектр: m/z 394 $[\text{M}+1]^+$.

Знайдено, %: С 70.20; Н 5.11; N 3.54, S 8.12. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{FNO}_2\text{S}$. Вирахувано, %: С 70.21; Н 5.12; N 3.56, S 8.15. M 393.48.

4-(4-Метилфенілсульфаніл)-8-метокси-5-(2-фторофеніл)-1,3,4,5-тетрагідро-2H-бензазепін-2-он (III б). Вихід 54 %, т.топл. 198–200 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3178 (N–H), 1671 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.ч.: 2.30 с (3H, CH_3), 2.60–2.74 м (2H, C^3H_2), 3.76 с (3H, OCH_3), 4.13–4.19 м

(1H, H^4), 4.46–4.49 м (1H, H^5), 6.54 с (1H_{аром}), 6.58 д (1H_{аром}, J 9.2 Гц), 6.76 д (1H_{аром}, J 8.0 Гц), 7.07–7.09 м (3H_{аром}), 7.19–7.22 м (1H_{аром}), 7.32–7.41 м (4H_{аром}), 7.67 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.ч.: 21.24 (CH_3), 38.67 (C^3), 43.39 (C^5), 52.75 (C^4), 55.78 (OCH_3), 108.07 (C^9), 110.60 (C^7), 116.22 д ($\text{C}_{\text{аром}}\text{-F}$, 3J 23.9 Гц), 125.20 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 125.48 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 127.17 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 127.29 (C^{5a}), 129.52 (C^6), 129.80 д ($\text{C}_{\text{аром}}\text{-F}$, 4J 7.5 Гц), 130.39 (2 $\text{C}_{\text{аром}}$), 130.58 (C^{8a}), 130.86 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 133.07 (2 $\text{C}_{\text{аром}}$), 138.87 д ($\text{C}_{\text{аром}}\text{-F}$, 2J 294.1 Гц), 159.15 (C^8), 161.01 д ($\text{C}_{\text{аром}}\text{-F}$, 1J 245.1 Гц), 170.60 (C^2). Мас-спектр: m/z 408 $[\text{M}+1]^+$.

Знайдено, %: С 70.71; Н 5.42; N 3.39; S 7.83. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{FNO}_2\text{S}$. Вирахувано, %: С 70.74; Н 5.44; N 3.44; S 7.87. M 407.50.

4-(4-Метилфенілсульфаніл)-8-метокси-5-(4-фторофеніл)-1,3,4,5-тетрагідро-2H-бензазепін-2-он (III в). Вихід 46 %, т.топл. 129–131 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3213 (N–H), 1678 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.ч.: 2.31 с (3H, CH_3), 2.56–2.67 м (2H, C^3H_2), 3.76 с (3H, OCH_3), 4.03–4.11 м (1H, H^4), 4.16–4.22 м (1H, H^5), 6.54 с (1H_{аром}), 6.59–6.62 м (1H_{аром}), 6.74–6.77 м (1H_{аром}), 7.06–7.12 м (4H_{аром}), 7.21–7.35 м (4H_{аром}), 7.57 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ ,

м.ч.: 21.13 (CH₃), 38.51 (C³), 49.86 (C⁵), 53.20 (C⁴), 55.67 (OCH₃), 107.88 (C⁹), 110.31 (C⁷), 115.73 д (2C_{аром}-F, ²J 28.9 Гц), 126.50 (C^{5a}), 130.29 (C⁶), 130.53 (C_{аром}), 130.82 (2C_{аром}), 131.13 д (2C_{аром}-F, ³J 10.1 Гц), 132.81 (2C_{аром}), 136.85 (C_{аром}), 137.50 (C_{аром}), 139.77 (C^{9a}), 158.94 (C⁸), 161.74 д (C_{аром}-F, ¹J 246.5 Гц), 170.59 (C²). Мас-спектр: *m/z* 408 [M+1]⁺.

Знайдено, %: С 70.72; Н 5.43; N 3.39; S 7.84. C₂₄H₂₂FNO₂S. Вирахувано, %: С 70.74; Н 5.44; N 3.44; S 7.87. М 407.50.

4-(4-Метилфенілсульфаніл)-8-метокси-5-(4-трет-бутилфеніл)-1,3,4,5-тетрагідро-2H-бензазепін-2-он (III г). Вихід 68 %, т.топл. 130–133 °С. ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 3208 (N–H), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, CDCl₃, δ, м.ч.: 1.32 с (9H, C(CH₃)₃), 2.31 с (3H, CH₃), 2.57–2.72 м (2H, C³H₂), 3.77 с (3H, OCH₃), 4.18–4.22 м (2H, H⁴+H⁵), 6.52 с (1H_{аром}), 6.60–6.63 м (1H_{аром}), 6.83 д (1H_{аром} J 9.2 Гц), 7.09 д (2H_{аром}, J 7.2 Гц), 7.16 д (2H_{аром}, J 8.0 Гц), 7.34–7.37 м (4H_{аром}), 7.54 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, CDCl₃, δ, м.ч.: 21.30 (CH₃), 31.53 (3CH₃t-But), 34.63 (C_t-But), 38.46 (C³), 50.81 (C⁵), 53.93 (C⁴), 55.57 (OCH₃), 107.93 (C⁹), 110.98 (C⁷), 125.68 (2C_{аром}), 127.03 (C^{5a}), 128.20 (2C_{аром}), 129.99 (2C_{аром}), 130.46 (C_{аром}), 131.51 (C⁶), 134.17 (2C_{аром}), 137.09 (C_{аром}), 138.08 (C_{аром}), 138.15 (C^{9a}), 150.04 (C_{аром}), 159.21 (C⁸), 171.77 (C²). Мас-спектр: *m/z* 446 [M+1]⁺.

Знайдено, %: С 75.46; Н 7.00; N 3.12; S 7.19. C₂₈H₃₁NO₂S. Вирахувано, %: С 75.47; Н 7.01; N 3.14, S 7.20. М 445.62.

4-(4-Метилфенілсульфаніл)-5-фенілдігідрофуран-2(3H)-он (Va). Вихід 28 %, масло. ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 1781 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, CDCl₃, δ, м.ч.: 2.36 с (CH₃), 2.60–2.68 м (1H, C³H), 2.95–3.03 м (1H, C³H), 3.71–3.79 м (1H, H⁴), 5.33 д (1H, H⁵, J 5.1 Гц), 7.14–7.17 м (2H_{аром}), 7.28–7.37 м (7H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, CDCl₃, δ, м.ч.: 21.19 (CH₃), 35.31 (C⁴), 50.22 (C³), 85.05 (C⁵), 125.16 (2C_{аром}), 127.59 (C_{аром}), 128.80 (2C_{аром}), 130.25 (2C_{аром}), 134.24 (2C_{аром}), 136.50 (C_{аром}), 137.49 (C_{аром}), 139.18 (C_{аром}), 174.34 (C²). Мас-спектр: *m/z* 285 [M+1]⁺.

Знайдено, %: С 71.60; Н 5.61, S 11.23. C₁₇H₁₆O₂S. Вирахувано, %: С 71.80; Н 5.67; S 11.28. М 284.37.

4-(4-Нітрофенілсульфаніл)-5-фенілдігідрофуран-2(3H)-он (V б). Вихід 32 %, масло. ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 1782 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, CDCl₃, δ, м.ч.: 2.71–2.74 м (1H, C³H), 3.19 – 3.23 м (1H, C³H), 4.01–4.02 м (1H, H⁴), 5.35 д (1H, H⁵, J 6.0 Гц), 7.31–7.38 м (7H_{аром}), 8.06 д (2H_{аром}, J 9.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, CDCl₃, δ, м.ч.: 35.88 (C⁴), 48.63 (C³), 85.59 (C⁵), 124.37 (2C_{аром}), 125.75 (2C_{аром}), 129.17 (2C_{аром}), 129.36 (2C_{аром}), 129.44 (C_{аром}), 137.83 (C_{аром}), 142.74 (C_{аром}), 146.49 (C_{аром}), 173.19 (C²). Мас-спектр: *m/z* 316 [M+1]⁺.

Знайдено, %: С 60.92; Н 4.13; N 4.39, S 10.11. C₁₆H₁₃NO₄S. Вирахувано, %: С 60.94; Н 4.16; N 4.44, S 10.17. М 315.35.

4-(4-Нітрофенілсульфаніл)-5-(2-фторофеніл)дігідрофуран-2(3H)-он (V в). Вихід 30 %, олія. Спектр ЯМР ¹H, CDCl₃, δ, м.д.: 2.61–2.65 м (1H, C³H), 2.94–3.02 м (1H, C³H), 3.70–3.77 м (1H, H⁴), 5.41 д (1H, H⁵, J 8.8 Гц), 7.13–7.18 м (2H_{аром}), 7.24–7.25 м (3H_{аром}), 7.34–7.37 м (3H_{аром}). Мас-спектр: *m/z* 334 [M+1]⁺.

Знайдено, %: С 57.60; Н 3.59, N 4.09; S 9.53. C₁₆H₁₂FNO₄S. Вирахувано, %: С 57.65; Н 3.63, N 4.20; S 9.62. М 333.34.

5-Феніл-4-(фенілсульфаніл)-1,3,4,5-тетрагідро-2H-нафто[1,2-б]азепін-2-он (VI а). Вихід 57 %, т.топл. 164–167 °С. ІЧ-спектр, ν, см⁻¹: 3434, 3356 (N–H), 1675 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, ДМСО-d₆, δ, м.ч.: 2.60–2.64 м (1H, C³H), 2.69–2.74 м (1H, C³H), 4.36 д (1H, H⁵, J 13.2 Гц), 4.71–4.77 м (1H, H⁴), 6.94 д (1H_{аром}, J 8.7 Гц), 7.25–7.56 м (11H_{аром}), 7.65 д (2H_{аром}, J 9.0 Гц), 7.87 д (1H_{аром}, J 8.4 Гц), 8.12 д (1H_{аром}, J 8.4 Гц), 10.21 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, ДМСО-d₆, δ, м.ч.: 25.95 (C³), 51.25 (C⁵), 52.76 (C⁴), 123.37 (C_{аром}), 125.40 (C_{аром}), 126.81 (C_{аром}), 126.88 (C_{аром}), 127.42 (C_{аром}), 127.70 (C_{аром}), 128.29 (C_{аром}), 129.14 (2C_{аром}), 129.45 (C_{аром}), 129.67 (C_{аром}), 131.62 (2C_{аром}), 131.89 (C_{аром}), 133.06 (C_{аром}), 133.92 (2C_{аром}), 134.81 (C_{аром}), 136.67 (C_{аром}), 139.24 (C_{аром}), 140.08 (C_{аром}),

170.94 (C^2). Мас-спектр: m/z 396 $[M+1]^+$.

Знайдено, %: С 78.91; Н 5.32; N 3.50; S 8.09. $C_{26}H_{21}NOS$. Вирахувано, %: С 78.95; Н 5.35; N 3.54; S 8.11. M 395.52.

4-(4-Метилфенілсульфаніл)-5-феніл-1,3,4,5-тетрагідро-2Н-нафто[1,2-*b*]азепін-2-он (VI б). Вихід 74 %, т.топл. 126–129 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3428, 3350 (N–H), 1678 (C=O). Спектр ЯМР 1H , $CDCl_3$, δ , м.ч.: 2.34 с (3H, CH_3), 2.66–2.71 м (2H, C^3H_2), 4.36–4.40 м (1H, H^5), 4.50–4.52 м (1H, H^4), 7.07–7.28 м (4H_{аром}), 7.38–7.51 м (6H_{аром}), 7.53–7.65 м (4H_{аром}), 7.82–7.89 м (1H_{аром}), 8.00 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , $CDCl_3$, δ , м.ч.: 21.17 (CH_3), 38.41 (C^3), 48.24 (C^5), 54.83 (C^4), 121.42 ($C_{аром}$), 125.50 ($C_{аром}$), 126.11 ($C_{аром}$), 126.52 ($C_{аром}$), 126.96 ($C_{аром}$), 127.17 ($C_{аром}$), 127.22 ($C_{аром}$), 127.39 ($C_{аром}$), 128.36 ($C_{аром}$), 128.79 (2 $C_{аром}$), 129.95 (2 $C_{аром}$), 130.18 ($C_{аром}$), 130.26 ($C_{аром}$), 132.04 ($C_{аром}$), 132.37 ($C_{аром}$), 133.06 ($C_{аром}$), 134.07 (2 $C_{аром}$), 134.24 ($C_{аром}$), 138.21 ($C_{аром}$), 139.56 ($C_{аром}$), 171.78 (C^2). Мас-спектр: m/z 410 $[M+1]^+$.

Знайдено, %: С 79.15; Н 5.61; N 3.39; S 7.80. $C_{27}H_{23}NOS$. Вирахувано, %: С 79.18; Н 5.66; N 3.42; S 7.83. M 409.54.

1-(4-Фторофеніл)-2-(фенілсульфаніл)-1,2,3,5-тетрагідро-4Н-нафто[2,1-*b*]азепін-4-он (VII а). Вихід 49 %, т.топл. 105–107 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3411, 3238 (N–H), 1669 (C=O). Спектр ЯМР 1H , $CDCl_3$, δ , м.ч. 2.67–2.71 м (2H, C^3H_2), 4.64–4.68 м (1H, H^2), 5.40 с (1H, H^1), 6.84–6.88 м (2H_{аром}), 7.00–7.02 м (2H_{аром}), 7.07–7.08 м (2H_{аром}), 7.14–7.16 м (1H_{аром}), 7.29–7.33 м (1H_{аром}), 7.42–7.45 м (2H_{аром}), 7.50–7.62 м (1H_{аром}), 7.80–7.89 м (4H_{аром}), 8.04 д (1H_{аром}, J 6.8 Гц), 8.24 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , $CDCl_3$, δ , м.ч.: 39.23 (C^3), 45.48 (C^1), 50.45 (C^2), 115.22 ($C_{аром}$), 122.13 ($C_{аром}$), 123.42 ($C_{аром}$), 125.40 ($C_{аром}$), 17.57 (C^{11a}), 127.84 ($C_{аром}$), 128.43 ($C_{аром}$), 128.51 ($C_{аром}$), 128.60 д (2 $C_{аром}$), 128.89 ($C_{аром}$), 129.01 д (2 $C_{аром}$), 129.41 (2 $C_{аром}$), 129.67 ($C_{аром}$), 131.62 (2 $C_{аром}$), 132.09 ($C_{аром}$), 133.79 ($C_{аром}$), 134.59 ($C_{аром}$), 137.70 (C^{5a}), 160.44 ($C_{аром}$), 172.14 (C^4). Мас-спектр: m/z 414 $[M+1]^+$.

Знайдено, %: С 75.50; Н 4.81; N 3.35; S 7.72. $C_{26}H_{20}FNOS$. Вирахувано, %: С 75.52; Н 4.88; N 3.39; S 7.75. M 413.51.

2-(4-Метилфенілсульфаніл)-1-феніл-1,2,3,5-тетрагідро-4Н-нафто[2,1-*b*]азепін-4-он (VII б). Вихід 74 %, т.топл. 160–161 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3426, 3228 (N–H), 1666 (C=O). Спектр ЯМР 1H , $CDCl_3$, δ , м.ч.: 2.35 с (3H, CH_3), 2.61–2.83 м (2H, C^3H_2), 4.64–4.66 м (1H, H^2), 5.44 м (1H, H^1), 7.07 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц), 7.13–7.20 м (6H_{аром}), 7.36 д (2H_{аром}, J 8.1 Гц), 7.42 с (1H, NH), 7.49–7.58 м (2H_{аром}), 7.83–7.90 м (2H_{аром}), 8.10 д (1H_{аром}, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР 1H , $DMCO-d_6$, δ , м.ч.: 2.30 с (3H, CH_3), 2.37–2.70 м (2H, C^3H_2), 4.73–4.82 м (1H, H^2), 5.29 м (1H, H^1), 7.06 д (2H_{аром}, J 6.9 Гц), 7.11–7.29 м (6H_{аром}), 7.43 д (2H_{аром}, J 7.3 Гц), 7.46–7.60 м (2H_{аром}), 7.90 д (1H_{аром}, J 8.9 Гц), 7.93 д (1H_{аром}, J 7.7 Гц), 7.99 д (1H_{аром}, J 8.0 Гц), 9.75 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , $CDCl_3$, δ , м.ч.: 21.16 (CH_3), 38.38 (C^3), 46.10 (C^1), 50.63 (C^2), 122.13 ($C_{аром}$), 123.65 ($C_{аром}$), 125.40 ($C_{аром}$), 126.61 ($C_{аром}$), 127.11 (2 $C_{аром}$), 127.44 (C^{11a}), 128.47 (2 $C_{аром}$), 128.76 ($C_{аром}$), 129.44 ($C_{аром}$), 130.12 (2 $C_{аром}$), 130.24 ($C_{аром}$), 131.54 ($C_{аром}$), 132.76 (2 $C_{аром}$), 133.96 ($C_{аром}$), 134.69 ($C_{аром}$), 138.08 ($C_{аром}$), 142.09 (C^{5a}), 172.06 (C^4). Мас-спектр: m/z 410 $[M+1]^+$.

Знайдено, %: С 79.12; Н 5.61; N 3.39; S 7.82. $C_{27}H_{23}NOS$. Вирахувано, %: С 79.18; Н 5.66; N 3.42; S 7.83. M 409.54.

2-(4-Метилфенілсульфаніл)-1-(4-фторофеніл)-1,2,3,5-тетрагідро-4Н-нафто[2,1-*b*]азепін-4-он (VII в). Вихід 90 %, т.топл. 140–143 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3434, 3221 (N–H), 1670 (C=O). Спектр ЯМР 1H , $CDCl_3$, δ , м.ч. 2.36 с (3H, CH_3), 2.71–2.83 м (2H, C^3H_2), 4.59–4.61 м (1H, H^2), 5.40 м (1H, H^1), 6.88–6.91 м (2H_{аром}), 7.04–7.05 м (2H_{аром}), 7.15–7.18 м (3H_{аром}), 7.37–7.40 м (2H_{аром}), 7.52–7.57 м (2H_{аром}), 7.85–7.91 м (2H_{аром}), 8.05 д (1H_{аром}, J 8.4 Гц), 8.13 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , $CDCl_3$, δ , м.ч.: 21.16 (CH_3), 38.64 (C^3), 45.49 (C^1), 50.99 (C^2), 115.26 д (2 $C_{аром}$ –F, 2J 21.4 Гц), 122.14 ($C_{аром}$), 123.47 ($C_{аром}$), 125.48 ($C_{аром}$),

126.95 ($C_{аром}$), 127.50 ($C_{аром}$), 128.66 д ($2C_{аром}-F$, 3J 8.8 Гц), 128.85 ($C_{аром}$), 129.59 ($C_{аром}$), 130.10 ($C_{аром}$), 130.16 ($2C_{аром}$), 131.57 ($C_{аром}$), 132.76 ($2C_{аром}$), 133.81 ($C_{аром}$), 134.73 ($C_{аром}$), 137.83 д ($2C_{аром}-F$, 4J 2.5 Гц), 138.18 ($C_{аром}$), 161.39 д ($2C_{аром}-F$, 1J 245.1 Гц), 172.20 (C^4). Мас-спектр: m/z 428 $[M+1]^+$.

Знайдено, %: С 75.81; Н 5.14; N 3.24; S 7.45. $C_{27}H_{22}FNOS$. Вирахувано, %: С 75.85; Н 5.19; N 3.28; S 7.50. M 427.53.

1-(4-Метилфеніл)-2-(4-метилфенілсульфаніл)-1,2,3,5-тетрагідро-4Н-нафто[2,1-*b*]-азепін-4-он (VII г). Вихід 55 %, т.топл. 132–134 °С. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3437, 3215 (N–H), 1671 (C=O). Спектр ЯМР 1H , $CDCl_3$, δ , м.ч.: 2.25 с (3H, CH_3), 2.35 с (3H, CH_3), 2.61–2.85 м (2H, C^3H_2), 4.60–4.65 м (1H, H^2), 5.40 м (1H, H^1), 6.93–7.04 м (4H_{аром}), 7.13–7.16 м (2H_{аром}), 7.24 с (1H, NH), 7.35–7.38 м (2H_{аром}), 7.48–7.58 м (2H_{аром}), 7.82–7.90 м (2H_{аром}), 8.08–8.12 м (1H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C , $CDCl_3$, δ , м.ч.: 20.89 (CH_3), 21.14 (CH_3), 38.51 (C^3), 45.73 (C^1), 50.53 (C^2), 122.00 ($C_{аром}$), 123.68 ($C_{аром}$), 125.41 ($C_{аром}$), 126.94 ($2C_{аром}$), 127.43 ($C_{аром}$), 128.74 ($C_{аром}$), 129.16 ($2C_{аром}$), 129.38 ($C_{аром}$), 130.10 ($2C_{аром}$), 130.28 ($C_{аром}$), 131.53 ($C_{аром}$), 132.69 ($2C_{аром}$), 133.99 ($C_{аром}$), 134.42 ($C_{аром}$), 136.20 ($C_{аром}$), 138.02 ($C_{аром}$), 139.03 ($C_{аром}$), 171.78 (C^4). Мас-спектр: m/z 424 $[M+1]^+$.

Знайдено, %: С 79.32; Н 5.91; N 3.28; S 7.55. $C_{28}H_{25}NOS$. Вирахувано, %: С 79.40; Н 5.95; N 3.31; S 7.57. M 423.57.

ЦИКЛОСУЛЬФЕНИЛИРОВАНИЕ N-(3-МЕТОКСИФЕНИЛ- И НАФТИЛ)АМИДОВ СТИРИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

І.Ю. Данилюк^{1*}, Р.І. Васькевич¹, А.І. Васькевич², С.Ю. Суйков¹, А.В. Зародюк², Д.О. Мельник³, М.В. Вовк¹

¹ Інститут органічної хімії НАН України, ул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна

² Національний технічний університет України КПІ ім. Ігоря Сикорського, просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

³ Івано-Франківський національний медичний університет, ул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76018, Україна

* e-mail: ivanna.danylyuk@yandex.ua

3-Метоксифеніл- і 1- или 2-нафтиламіди стирилуксусних кислот реагують з феніл- или 4-толілсульфенілхлоридами по схемі циклосольфенирування N-арильного замісителя з утворенням відповідно 4-арилсульфаніл-2H-бензазепін-2-онів і 2H-нафто[1,2-*b*]- или 2H-нафто[2,1-*b*]азепін-2-онів. Реакцією вказаних субстратів з 4-нітросульфенілхлоридом отримані продукти лактонної структури — 4-(4-нітрофеніл)сульфаніл-5-арилдигідрофуран-2(3H)-они.

Ключові слова: аніліди стирилуксусних кислот, арилсульфенілхлориди, циклосольфенирування, бензазепіни, нафтазепіни.

CYCLOSULFENYLATION OF STYRYLACETIC ACID N-(3-METHOXYPHENYL- AND NAFTYL)-AMIDES

I. Yu. Danylyuk^{1*}, R. I. Vas'kevich¹, A. I. Vas'kevich², S. Yu. Sujkov¹, A. V. Zarodyuk², D. O. Mel'nyk³, M. V. Vovk

¹ Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,

5 Murmanska Str., Kyiv, 02660, Ukraine

² National Technical University of Ukraine Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 37 Avenue Peremoha, Kyiv, 03056, Ukraine

³ Ivano-Frankivsk National Medicinal University, 2 Halytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

* e-mail: ivanna.danylyuk@yandex.ua

3-Methoxyphenyl- and 1- or 2-naphtylamides of styrylacetic acids react with phenyl- or *p*-tolylensulfenylchlorides according to the scheme of the cyclosulfenylation of N-aryl substituent respectively to form 4-arylsulfanyl-2H-benzazepin-2-ones and 2H-naphto[1,2-*b*]- or 2H-naphto[2,1-*b*]azepin-2-ones. Reaction these substrates with *p*-nitrosulfenylchloride leads to products with lactone structure — 4-(4-nitrophenyl)sulfanyl-5-aryldihydrofuran-2(3H)-ones.

Keywords: styrylacetic acid amides, arylsulfenylchlorides, cyclosulfenylation, benzazepines, naphthazepines.

ЛІТЕРАТУРА

1. Robin S., Rousseau G. Electrophilic cyclization of unsaturated amides // Tetrahedron. -1994. -**54**. -P. 13681–13736.
2. Цизорик Н.М., Васькевич А.І., Вовк М.В. Гетероциклізації амідів алкєнілкарбонових кислот // Журн. орган. фарм. хім. -2015. -**13**, № 2. -С. 3–29.

3. Dohono T.G., Callens C.K.A., Thompson A.L. Tethered aminohydroxylation (TA) reaction of amides // *Org. Lett.* -2009. -**11**. -P. 2305–2307.
4. Rajendra G., Miller M.J. γ -Substituent effects on the oxidative cyclization of *o*-acyl- β,γ -unsaturated hydroxamates // *Tetrahedron Lett.* -1987. -**28**. -P. 6257–6260.
5. Tiecco M., Testaferri L., Tingoli M., Marini F. N-Hydroxy γ -lactams or cyclic N-hydroxy imidates from the organoselenium-induced cyclization of β,γ -unsaturated hydroxamic acids // *Chem. Commun.* -1994. -P. 221–222.
6. Цизорик Н.М., Васькевич А.И., Станинец В.И. и др. Электрофильная внутримолекулярная циклизация функциональных производных непредельных соединений: III. Взаимодействие амидов стирилуксусных кислот с арилсульфенилхлоридами. Синтез 5-арил-4-арилсульфанил-1,3,4,5-тетрагидро-2H-1-бензазепин-2-онов // *Журн. орган. химии.* -2012. -**48**, № 12. -С. 1565–1572.
7. Tsyoryk N.M., Danyliuk I.Yu., Vaskevich A.I. et al. The synthesis of 1,5-diaryl-4-arylthiopyrrolidin-2-ones by arylsulfenylation of styryl acetic acid N-arylamides // *Журн. орган. фарм. хімії.* -2015. -**13**, № 4. -С. 3–5.
8. Васькевич Р.И., Васькевич А.И., Данилюк И.Ю., Вовк М.В. Электрофильная внутримолекулярная циклизация функциональных производных непредельных соединений: V. Циклизация анилидов стирилуксусных кислот в полифосфорной кислоте // *Журн. орган. химии.* -2013. -**49**, № 8. -С. 1192–1198.
9. Растейкене Л.П., Грейчуте Д.И., Линькова М.Г., Кнунянц И.Л. Присоединение сульфенилхлоридов к непредельным соединениям // *Усп. химии.* -1977. -**46**. -С. 1041–1073.
10. He Y., Chang H.M., Lau Y.K. et al. Synthesis of diazepam related analogues of miltirone, an active central benzodiazepine receptor ligand isolated from *Salvia miltiorrhiza Bunge* (Danshen). // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* -1990. -P. 3359–3361.
11. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // *J. Mol. Model.* -2007. -№ 13. -P. 1173–1213.
12. Fleming I. *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Student Ed. -NY: John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- rocyclizations of alkenylcarboxylic acids amides. *The Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry.* 2015. **13**(2): 3.
3. Dohono T.G., Callens C.K.A., Thompson A.L. Tethered aminohydroxylation (TA) reaction of amides. *Org. Lett.* 2009. **11**: 2305.
4. Rajendra G., Miller M.J. γ -Substituent effects on the oxidative cyclization of *o*-acyl- β,γ -unsaturated hydroxamates. *Tetrahedron Lett.* 1987. **28**: 6257.
5. Tiecco M., Testaferri L., Tingoli M., Marini F. N-Hydroxy γ -lactams or cyclic N-hydroxy imidates from the organoselenium-induced cyclization of β,γ -unsaturated hydroxamic acids. *Chem. Commun.* 1994. 221.
6. Tsyoryk N.M., Vas'kevych A.I., Staninets V.I., Rusanov E.B., Vovk M.V. Intramolecular electrophilic cyclization of functional derivatives of unsaturated compounds: III. Reaction of N,4-diarylbut-3-enamides with arenesulfonyl chlorides. Synthesis of 5-aryl-4-arylsulfonyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin-2-ones. *Russ. Journal of Organic Chemistry.* 2012. **48**: 1536.
7. Tsyoryk N.M., Danyliuk I.Yu., Vas'kevich A.I., Vas'kevych R.I., Vovk M.V. The synthesis of 1,5-diaryl-4-arylthiopyrrolidin-2-ones by arylsulfenylation of styryl acetic acid N-arylamides. *The Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry.* 2015. **13**(2): 3.
8. Vas'kevich R.I., Vas'kevich A.I., Danilyuk I.Yu. Electrophilic intramolecular cyclization of functional derivatives of unsaturated compounds: V. Cyclization of anilides of styrylacetic acids in polyphosphoric acid. *Russ. Journal of Organic Chemistry.* 2013. **49**: 1175.
9. Rasteykene L.P., Greychute D.I., Lyn'kova M.G., Knunyants I.L. Addition of sulphonylchlorides with unsaturated compounds. *Uspekhi Khimii.* 1977. **46**: 1041.
10. He Y., Chang H.M., Lau Y.K., Cui Y.X., Wang R.J., Mak T.C.W., Wong H.N.C., Lee C.M. Synthesis of diazepam related analogues of miltirone, an active central benzodiazepine receptor ligand isolated from *Salvia miltiorrhiza Bunge* (Danshen). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1.* 1990. 3359.
11. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Mol. Model.* 2007. (13): 1173.
12. Fleming I. *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Student Ed. (NY: John Wiley & Sons, Ltd., 2009).

REFERENCES

Надійшла 21.11.2016

УДК 546.97(-022.532):543.42

М.І.Буряк, С.А.Кочетова*, В.Ф.Козін, А.В.Савчук

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ОСАДІВ РОДІЮ З КАРБАМІД-ХЛОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03680, Україна

* e-mail: SvetaAsya@mail.ru

Методами спектроскопії та електрохімічної вольтамперометрії встановлено, що при анодно-му розчиненні родію в карбамід-хлоридному розплаві утворюються електроактивні комплекси $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ симетрії D_{4h} . Досліджено електрохімічну поведінку родію в карбамід-хлоридному розплаві в умовах стаціонарного та не стаціонарного електролізу. При електрохімічному розчиненні родію на анодній гілці циклограми при повторному циклуванні спостерігається затримка струму, обумовлена формуванням слабorozчинної плівки, вірогідно, хлоридної, яка викликає дифузійні ускладнення. Процес відновлення іонів Rh(III) відбувається в одну стадію, необоротно до металу, з утворенням нанопорошку родію.

Ключові слова: родій, комплекси, нанопорошки, розплави, синтез, спектроскопія.

ВСТУП. У зв'язку з широкою областю використання наноматеріалів у сучасній хімічній технології і матеріалознавстві [1–4] розвиваються препаративні методи їх синтезу [5–8]. Це зменшує витрати дорогоцінних металів та підвищує економічні показники технологічних процесів [4–8].

Тенденція до вдосконалення технологічних процесів обумовлена в останні роки збільшенням попиту на родієві нанопорошки, а їх синтез є одним з найбільш перспективних напрямків, які розвиваються [7]. Одержання та стабілізація наночастинок родію в рідкій фазі при хімічному відновленні комплексних сполук відіграє значну роль у вирішенні цієї проблеми. Синтези наночастинок родію із різних комплексних сполук дозволяють контролювати процеси і завдяки цьому можуть забезпечити високопродуктивні технології створення наноматеріалів [6, 7, 9].

Наночастинки та композитні матеріали на їх основі проявляють унікальні електричні, хімічні, магнітні, оптичні, каталітичні та інші властивості, тому цим дослідженням приділяється значна увага [3–5]. Важливе значення ма-

ють методи електрохімічного відновлення комплексних сполук металів у низькотемпературних розплавах. Розробка методів синтезу нанопорошків металів у низькотемпературних іон-органічних розплавах із застосуванням комплексних сполук сприяє створенню нових технологій одержання наноматеріалів і це є актуальною задачею.

Для підвищення економічних показників технологічних процесів замість металу родію використовують покриття ним різних металів, які зберігають властивість чистого металу. Гальванічні покриття родієм у водних електролітах застосовують у різних галузях промисловості. Тому розробка методів синтезу металічних наночастинок у розплавах із комплексними сполуками родію буде сприяти створенню нових способів нанесення гальванічних покриттів родієм у розплавах і одержанню на-нокомпозитів.

У даній роботі проведено синтез комплексних сполук іонів родію в іон-органічних розплавах на основі карбаміду, а також досліджено їх властивості та будову спектроскопічними методами.

© М.І.Буряк, С.А.Кочетова, В.Ф.Козін, А.В.Савчук, 2016

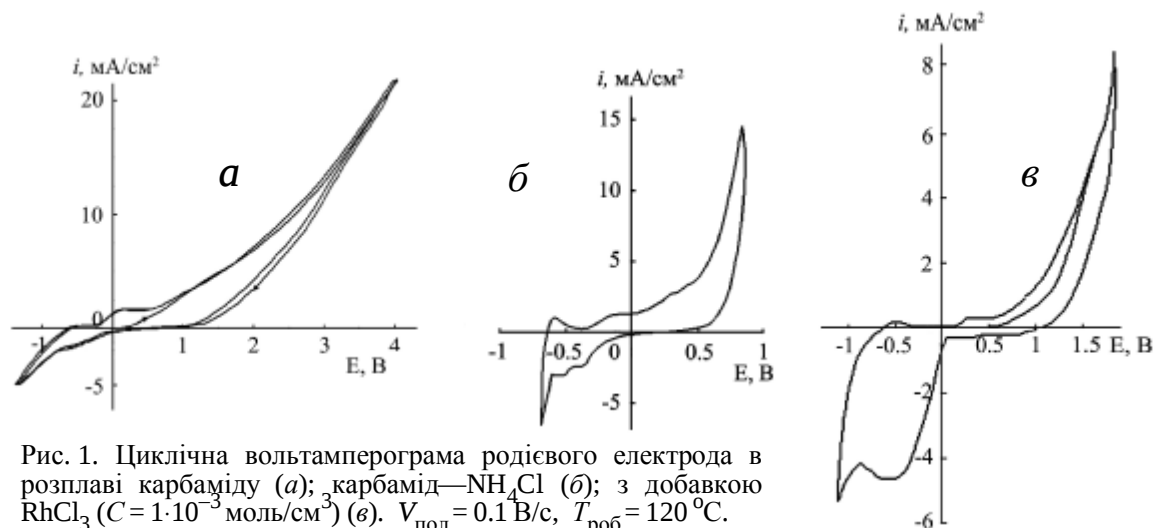


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма родієвого електрода в розплаві карбаміду (а); карбамід— NH_4Cl (б); з добавкою RhCl_3 ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/см³) (в). $V_{\text{пол}} = 0.1$ В/с, $T_{\text{роб}} = 120$ °С.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Використовували наступні методи: електронну спектроскопію поглинання (ЕСП) — Specord UV-Vis, ІЧ-спектроскопію (Specord M-80), газову хроматографію (ЛХМ-80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), просвічуючу електронну мікроскопію (JEOL-100), растрову електронну мікроскопію (РЕМ-101), електроліз, циклічну вольтамперометрію.

Із застосуванням ЕСП, ІЧ-спектроскопії та електрохімічних методів (електроліз, циклічна вольтамперометрія) вивчено стан та поведінку комплексних іонів родію при хімічному та анодному розчиненні в розплавах $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — NH_4Cl при температурі до 120 °С. В електрохімічних дослідженнях електродом порівняння служив напівелемент Ag/Ag^+ . Утворення іонів родію при анодному розчиненні металів у карбамід-хлоридному розплаві зафіксовано гравіметричним та спектроскопічним методами.

Синтез та дослідження комплексних сполук родію в неводних середовищах і процеси їх перетворення в металеві наночастинки забезпечують унікальну можливість формувати на їх основі нанокомпозитні системи.

Найбільш стабільним станом окислення родію є Rh(III) з електронною конфігурацією $[\text{Kr}](4d)^6$. Для Rh(III) характерно утворення комплексних сполук октаедричної конфігурації. Основним станом для октаедричних комплексів Rh(III) є $^1A_{1g}(t_{2g})^6$, а синглетним збудженим станом — $^1T_{1g}$ і $^1T_{2g}$, які відносяться до

конфігурації $(t_{2g})^5(e_g)$ [10].

Електрохімічне розчинення родію проводили в розплаві індивідуального карбаміду і в евтектичному розплаві карбамід— NH_4Cl (16.8 % мол.) ($t = 130$ °С). В чистому розплавленому карбаміді розчинення металу ускладнюється пасивацією, із-за слабкої електропровідності розплаву збільшення катодного та анодного струмів недостатньо виражені (рис. 1, а). Додавання NH_4Cl до карбаміду різко підвищує електропровідність розплаву, що приводить до формування поляризаційних кривих, на яких чітко відображені електродні процеси (рис. 1, б).

Зменшення ваги родієвого аноду в карбамід-хлоридному розплаві зростає у порівнянні з індивідуальним карбамідом, інтенсивність забарвлення збільшується та досягає глибокого жовто-коричневого кольору. Анодне розчинення родію супроводжується утворенням іонів Rh(III) . Дослідженням комплексних іонів Rh(III) з використанням спектроскопічних методів було детально встановлено їх будову і властивості. В ЕСП при анодному розчиненні Rh в карбамід-хлоридному розплаві фіксуються смуги — 28000 та 37000 cm^{-1} (рис. 2), а в ІЧ-спектрах “загартованих” зразків виявлено наявність коливань ($\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3) = 3200$, $\delta(\text{NH}_3) = 1618$, $\nu(\text{Rh-N}) = 480$, $\nu(\text{N-Rh-N}) = 305$ cm^{-1}) (рис. 3). Відповідно до літературних даних [10–12] це характеризує утворення в карбамідвмісних розплавах квазіоктаедричних комплексів $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ си-

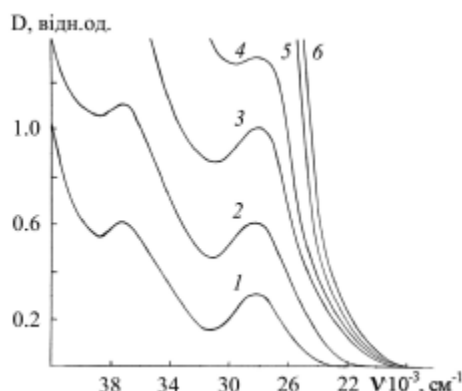


Рис. 2. ЕСП комплексних іонів Rh(III) під час анодного розчинення родієвого аноду в карбамід-хлоридному розплаві при 120 °C: τ — 1 (10), 2 (20), 3 (30), 4 (40), 5 (50), 6 (60–120) хв.



Рис. 3. ІЧ-спектри розплаву карбамід — NH_4Cl після електролізу з розчинним родієвим анодом.

метрії D_{4h} . Отримані наступні значення спектроскопічних параметрів для комплексів $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ у карбамід-хлоридному розплаві: $10 Dq = 31000 \text{ см}^{-1}$; $B = 562 \text{ см}^{-1}$; $\beta = 0.78$. Сила поля лігандів у змішаних комплексах $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ слабша, ніж у чисто аміачних комплексах $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, де $10 Dq = 33200 \text{ см}^{-1}$ [10], це ще раз підтверджує утворення в розплавах при анодному розчиненні родію змішаних комплексів $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$. Комплексна сполука $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ у досліджуваних розплавах є електроактивною, її відновлення спостерігається на катодній частині циклограми у вигляді максимуму (рис. 4). Поляризаційні криві знімали в широкому діапазоні

швидкостей поляризації: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 В/с.

Механізм процесу розряду іонів родію залежить від ступеня анодної поляризації електрода. Коли анодний струм не перевищує 10 мА/см^2 , відновлення іонів родію, які утворилися під час розчинення, відбувається в одну стадію. Збільшення поляризації сприяє росту граничного струму на анодній гілці циклограми, що відображає зміцнення анодної плівки, та, вірогідно, обумовлює дифузійні ускладнення при розряді іонів родію через плівку. Це приводить до появи додаткового максимуму на катодній гілці циклограми та зсуву основної хвилі розряду іонів Rh(III) у бік негативних значень потенціалу (рис. 4).

Дослідження електрохімічної поведінки Rh у карбамід-хлоридному розплаві проводили в умовах стаціонарного та не-стаціонарного електролізу. Кінетичні параметри процесу відновлення Rh(III) визначали загальноприйнятим способом. Основні критерії масопереносу та оборотності процесу розраховували у відповідності з рівняннями, наведеними в монографії Галюса [13].

Дифузійний контроль процесу розряду іонів підтверджено прямолінійніс-

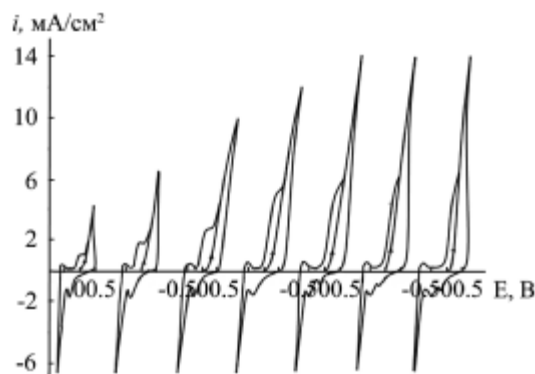


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми родієвого електрода в розплаві карбамід— NH_4Cl у залежності від потенціалу анодної поляризації. $V_{\text{пол}} = 0.1 \text{ В/с}$, $T_{\text{роб}} = 120 \text{ °C}$.

тю графіка в координатах $(i_p V^{1/2}) f(V^{1/2})$ і його паралельністю до осі абсцис.

Оборотність катодного процесу встановлюють із залежності піку струму від швидкості розгортки потенціалу. Одержані нами дані показують залежність i_p від $V^{1/2}$, що вказує на необоротність процесу. Цей висновок підтверджується двома іншими критеріями оборотності: різниця потенціалу напівпіку та піку

$$E_{p/2} - E_p = 2.2RT$$

та потенціали піку аноду та піку катоду

$$E_a - E_k = 2.2RT/nF$$

не дорівнюють теоретичному значенню для оборотного процесу ($2.2RT/nF$), що додатково вказує на необоротність процесу розряду комплексних іонів родію. Електрохімічний коефіцієнт αn_α був розрахований з основного рівняння для необоротного процесу [13]:

$$E_p - E_{p/2} = -1.857 RT/\alpha n_\alpha F,$$

де E_p та $E_{p/2}$ — потенціали току піку та напівпіку відповідно. Значення αn_α складає 0.89.

З розрахунків поляризаційних кривих за рівнянням Рендліса-Шевчика був розрахований коефіцієнт дифузії, який дорівнює $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$:

$$i_p = 1.082 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} S D^{1/2} V C_0,$$

де i_p — струм, А; S — площа електрода, см^2 ; C_0 — концентрація деполаризатора в об'ємі, моль/ см^3 ; D — коефіцієнт дифузії деполаризатора, $\text{см}^2/\text{с}$; V — швидкість розгортки, В/с; n — кількість електронів, що приймають участь в процесі; T — температура, К.

Необхідно відмітити, що електрохімічна поведінка родію в карбамід-хлоридному розплаві суттєво не відрізняється від процесів, які спостерігались на циклограмах, одержаних в сірчано-, азотнокислих та оксалатних водних розчинах [14, 15].

Стаціонарний електроліз при потенціалі катодного піку приводить до утворення на поверхні платини чи міді гальванічного покриття (рис. 5). У залежності від густини струму та часу електролізу зовнішній вигляд покриття та його товщина може змінюватися.

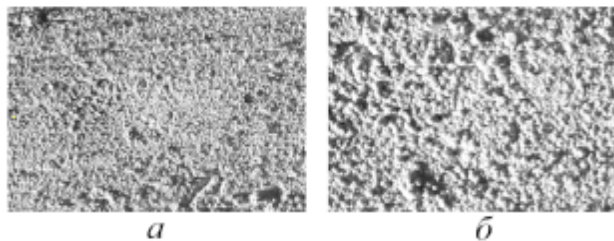


Рис. 5. Мікрофотографії родієвого покриття: *a* — на платині, *б* — на міді (отримано на растровому мікроскопі РЕМ-101).

Якісне покриття на мідній основі можна одержати при підвищенні густини струму до $8\text{--}10 \text{ А/м}^2$, при цьому час електролізу не може перевищувати 60 хв. При збільшенні тривалості електролізу на поверхні покриття з'являються нерівності, дендрити. Товщина покриття не перевищує 3 мкм.

Товщина покриття залежить не тільки від параметрів електролізу, а також від концентрації іонів металу, що осаджується. Концентрація іонів родію в розплаві обумовлена електрохімічною розчинністю аноду, а вона, внаслідок хімічних та електрохімічних властивостей металу, незначна і складає всього $6.7 \cdot 10^{-6} \text{ г/хв}$.

Для збільшення концентрації іонів родію в розплаві вводили сіль родію (RhCl_3). Незважаючи на низьку розчинність солі, яка не перевищує $1 \cdot 10^{-3}$ моль, її присутність у розплаві, по-перше, збільшує швидкість розчинення родієвого анода від $6.7 \cdot 10^{-6}$ до $7.8 \cdot 10^{-5} \text{ г/хв}$, а, по-друге, змінює механізм електродних процесів. Електрохімічне розчинення електрода відбувається без пасивації, внаслідок чого на катодній частині циклограми зникає перша хвиля, пов'язана з дифузійними ускладненнями розряду іонів Rh(III) (рис. 1, *в*), що може бути пов'язано зі збільшенням розчинності пасивної плівки в розплаві, який містив сіль родію.

Кінетика розряду іонів Rh(III) з розплаву, який містить електрохімічно розчинні іони Rh(III) , не змінюється при введенні ззовні RhCl_3 . Відновлення іонів родію відбувається в одну стадію. Залежність $((i_p V^{1/2}) f(V^{1/2}))$ прямолінійна, паралельна осі абсцис, це вказує на те, що процес відновлення протікає в дифузійному режимі, але необоротно, оскільки має місце залежність i_p від V (рис. 6). Коефіцієнт дифузії іонів родію в карбамід-хлоридному розплаві обу-

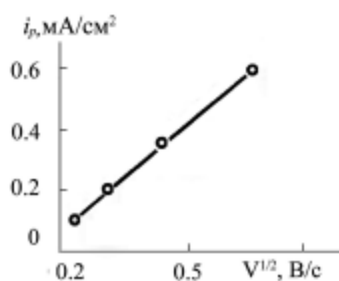


Рис. 6. Залежність граничного струму (i_p) відновлення іонів Rh(III) від швидкості розгортки поляризації в розплаві карбамід— NH_4Cl — RhCl_3 .

мовлений їх електропровідністю і його значення становить $8.4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ для даних систем.

Збільшення концентрації іонів родію в розплаві приводить до зростання товщини осаду при тих же параметрах стаціонарного електролізу. Товщина покриття досягає 6 мкм. Подальше збільшення товщини покриття неможливе, тому що максимальна концентрація іонів родію в розплаві лімітується розчинністю солі в розплаві карбамід— NH_4Cl , а підвищення густини струму або часу електролізу приводить до погіршення якості покриття.

Рівномірне дрібнокристалічне покриття родієм товщиною до 6 мкм було одержано при густині струму 10 А/м^2 протягом 60 хв електролізу при концентрації RhCl_3 до 0.4 % мас. Мікрофотографії родієвого покриття, отримані на мідній основі, приведені на рис. 7. Окремі частки осаду мають розмір у межах 10–22 нм, але значна частина поверхні глобулована.

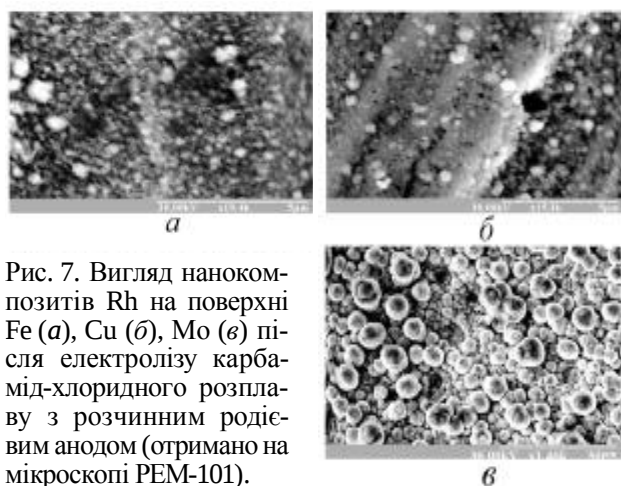


Рис. 7. Вигляд нанокompозитів Rh на поверхні Fe (а), Cu (б), Mo (в) після електролізу карбамід-хлоридного розплаву з розчинним родієвим анодом (отримано на мікроскопі PEM-101).

Рентгенофазовий аналіз осадів на інертній основі (Fe, Cu, Mo) у досліджуваній системі показав утворення металічного родію. Величина кристалітів родію, оцінена за фізичним розширенням піків [16], складає для Rh 5 нм.

ВИСНОВКИ. На основі спектроскопічних та електрохімічних методів досліджено комплексні сполуки Rh(III) у карбамід-хлоридному розплаві при анодному розчиненні металу та встановлені електрохімічні процеси при одержанні нанокompозитів родію. Розроблені методи покриття Rh інших металів можуть бути використані при одержанні в неводних середовищах нанокompозитів родію для створення нових оптичних матеріалів, каталізаторів, емальних плівок, медичних препаратів та інш.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОСАДКОВ РОДИЯ ИЗ КАРБАМИД-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Н.И.Буряк, С.А.Кочетова*, В.Ф.Козин, А.В.Савчук

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03680, Украина

*e-mail: SvetaAsya@mail.ru

Методами спектроскопии и электрохимической вольтамперометрии установлено, что при анодном растворении родия в карбамид-хлоридном расплаве образуются комплексы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ симметрии D_{4h} , которые являются электроактивными. Исследовано электрохимическое поведение родия в карбамид-хлоридном расплаве в условиях стационарного и не стационарного электролиза. При электрохимическом растворении родия на анодной ветке циклограммы при повторном циклировании наблюдается задержка тока, которая обусловлена образованием слабо растворимой пленки, достоверно хлоридной, которая вызывает диффузионные осложнения. Процесс возобновления ионов Rh(III) происходит в одну стадию, необратимо к металлу, с образованием нанопорошка родия.

К л ю ч е в ы е с л о в а: родий, комплекс, нанопорошки, расплавы, синтез, спектроскопия.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED RHODIUM DEPOSITS FROM CARBAMIDE-CHLORIDE MELTS

M.I.Buryak, S.A.Kochetova*, V.F.Kozin, A.V.Savchuk

Vernadsky Institute of General and Inorganic
Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
32–34 Academic Palladin Avenue,
Kyiv, 03680, Ukraine
* e-mail: SvetaAsya@mail.ru

It has been found by spectroscopy and electrochemical voltammetry that when rhodium is anodically dissolved in a carbamide-chloride melt, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ complexes of D_{4h} symmetry are formed, which are electroactive. The electrochemical behavior of rhodium in a carbamide-chloride melt under stationary and nonstationary electrolysis conditions has been studied. It has been found that the reduction of Rh(III) complexes at the cathode is controlled by the stage involving the formation of a passive film on anodic polarization. Rh(III) ions are reduced at Fe, Cu, Mo cathodes to metal in one stage to form rhodium nanopowder.

К е у в о р д с: rhodium, complexes, nanopowders, melts, synthesis, spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зайцев С.Ю., Соловьева Д.О., Набиев И.Р. Наногибридные структуры на основе организованных пленок фоточувствительных мембранных белков // *Успехи химии*. -2014. -**83**, № 1. -С. 38–81.
2. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбашев В.В. и др. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Там же. -2013. -**82**, № 4. -С. 303–332.
3. Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л. Многофункциональные биосовместимые покрытия на магнитных наночастицах // Там же. -2012. -**81**, № 11. -С. 1026–1050.
4. Белоглазкина Е.К., Матуса А.Г., Ромашикина Р.Б. и др. Наночастицы золота, модифицированные координационными соединениями металлов: синтез и применение // Там же. -2012. -**81**, № 1. -С. 65–90.
5. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах // Там же. -2011. -**80**, № 7. -С. 535–662.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
7. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. -2008. -**77**, № 3. -С. 242–269.
8. Анисимов М.П. Нуклеация: теория и эксперимент // Там же. -2003. -**72**, № 7. -С. 664–705.
9. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.

10. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
11. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1997.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
13. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
14. Юодказис К., Стальнионис Г., Шебека Б. и др. Исследование анодного растворения родия в серной кислоте методом электрохимической кварцевой гравиметрии // *Электрохимия*. -2002. -**38**, № 11. -С. 1283–1288.
15. Астахова Р.К., Балушкина С.Р., Малев В.В. Электрохимическое восстановление оксалатных комплексов родия (III) на ртути, осложненное разрядом ионов гидроксония // Там же. -1997. -**33**, № 11. -С. 1370–1373.
16. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллов поликристаллических твердых тел // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76–78.

REFERENCES

1. Zaitsev S.Yu., Solovyova D.O., Nabiev I.R. Nanobiohybrid structures based on the organized films of photosensitive membrane proteins. *Uspekhi Khimii*. 2014. **83** (1): 38.
2. Gerasin V.A., Antipov Ye.M., Karbshev V.V., Kulichinin V.G., Karpacheva G.P., Tolroze D.V., Kudryavtsev Ye.V. New approaches to the creation of hybrid polymer nanocomposites: from structural materials to high-tech applications. *Uspekhi Khimii*. 2013. **82** (4): 303.
3. Bychkova A.V., Sorokina O.N., Rozenfeld M.A., Kovarskii A.L. Multifunctional biocompatible coatings on magnetic nanoparticles. *Uspekhi Khimii*. 2012. **81** (11): 1026.
4. Beloglazkina Ye.K., Zefirov A.G. Gold nanoparticles modified by metal coordination compounds: synthesis and applications. *Uspekhi Khimii*. 2012. **81** (1): 65.
5. Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Fabrication of metallic nanoparticles and structure dynamics of their bulk and surface in condensed media. *Uspekhi Khimii*. 2011. **80** (7): 535.
6. Sergeev G.B. *Nanochemistry*. (Moscow: MSU Publishers, 2003) [in Russian].
7. Krutyakov Yu.A., Kudrinskii A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: achievements and prospects. *Uspekhi Khimii*. 2008. **77** (3): 242.

8. Anisimov M.P. Nucleation: theory and experiment. *Uspekhi Khimii*. 2003. **72** (7): 664.
9. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kataeva N.A. *Nanoparticles of noble metals and materials based on them*. (Moscow: Azbuka-2000 Ltd, 2006). [in Russian].
10. Liver E. *Electron spectroscopy of inorganic compounds*. (Moscow: Mir, 1987). [in Russian].
11. Volkov S.V., Yatsimirskii K.B. *Spectroscopy of molten salts*. (Kyiv: Naukova Dumka, 1997). [in Ukrainian].
12. Nakamoto K. *IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. (Moscow: Mir, 1974). [in Russian].
13. Galyus Z. *Theoretical fundamentals of electrochemical analysis*. (Moscow: Mir, 1974). [in Russian].
14. Yuodkazis K., Stalnionis G., Shebeka B., Shukiye-ne V., Savitskaya I. Investigation of the anodic dissolution of rhodium in sulfuric acid by electrochemical quartz gravimetry. *Elektrokhimiya*. 2002. **38** (11): 1283.
15. Astakhova R.K., Balushkina S.R., Malev V.V. Electrochemical reduction of rhodium (III) oxalate complexes on mercury, complicated discharge of hydronium ions. *Elektrokhimiya*. 1997. **33** (11): 1370.
16. Oranskaya Ye.I., Gornikov Yu.I., Fesenko T.V. An automatized technique of determining the average crystal size of polycrystalline solids. *Zavodskaya Laboratoriya*. 1994. **12** (1): 76.

Надійшла 27.10.2016

УДК 546.814

О.И.Милованова*, С.М.Малеваный, Э.В.Панов, Т.С.Глушак

ИМПЕДАНС ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК SnO_2 ПРИ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. академика Палладина, 32-34, Киев, 03680, Украина

* e-mail: mylovanovaolya@gmail.com

Методом спектроскопии электродного импеданса (EIS) в диапазоне частот 10^2 – 10^6 Гц и температур 20–200 °С изучены толстые пленки из порошков $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Pd}, \text{MoO}_3$ в условиях адсорбции на пленках кислорода воздуха. При изменении размера зерна SnO_2/M с 23 (I) до 12 нм (II) изменяется форма годографа Z'' , Z' импеданса Z пленки. Анализ эквивалентных схем годографов Z'' , Z' показывает, что в случае I основной вклад дает проводимость межзеренной границы, а в случае II — проводимость объема зерна.

Ключевые слова: импеданс, пленки $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Pd}, \text{MoO}_3$, влияние размера зерна.

ВВЕДЕНИЕ. Представления о механизме переноса тока в поликристаллических толстых пленках (из порошков) на основе полупроводникового SnO_2 n -типа необходимы при разработке газочувствительного сенсорного материала на основе допированных нанокристаллов SnO_2 . Архитектура толстой пленки может быть представлена параллельными цепочками из единичных зерен порошков. Рассматривают две возможные составляющие проводимости такой модели [1–3] на постоянном токе G : проводимость объема зерна G_1 и проводимость через границу контакта зерен G_2 , G_1 зависит от структуры SnO_2 , типа и концентрации допанта, фазового состава SnO_2 [4]. G_2 контролируется величиной потенциального барьера V_S на межзеренной границе [1–4]. Величина G_2 отвечает за электрофизические и адсорбционные свойства поверхности кристалла SnO_2 и может быть направленно изменена в процессе синтеза кристаллов SnO_2/M . Поскольку G_2 в ряде примеров эксперимента [4, 5] контролирует поверхностную проводимость, а межзеренная граница чувствительна к адсорбции реакционно активных газов [4], то чрезвычайно важно изучить свойства G_2 и корреляцию их изменения с условиями синтеза сенсорного материала из SnO_2 . Наиболее полную информацию о природе проводимос-

ти толстых пленок SnO_2 может дать исследование их методом спектроскопии электродного импеданса (EIS). В работах [1, 2] по результатам теоретического анализа пленок с разным размером зерна d SnO_2 сделаны выводы о перераспределении вклада G_1 и G_2 в сторону G_1 при уменьшении d . Экспериментально похожие результаты представлены авторами работ [3, 5]. Все измерения импеданса Z относятся к порошкам, полученным традиционными способами (золь–гель, осаждение аммиаком и т.д.), в которых аморфный продукт синтеза подвергается длительному высокотемпературному отжигу.

Нами обоснован и апробирован способ синтеза и допирования нанокристаллов SnO_2 [6, 7], в котором исключена стадия отжига. Кристаллизация SnO_2 происходит в процессе его осаждения в жидкофазной среде при умеренных (200–400 °С) температурах. Фазовый состав, микроструктура и морфология таких порошков отличаются [6, 7] от полученных известными методами. Целесообразно изучить механизм их электропроводности, применив весьма информативный метод EIS. Ниже приведены результаты наших исследований методом EIS двух образцов: $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5, \text{Pd}, \text{MoO}_3$ с содержанием допантов 0.5 Sb_2O_5 , 0.2 Pd и 1.0 % мас. MoO_3 .

© О.И.Милованова, С.М.Малеваный, Э.В.Панов, Т.С.Глушак, 2016

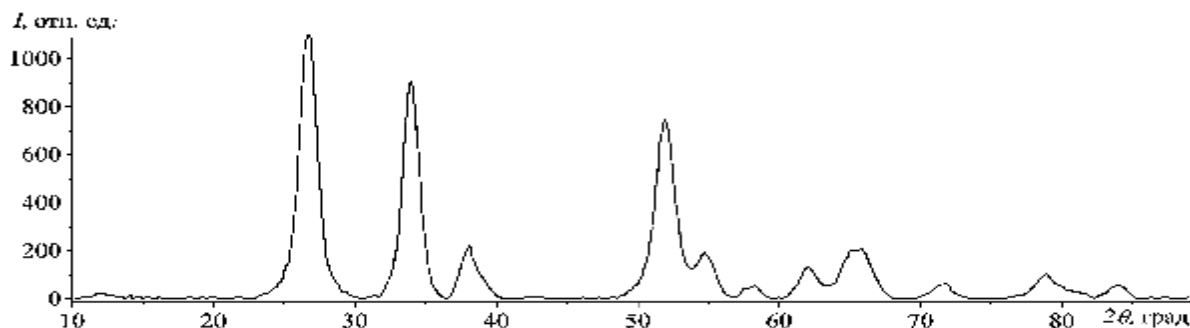


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма порошка $\text{SnO}_2/0.5\% \text{Sb}_2\text{O}_5$, $0.2\% \text{Pd}$, $1\% \text{MoO}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. При синтезе порошков SnO_2/M ($\text{M} = \text{Sb}_2\text{O}_5, \text{Pd}, \text{MoO}_3$) использовали прекурсоры $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, $\text{SbCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, расплав $\text{KNO}_3\text{—NaNO}_3$ (400°C). Расплав наплавливали в кварцевом реакторе при последовательной смене вакуума напуском аргона и вносили в расплав прекурсоры Sn, Sb, Mo, Pd. Смесь выдерживали (400°C , 4 ч), расплав охлаждали, плав размывали, промывали дистиллированной водой, этанолом, осадок центрифугировали, сушили (100°C). Идентифицировали в осадке: фазовый и элементный составы, микроструктуру, морфологию, дисперсность. Для этого использовали следующие приборы: рентгеновский дифрактометр ДРОН-4, электронный микроскоп (SEM) JEOL JSM 6060 с анализатором (EDX-анализ) типа JED 2300.

Чтобы получить пленки SnO_2/M применяли коллоидный раствор этилцеллюлозы в α -терпинеоле (ALDRICH) с добавлением порошка SnO_2/M . Пленки наносили на керамическую подложку Al_2O_3 с Ag-электродами по технологии spin coating; полученные образцы для измерения импеданса сушили при 100°C и отжигали при 500°C . Использовали прижимные контакты к Ag-электродам. Образец помещали в проточную кювету с регулируемой атмосферой (аргон, сухой воздух) и температурой ($20\text{—}200^\circ\text{C}$). Контроль активности контактов и предельного сопротивления пленки проводили на мультиметре UT61E, импеданс Z измеряли потенциостатом PGSTAT 302N с модулем FRA, работающим в интервале частот $10^{-3}\text{—}10^6$ Гц. Измерение Z выполняли в диапазоне частот $f = 0.1\text{ кГц—}1.0\text{ МГц}$ при

амплитуде напряжения на пленке $10\text{—}100$ мВ. Данные поступали на компьютер в цифровой форме в виде годографа импеданса Z'' , Z' (Z'' -реактивная, Z' -активная составляющие импеданса Z пленки SnO_2/M), а также частотных зависимостей модуля $|Z|$, f и его фазы θ , f . Температура 200°C выбрана как максимальная, поскольку соответствовала рабочей температуре газочувствительного элемента газового сенсора с пленкой таких составов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. По данным XRD (рис. 1) синтезированные образцы порошков $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ (I) и $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5, \text{Pd}, \text{MoO}_3$ (II) согласно стандарту JCPDS No 00-41-14445 были однофазными и соответствовали кристаллам SnO_2 со структурой касситерита. Средний размер зерна d SnO_2 , определенный по четырем основным рефлексам на дифрактограмме (рис. 1) по формуле Шеррера, составлял 23 нм для образца $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ (I) и 12 нм — для $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5, \text{Pd}, \text{MoO}_3$ (II). Порошки представляли собой агломераты $300\text{—}600\text{ нм}$ (рис. 2, а) из частиц указанного выше размера. Элементный состав порошков установлен по данным EDX-спектроскопии (рис. 2, б).

Для образца I график Z'' , Z' (рис. 3) представляет собой полуокружность с центром на оси Z' . Причем обе величины уменьшаются с ростом температуры. Полученная форма графика отвечает эквивалентной схеме из параллельно включенных резистора R_1 и конденсатора C_1 , последовательно соединенных с резистором R_2 , которые характеризуют релаксационные процессы на межзеренной границе (R_1 , C_1) и перенос носителей через объем зерна (R_2). Напротив, для пленок II с малым раз-

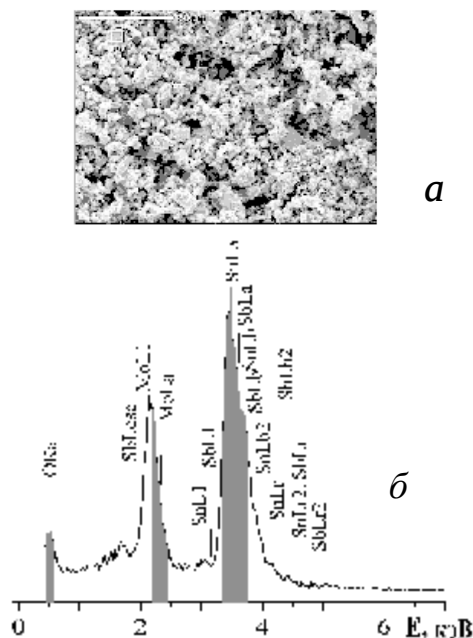


Рис. 2. SEM-изображение (а) и EDX-спектры (б) порошка $\text{SnO}_2/0.5\% \text{Sb}_2\text{O}_5$, $0.2\% \text{Pd}$, $1\% \text{MoO}_3$.

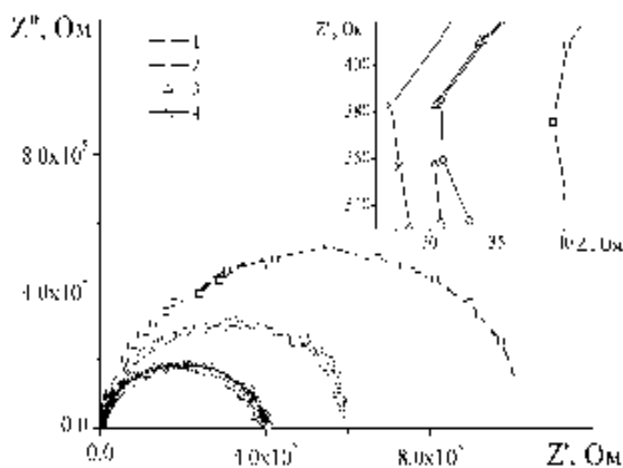


Рис. 3. Годограф Z'', Z' импеданса пленки $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Sb}$: 1 — 20; 2 — 60; 3 — 138; 4 — 180 °C; здесь и на рис. 4 на вставке показаны высокочастотные участки годографа Z'', Z' .

мером зерна (12 нм) получили не полукруг, как на рис. 3 и в работах [3, 5], а прямую (рис. 4). Причем высокочастотная часть так же зависит (Z'' и Z') от температуры. Графику Z'', Z' , по виду схожему с приведенным на рис. 4, отвечает [8] эквивалентная схема из последовательного соединения резистора и эле-

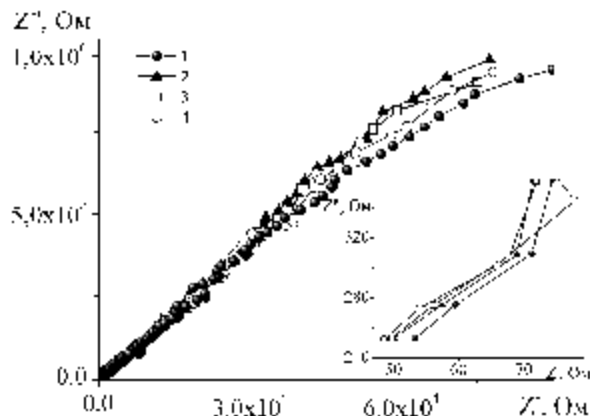


Рис. 4. Годограф Z'', Z' импеданса пленки $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Sb} + 0.2\% \text{Pd} + 1\% \text{Mo}$: 1 — 110; 2 — 146; 3 — 174; 4 — 203 °C.

нта с постоянным фазовым углом, обозначаемого как CPE. Такое различие в свойствах импеданса Z образцов I и II и, соответственно, принципиальное различие их эквивалентных схем, обусловлено, по-видимому, только различием в размере частиц d в пленке SnO_2/M и требует детального рассмотрения.

Рассмотрим (рис. 5) модели образцов I ($d = 23$ нм) и II ($d = 12$ нм), включающие геометрическую модель пленки из порошка SnO_2/M (то есть архитектуру пленки), ее электронную (зонную) модель, форму годографа Z'', Z' импеданса пленки и соответствующую ей эквивалентную схему. Случай формирования межзеренной границы (зерна с большими d) представлен левой частью рис. 5 в соответствии с анализом из работы [1]. Здесь на границе между двумя зернами возникает потенциальный барьер V_S , высота которого должна определять величину импеданса и его структуру в случае хемосорбции на границе активного газа, например, молекул кислорода. Формально импеданс пленки из крупных зерен суммируется из сопротивления объема зерна R_b и последовательно включенной цепочки параллельно соединенных C_{gb} и R_{gb} . Последние величины характеризуют межзеренную емкость (C_{gb}) и скорость процессов хемосорбции/десорбции активного газа (R_{gb}) на поверхности SnO_2/M . В случае зерен с малым d (правая часть рис. 5) межзеренная граница отсутствует, барьер V_S не возникает, так как носи-

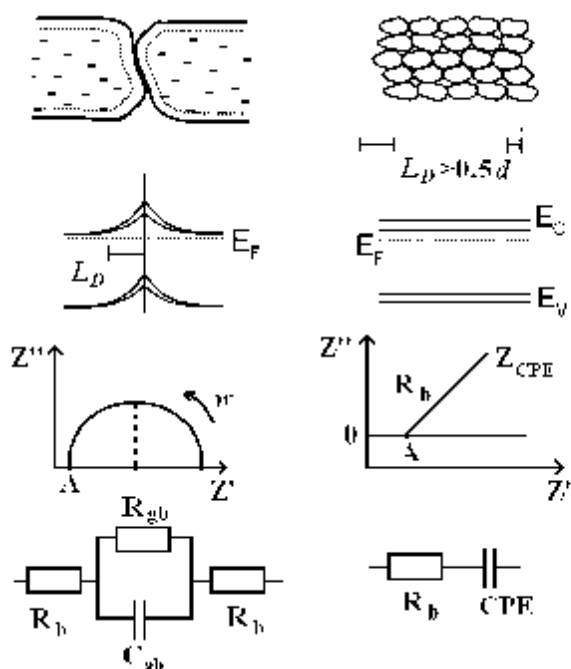


Рис. 5. Геометрическая и электронная модели контактирующих зерен SnO_2/M , соответствующее им электронное строение, годографы Z'', Z' их импедансов и эквивалентные схемы для зерен разной величины d (правая сторона — для $L_D > 0.5d$, L_D — размер области объемного заряда в зерне).

телями тока обеднены не граничащие слои зерен, а весь их объем. В этом случае по всей длине пленки SnO_2/M работает зонная модель с плоскими зонами [1] на границах, а сопротивление R_b отражает проводимость пленки и должно быть независимым от частоты.

На опыте мы получаем частично зависимый импеданс для образцов II (рис. 4). Допустимым объяснением вида графиков рис. 4 может быть возникновение элемента CPE в эквивалентной схеме такого импеданса из-за неоднородности (фрактальности) поверхности образцов с малым d . В таком случае для импеданса допустима эквивалентная схема из последовательного соединения R_b и CPE и график Z'', Z' в виде прямой с наклоном, из которого согласно формуле для CPE $Z = A^{-1}(i\omega)^{-n}$ [8] можно найти "коэффициент неоднородности" поверхности пленки n . Из высокочастотных участков Z'', Z' рис. 5 мы получаем $n \approx 0.5$.

Полученные данные свидетельствуют о

том, что с уменьшением размера зерна d до 12 нм изменяется механизм электропроводности пленки SnO_2/M : при $d \geq 23$ нм основной вклад дает межзеренная проводимость, при $d < 12$ нм перенос тока контролируется объемом зерна. Такой характер изменения проводимости можно объяснить влиянием на проводимость протяженности области пространственного заряда L_D в полупроводнике SnO_2/M . Известно [9], что при размере зерна 10 нм уже выполняется условие $L_D \approx d$, то есть на границе зерен края зоны проводимости $n\text{-SnO}_2$ не изогнуты и нет ограничений для переноса носителей. В этом случае в составе импеданса пленки остается только частотно независимый элемент R_b и его график Z'', Z' представлен точкой А (рис. 5, его правая сторона). Экспериментальный график Z'', Z' , его высокочастотную часть в форме прямой можно объяснить только наличием в электрической цепи с R_b элемента CPE.

Импеданс из R_b и CPE имеет годограф, подобный нашему экспериментальному: в области высоких частот — это прямая с наклоном n ("фактор фрактальности" поверхности пленки SnO_2/M), отсекающая на оси Z' отрезок, равный R_b . Это мы наблюдаем на опытном графике Z'', Z' в случае порошков с $d \approx 12$ нм. Эффект фрактальности может быть по двум причинам: из-за формирования регулярной шероховатости поверхности пленки, построенной из малых "кирпичиков" (частиц порошка) или из-за пористости зерен. В любом случае коэффициент n имеет смысл лишь коэффициента "шероховатости" поверхности пленки и не раскрывает физический механизм кардинального изменения природы импеданса, как это указано в работе [8] (например, переход Z из двойнослойного в импеданс Варбурга при значении $n = 0.5$).

Полученные данные о влиянии величины d на проводимость пленки SnO_2/M полезны при выборе сенсорного материала. Уменьшение d ведет к увеличению удельной поверхности пленки и к увеличению количества адсорбируемого ею газа, то есть к повышению чувствительности сенсорного материала. Однако уменьшение d целесообразно до та-

кой величины, при которой еще работает модель межзеренной границы на рис. 5 (левая часть). Именно на межзеренной границе преимущественно адсорбируются активные газы, что делает проводимость межзеренной границы особенно газочувствительной. Эффект газочувствительности межзеренной границы может быть усилен путем модифицирования поверхности порошков SnO_2/M кластерами d -металлов, которые улучшают адсорбционную и каталитическую активность порошков SnO_2/M к целевому газу [4]. Таким образом, метод спектроскопии импеданса пленки SnO_2/M позволяет по форме годографа импеданса Z'' , Z' выявить размер зерна d порошка SnO_2/M , для которого реализуется оптимальный для сенсорного материала механизм межзеренной проводимости.

ВЫВОДЫ. По данным EIS изучено влияние дисперсности порошка на проводимость толстых пленок SnO_2/M . Показано, что при изменении размера зерна d SnO_2/M в диапазоне 12–23 нм происходит смена механизма проводимости пленки: при $d = 12$ нм преобладает объемная проводимость, при $d = 23$ нм перенос тока контролируется границей между зернами. Последний вывод важен при использовании пленок SnO_2/M в качестве газочувствительных элементов газовых сенсоров. Он означает, что проводимость пленок с зерном $d = 23$ нм более чувствительна к активным газам, так как последние, адсорбируясь преимущественно на межзеренных границах, могут существенно влиять на величину общей проводимости пленки.

ИМПЕДАНС ТОВСТИХ ПЛІВОК SnO_2 ПРИ АДСОРБЦІЇ КИСНЮ

О.І.Мілованова*, С.М.Мальований, Е.В.Панов, Т.С.Глушак

Институт загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна

* e-mail: mylovanovaolya@gmail.com

Методом спектроскопії електродного імпедансу (EIS) у діапазоні частот в 10^2 – 10^6 Гц та температур 20–200 °С вивчено товсті плівки з порош-

ків $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ та $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Pd}, \text{MoO}_3$ в умовах адсорбції на плівках кисню повітря. При зміні розміру зерна SnO_2/M з 23 (I) до 12 нм (II) змінюється форма годографа Z'' , Z' імпедансу Z плівки. Аналіз еквівалентних схем годографів Z'' , Z' показує, що у випадку I основний внесок дає провідність міжзеренної границі, а у випадку II — провідність об'єму зерна.

К л ю ч о в і с л о в а: імпеданс, плівки $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Pd}, \text{MoO}_3$, вплив розміру зерна.

IMPEDANCE OF SnO_2 THICK FILMS AT ADSORPTION OF OXYGEN

O.I.Milovanova*, S.M.Malovanyi, E.V.Panov, T.S.Glushchak

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

* e-mail: mylovanovaolya@gmail.com

The thick films based on $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ and $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Pd}, \text{MoO}_3$ powders have been investigated under the adsorption of atmospheric oxygen on films via electrode impedance spectroscopy method (EIS) in the range of frequency 10^2 – 10^6 Hz and temperature 20–200 °C. At the change of SnO_2/M particle size from 23 (I) to 12 nm (II) there has been change the locus Z'' , Z' form of film impedance Z . Analysis of equivalent circuits of locus Z'' , Z' indicates that in the case I the main contribution is given by the conductivity of grain boundary, and in the case II — by the conductivity of grain volume.

K e y w o r d s: impedance, $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Pd}, \text{MoO}_3$ films, influence of particle size.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barsan N., Koziej D., Weimar U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? // Sens. Actuators B: Chem. -2007. -**121**. -P. 18–35.
2. Barsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors // J. Electroceramics. -2001. -**7**. -P. 143–167.
3. Hulser T.P., Wiggers H., Kruis F.E., Lorke A. Nanostructured gas sensors and electrical characterization of deposited SnO_2 nanoparticles in ambient gas atmosphere // Sens. Actuators B: Chem. -2005 -**109**. -P. 13–18.
4. Korotcenkov G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches // Ibid. -2005. -**107**. -P. 209–232.
5. Васильев Р.Б., Дорофеев С.Г., Румянцева М.Н. и

- др. Импеданс-спектроскопия ультрадисперсной керамики SnO₂ с варьируемым размером кристаллитов // Физика и техника полупроводников. -2006. -**40**. -С. 108–111.
6. Панов Э.В., Малеваный С.М., Генкина Е.А. и др. Поверхностная электропроводность допированных нанокристаллов диоксида станума // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 7. -С. 18–24.
7. Панов Э.В., Малеваный С.М., Коломыцев Д.В. и др. Электродные материалы на основе нанокристаллических оксидов олова, марганца и кобальта // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2010. -Вип. 18 (41). -С. 224–231.
8. Stoynov Z., Vladukova D. Differential impedance analysis. -Sofia: Marin Drinov Academic Publishing House, 2005.
9. Malagu C., Carotta M.C., Galliera S. et al. Evidence of bandbending flattening in 10 nm polycrystalline SnO₂ // Sens. Actuators B: Chem. -2004. -**103**. -P. 50–54.
10. ambient gas atmosphere. Sens. Actuators B: Chem. 2005. **109**: 13.
4. Korotcenkov G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches. Sens. Actuators B: Chem. 2005. **107**: 209.
5. Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Rumyantseva M.N., Ryabova L.I., Gaskov A.M. Impedance spectroscopy of the ultradisperse SnO₂ ceramic with variable grain size. *Phisica i tehnika poluprovodnikov* (Physics and technics of semiconductors). 2006. **40** (1): 108 [in Russian].
6. Panov E.V., Malovanyi S.M., Genkina E.A., Kolomytsev D.V., Glushchak T.S., Lapshin V.Ph. Surface electroconductivity of doped tin dioxide nanocrystals. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*. 2010. **76**: 18 [in Russian].
7. Panov E.V., Malovanyi S.M., Kolomytsev D.V., Genkina E.A., Glushchak T.S., Lapshin V.Ph. Electrode materials based on nanocrystalline oxides of tin, manganese and cobalt. Journal of V.N.Karazin Kharkiv National University. 2010. **18** (41): 224 [in Russian].
8. Stoynov Z., Vladukova D. Differential impedance analysis. -Sofia: Marin Drinov Academic Publishing House, 2005.
9. Malagu C., Carotta M.C., Galliera S., Guidi V., Maffei T.G.G., Martinelli G., Owen G.T., Wilks S.P. Evidence of bandbending flattening in 10 nm polycrystalline SnO₂. Sens. Actuators B: Chem. 2004. **103**: 50.

REFERENCES

Поступила 25.10.2016

УДК 665.765-404.9.033

Л.В.Железний *

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ УРЕАТНИХ ТИКСОТРОПНИХ СИСТЕМ

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
вул. Мурманська, 1, Київ, 02660, Україна

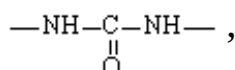
* e-mail: leonid_zhelezny@mail.ru

Представлено результати досліджень особливостей синтезу, колоїдної структури та властивостей уреатних тиксотропних систем. Виявлено, що утворення дисперсної фази у середовищі нафтової оливи відбувається через наявність олеофільної групи у молекулі аліфатичного аміну, а також полярних груп у молекулі дисечовини, які завдяки водневим зв'язкам формують надмолекулярні структури. Встановлено, що температура синтезу впливає на термічні, реологічні та механічні властивості системи.

Ключові слова: уреатна тиксотропна система, синтез, діізоціанат, амін, дисечовина, мікроструктура.

ВСТУП. Станом на сьогодні найбільш перспективними мастильними матеріалами вважаються мастильні композиції з широким температурним робочим діапазоном та необхідним рівнем трибологічних і реологічних характеристик, стійкі при високих температурах, працездатні в присутності вологи [1]. Цим вимогам у повній мірі відповідають полісечовинні або уреатні мастила (УМ).

Завдяки термічній та хімічній стійкості полісечовинного загусника — високомолекулярного продукту реакції ізоціанатів з амінами, що містить у своєму складі одну чи декілька сечовинних груп



а також загущувальній здатності по відношенню до нафтових та синтетичних дисперсійних середовищ, на його основі можна одержати тиксотропні системи, придатні до експлуатації в екстремальних умовах за високих температур і навантажень. УМ не втрачають своїх властивостей у контакті з водою, нафтопродуктами, агресивними та миючими речовинами, тобто у випадку малоефективності чи взагалі непридатності традиційних багатодіольових мастил.

Сама по собі наявність полісечовини не є однозначною гарантією високої працездатності мастильної композиції. Її властивості виявляються тільки в збалансованих системах оптимального складу з правильно підібраними базовими оливами, додатками та наповнювачами. Полісечовини, що використовуються як загусники мастил, як правило, містять в молекулі 2 або 4 сечовинні групи (ди- та тетра-сечовина).

Мета даної роботи — дослідити вплив температури синтезу дисечовини та будови амінів на властивості тиксотропної системи, а також проаналізувати мікроструктуру зразків УМ, одержаних при різній температурі термооброблення.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу полісечовинного загусника модельних систем використано бензиламін (БА), октадециламін (ОДА) та 4,4-дифенілметан-діізоціанат (МДІ). Усі зразки УМ виготовлені на базі нафтової оливи, що містить 72.0 % мас. парафіно-нафтонових вуглеводнів, 21.6 % легкої і 4.7 % середньої ароматики, а також 1.7 % смол.

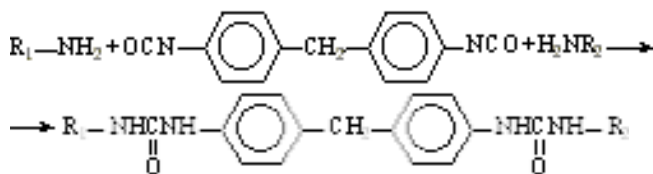
Методика виготовлення УМ полягає у наступному. Готували окремі розчини МДІ та індивідуальних амінів або їхніх сумішей у нафтовій оливі, нагрівали їх до 70 °С та змі-

шували у реакторі, обладнаним обігрівом і перемішуючим пристроєм. Суспензію, що утворилась, нагрівали до певних температур і витримували 30 хв. Зразки охолоджували до 20 °С і гомогенізували на лабораторній трьохвалковій перетирочній машині.

За цією методикою синтезували зразки дисечовинного загусника у середовищі нафтової оливи на основі МДІ та БА, а також МДІ та ОДА у мольному співвідношенні МДІ : амін = 1:2. Концентрація дисперсної фази — 10 % мас. ІЧ-спектри вихідних та синтезованих сполук в інтервалі 4000–400 см^{-1} реєстрували за допомогою ІЧ-спектрометра з перетворенням Фур'є Thermo Nicolet Nexus FT-IR. Дослідження мікроструктури дисперсної фази УМ проводили на скануючому електронному мікроскопі CAMSCAN.

Температуру крапання та колоїдну стабільність УМ визначали за ГОСТ 67933 та 7142 відповідно. Механічну стабільність (МС) УМ оцінювали по зміні показника пенетрації після тривалого перемішування ($P_2 - P_1 = \Delta P$). Згідно з ASTM D 217, мастила руйнуються у стандартній мішалці від пенетрометра. P_1 визначають після 60, а P_2 — після 100 000 подвійних ходів. Зміна стану консистенції мастила в ході тривалого перемішування характеризує схильність або стійкість мастила до тиксотропного руйнування.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Будова полісечовин залежить від складу реагентів (ізоціанатів і амінів) та їхнього співвідношення. Для одержання дисечовин на один моль діізоціанату беруть два моля амінів:



Наявність у молекулі загусника сечовинної групи уможливорює характеристику УМ методом ІЧ-спектроскопії. Спектр розчину ОДА в нафтовій оливі (рис. 1, а) має наступні смуги поглинання: розтягнуту подвійну смугу між 3400–3200 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням первинних аміногруп, NH-смугу де-

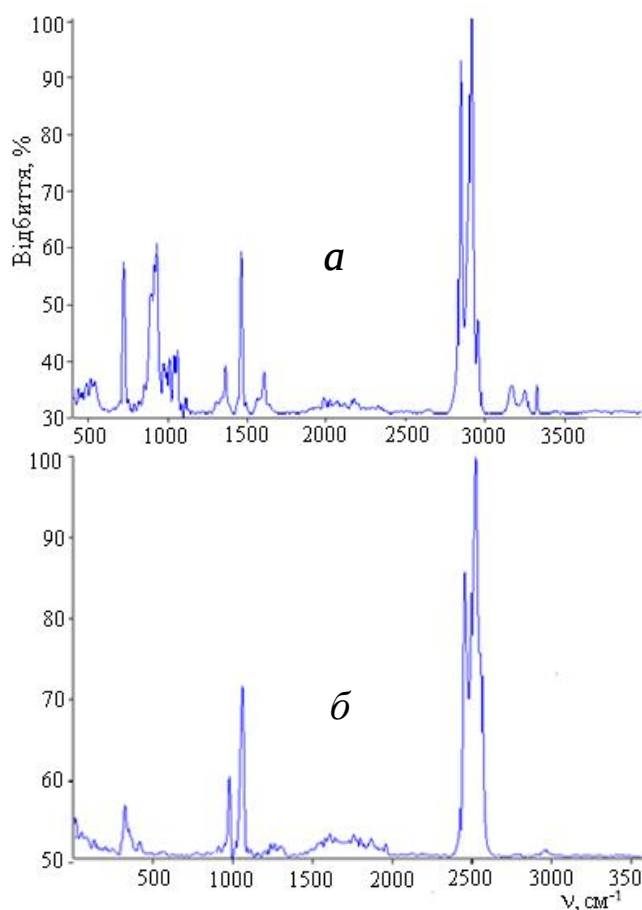


Рис. 1. ІЧ-спектр ОДА (а) та УМ (б).

формації на частоті 1590 см^{-1} і відносно широкую, сильну NH-смугу на частоті 800 см^{-1} . Ізоціанатні групи $-N=C=O$ МДІ відповідають асиметричні валентні коливання в області 2280–2230 см^{-1} [2, 3].

На спектрі готового УМ всі ці смуги або відсутні зовсім, або суттєво зменшуються (рис. 1, б). Про утворення дисечовин взаємодією ізоціанату та амінів за наведеною вище схемою свідчать характеристичні смуги поглинання при 1620, 1575 та 1240 см^{-1} , що відносяться до валентних коливань зв'язку $-C=O$ амідної групи. Реакція взаємодії діізоціанату з амінами протікає дуже інтенсивно і є екзотермічною. Температура суспензії швидко зростає і через 3 хв сягає 80 °С навіть без примусового нагрівання.

За реакцією МДІ з БА одержали просту суспензію дисечовини в оливі. Синтезувати пла-

стичну тиксотропну систему не вдалося. Утворення тиксотропної колоїдної системи з дисперсною фазою на основі продукту взаємодії ОДА та МДІ відбувається завдяки наявності олеофільної групи у молекулі аліфатичного аміну та полярних груп у молекулі дисечовини, схильних до асоціації. Останні беруть участь у формуванні надмолекулярних структур, що забезпечують мастильним композиціям високі реологічні та механічні властивості.

Вважається, що УМ — високотемпературний мастильний матеріал [4] з високим рівнем термічних властивостей, основними показниками яких, з точки зору стабільності дисперсної фази, є температура крапання, за якої тиксотропна система із пластичного твердого переходить у рідкий стан, і максимальна робоча температура [5]. За температурою крапання судять про природу загусника, на основі якого виготовлене мастило, прогнозують верхню температурну межу його застосування, тобто максимальну робочу температуру, при якій мастило може виконувати свої функції і характеризується властивостями, що декларує розробник.

Мастильний матеріал є високотемпературним, якщо виконується хоча б одна з вимог: його температура крапання — вище 230 °С, а температурна межа застосування — 150 °С і більше [6].

Згідно з даними таблиці, з підвищенням температури синтезу УМ зростає і їх температура крапання. При цьому погіршується колоїдна стабільність та значно збільшується показник пенетрації, тобто система розріджується.

Відомо [7], що ефективність дисперсної фази в колоїдних тиксотропних системах знаходиться в прямій залежності від дисперсності та анізотричності складових структурного каркасу. Тому нами зроблена спроба дослідити мікроструктуру зразків УМ, одержаних при різних температурах термооброблення. Останнім часом у вивченні структуроутворюючих процесів дисперсної фази на різних стадіях синтезу пластичних мастильних матеріалів та оцінюванні якості одержаного продукту

Вплив температури термооброблення на властивості УМ на дисечовині

Характеристика	Показник при температурі термооброблення, °С				
	80	105	125	150	170
$T_{\text{крапання}}, ^\circ\text{C}$	195	221	235	250	253
Колоїдна стабільність, %	3.8	4.0	5.2	6.3	7.4
Пенетрація, $\text{м}\cdot 10^{-4}$:					
60 подвійних тактів (P_1)	242	255	275	298	317
10 000 подвійних тактів (P_2)	279	284	300	317	335
ΔP	37	29	25	19	18

кту все більшого розвитку набуває скануюча електронна мікроскопія [8]. Вона дозволяє одержувати чіткі, об'ємні знімки дисперсної фази з великою роздільною здатністю зображень.

На рис. 2 представлені фото мікроструктури дисперсної фази УМ на дисечовині. Формування структурного каркасу відбувається завдяки утворенню водневих зв'язків між молекулами загусника, а також різних типів взаємодії між молекулами вуглеводнів дисперсійного середовища та їх асоціатів з агрегативними формуваннями дисперсної фази [9]. З наведених фото видно, що зміна температурного режиму синтезу приводить до формування різних типів структурного каркасу УМ. При низьких температурах утворюється багатошарова глибокоподібна аморфна дисперсна фаза, яка здатна міцно утримувати у своїх порожнинах дисперсійне середовище. Про це свідчить висока колоїдна стабільність зразка УМ (кількість виділеної оливи) і максимально тверда консистенція за показником пенетрації (таблиця). З підвищенням температури поряд з порожнистою глибокоподібною структурою збільшується кількість коротких волокон з незначним відношенням довжини до діаметру. Вони обумовлюють погіршення загусної здатності дисечовини. В той же час волокниста структура обумовлює помітне зростання температури крапання мастил.

При 150 °С вигляд мікроструктури зразка УМ помітно відрізняється від попередніх. Зникають порожнини, збільшується довжина волокон, зменшується їхній діаметр. Деякі з них

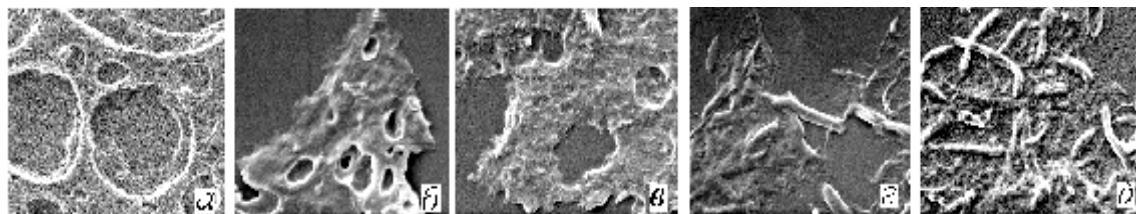


Рис. 2. Мікроструктура дисперсної фази УМ.
Температура термооброблення: *a* — 70 , *б* — 105, *в* — 125, *г* — 150, *д* — 170 °С.

приймають вигляд витягнутих, слабозігнутих або прямих пластинок. З'являються сплетені вузькі стрічки, спіралі і макароноподібні трубчасті формування. При 170 °С концентрація останніх в одиниці площі підвищується. Подібна мікроструктура УМ, синтезованих при 170 °С і вище із застосуванням аліфатичних амінів, зафіксована в роботі [9]. Саме утворенням трубчастих, макароноподібних, порожнистих з середини агрегацій автори пояснюють покращення термічних характеристик і погіршення реологічних властивостей тиксотропних систем.

Треба відмітити, що температура крапання зразків УМ, синтезованих в інтервалі 150—170 °С, зростає несуттєво, тенденція ж до їх розрідження зберігається.

У таблиці наведено дані по оцінюванню МС синтезованих тиксотропних систем. Слід зауважити, що цей показник — один з найважливіших параметрів оцінки експлуатаційних властивостей антифрикційних мастил. При механічному деформуванні суттєво змінюється структура мастила і погіршуються його основні показники якості [10]. Це пов'язано зі зміною розмірів і форми структурного каркасу мастила, а також з послабленням сил зв'язків між окремими його частинками. Ступінь та тип руйнувань у трьохмірній системі загусника обумовлені природою та складом мастила, температурою, тривалістю і інтенсивністю деформування.

Різниця $P_2 - P_1 = \Delta P$ оцінює МС мастил наступним чином: при $\Delta P < 30$ МС відмінна, при $\Delta P = 30-60$ добра, при $\Delta P = 61-100$ задовільна, при $\Delta P > 100$ незадовільна [6]. Згідно ж з деякими специфікаціями НАТО на мастила для наземної техніки, зокрема, MIL-G-10924F, показник $\Delta P > 60$ є бракувальним.

Дані таблиці засвідчили, що УМ на дисечовині — продукти взаємодії ОДА та МДІ, механічно стабільні. Зі зростанням температури синтезу МС покращується і після 150 °С досягає величини 18—19 одиниць (мінімальні значення ΔP). На рис. 3 наведено зображення мікроструктури УМ після тривалого деформування.

Рис. 3 показує, що мікроструктура УМ, незалежно від температури синтезу, після механічного руйнування стає майже ідентичною. На всіх фото спостерігається утворення високорозвиненої структурної сітки з великою кількістю можливих контактів між її елементами в одиниці об'єму. На зображеннях *a* та *б* можна помітити сліди порожнин з вихідної губкоподібної системи дисперсної фази, але переважають асоціати тонких коротких волокон, зчеплених або скручених між собою. Такі короткі волокна загусника з незначним відношенням довжини до діаметру (низьким ступенем анізотропії) обумовлюють погіршення загусної

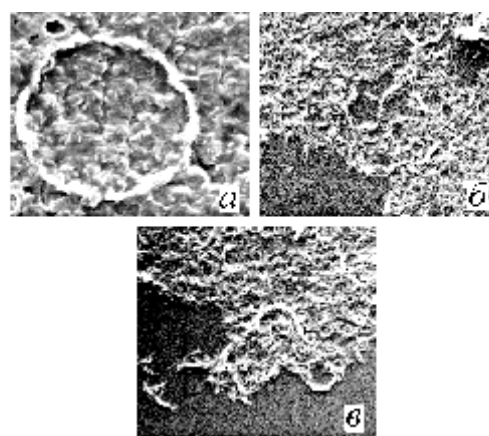


Рис. 3. Мікроструктура дисперсної фази УМ після механічного руйнування. Температура термооброблення: *a* — 105, *б* — 125, *в* — 170 °С.

здатності дисечовини. Зруйнована дисперсна фаза УМ, одержаного при 170 °С, характеризується в основному короткими волокнистими стрічко-, голко- та паличкоподібними структурними елементами, щільно переплетеними у всіх напрямках. На фото в добре видно також скручені довгі ланцюги та спіралі. Така структура дисперсної фази є стабільною до механічного руйнування, а УМ на її основі може тривалий термін експлуатуватися у вузлі тертя.

ВИСНОВКИ. За реакцією 4,4'-дифенілметан-діізоціанату з октадециламіном синтезовано дисечовину — загусник уреатних мастил. Протікання реакції у потрібному напрямку підтверджено даними ІЧ-спектроскопії. Досліджено вплив температури синтезу на властивості мастильної композиції. Встановлено, що з підвищенням температури покращуються термічна і механічна стабільність тиксотропної системи, але погіршується колоїдна стабільність та реологічні властивості. За допомогою скануючої електронної мікроскопії встановлені зміни у мікроструктурі дисперсної фази колоїдної системи зі зміною температури синтезу. Показано, що висока механічна стабільність уреатних мастил даного складу пов'язана з перетвореннями їхнього структурного каркасу. Виявлені температурні закономірності структуроутворення дисперсної фази можуть бути використані для вибору раціональних режимів синтезу даних мастильних композицій.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА УРЕАТНЫХ ТИКСОТРОПНЫХ СИСТЕМ

Л.В.Железный*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, ул. Мурманская, 1, Киев, 02660, Украина
* e-mail: leonid_zhelezny@mail.ru*

Представлены результаты исследований особенностей синтеза, коллоидной структуры и свойств уреатных тиксотропных систем. Установлено, что образование дисперсной фазы в нефтяном масле происходит за счет наличия олеофильной группы в молекуле алифатического амина, а также полярных групп в молекуле димочевины, формирующих посредством водородных связей надмолекулярные структуры. Обнаружено, что температура синтеза влияет на термические, реологические и механические свойства системы.

К л ю ч е в ы е с л о в а: уреатная тиксотропная система, синтез, диизоцианат, амин, димочевина, микроструктура.

FEATURES OF SYNTHESIS OF UREA THIXOTROPIC SYSTEMS

L.V.Zheleznyi*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry
of National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Murmanskaya Str., Kyiv, 02660, Ukraine
* e-mail: leonid_zhelezny@mail.ru*

The researching results of the synthesis, colloidal structure and properties of urea thixotropic systems are represented. It was revealed that the formation of a disperse phase in the oil originates due to the presence of oleophilic groups in the molecule of aliphatic amine and polar groups in the molecule diurea, which are forming through hydrogen bonds supra-molecular structures. It is founded, that temperature of the synthesis affects on the thermal, mechanical and rheological properties of the system.

K e y w o r d s: urea thixotropic system, synthesis, diisocyanate, amine, diurea, microstructure.

ЛІТЕРАТУРА

1. Железный Л.В., Любинин И.А. Высокотемпературные пластичные смазки: состояние и перспективы производства в странах СНГ // Трение и смазка в машинах и механизмах. -2013. -№ 3. -С. 21–30.
2. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. -М.: Мир, 2006.
3. Izsue G., Krafft S.A. Infrared Spectroscopy in the Development and Manufacture of Lubricating Grease // NLGI Spokesman. -1988. -67, № 8. -Р. 165–231.
4. Никишина З.М., Бутовец В.В., Лендьел И.В., Страшенко М.Я. Высокотемпературные полимочевинные смазки // Химия и технол. топлив и масел. -1987. -№ 4. -С. 12–14.
5. Samman N. High temperature greases // NLGI Spokesman. -2007. -70, №.11. -Р. 14–23.
6. Кламани Д. Смазки и родственные продукты. Синтез, свойства, применение, международные стандарты. -М.: Химия, 1988.
7. Ищук Ю.Л. Состав, структура и свойства пластичных смазок. -Киев: Наук. думка, 1996.
8. Чекан В.А., Маркова Л.В., Пинчук Т.И., Ивахник А.В. Препарирование пластичных смазок для исследования их структурного каркаса методом ска-

- нирующей электронной микроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. -2005. -№ 8. -С. 36–38.
9. Wei Y., Lidan Y., Shanwei Zh. A Study on Structure and Mechanism of Diurea Grease // NLGI Spokesman. -2003. -67, № 7. -Р. 14–19.
10. Железний Л.В., Мартынюк Н.А., Папейкин А.А., Курбатова М.В., Любинин И.А. Определение механической стабильности высокотемпературных антифрикционных смазок // Мир нефтепродуктов. Вестн. нефтяных компаний. -2007. -№ 5. -С. 34–36.
1. Zheleznyi L.V., Lyubinin I.A. High-temperature greases: state and prospects of production in the CIS. *Russ. Chem. Rev.* 2013. (3): 21.
2. Prech E., Buhlmann F., Affolter K. *Definition of the structure of organic compounds. Tables of Spectral Data.* (Moscow: Mir, 2006). [in Russian].
3. Izsue G., Krafft S.A. Infrared Spectroscopy in the Development and Manufacture of Lubricating Grease. *NLGI Spokesman*. 1988. 67: 165.
4. Nikishina Z.M., Butovets V.V., Lengyel I.V., Strashenko M.J. The high-temperature polyurea greases. *Russ. Chem. Rev.* 1987. (4): 12.
5. Samman N. High temperature greases. *NLGI Spokesman*. 2007. 70 (11): 14.
6. Klamann D. *Lubricants and related products. Synthesis, properties and application of international standards.* (Moscow: Chemistry, 1988). [in Russian].
7. Ischuk Y.L. *The composition, structure and properties of greases.* (Kiev: Nauk. Dumka, 1996). [in Russian].
8. Chekan V.A., Markova L.V., Pinchuk T.I., Ivakhnik A.V. Dissection of greases for the study of the structural frame by scanning electron microscopy. *Russ. Chem. Rev.* 2005. (8): 36.
9. Wei Y., Lidan Y., Shanwei Zh. A Study on Structure and Mechanism of Diurea Grease. *NLGI Spokesman*. 2003. 67 (7): 14.
10. Zheleznyi L.V., Martyniuk N.A., Papeykin A.A., Kurbatova M.V., Lyubinin I.A. Determination of mechanical stability of the high-temperature anti-friction greases. *Russ. Chem. Rev.* 2007. (5): 34.

Надійшла 25.01.2017

УКАЗАТЕЛЬ К ТОМУ 82

"УКРАИНСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ЖУРНАЛА" ЗА 2016 ГОД *

Содержание тома

<i>Алексеев Я.С., Петко К.И.</i> Пергалоалкилирование N-алкил- <i>n</i> -толуолсульфамидов 1,2-дибромтетрафторэтаном (фреоном-114Б2)	6,	114
<i>Антрапцева Н.М., Биля-Зиялова Г.Н., Торопова А.К.</i> Термолиз твердого раствора Co(II) и Zn гидратированных фосфатов	9,	27
<i>Асаула В.Н., Яремчук Г.Г., Мирная Т.А.</i> Получение и оптические свойства мезоморфных нанокмползтов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами Ag/CdSe и Au/CdSe	7,	10
<i>Бабкина Н.В., Игнатова Т.Д., Шумский В.Ф., Гетманчук И.П., Воронцова Л.А.</i> Фазовая структура полиметилметакрилата, модифицированного сетчатым полиуретаном	4,	115
<i>Бей И.Н., Денисенко В.Д., Нестеренко Г.М., Слисенко О.В., Будзинская В.Л.</i> Теплофизические и механические свойства уретан-силикатных полимерных композитов с разным содержанием неорганического компонента	1,	59
<i>Бричка С.Я.</i> Количественная оценка структуроформирующего действия темплатов на синтез церия	3,	32
<i>Булавин В.И., Вьюнник И.Н.</i> Конверсия ионов лиония в катионы Цунделя в <i>n</i> -спиртах	4,	80
<i>Буряк Н.И.</i> Синтез наночастиц серебра в растворах	2,	91
<i>Буряк Н.И., Козин В.Ф.</i> Электрохимическое восстановление серебра из карбамид-хлоридного расплава	4,	111
<i>Буряк Н.И., Кочетова С.А., Козин В.Ф., Савчук А.В.</i> Электрохимический синтез наноструктурированных осадков родия из карбид-хлоридных расплавов	12,	104
<i>Бусько Н.А., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Мышак В.Д., Танаса Ф., Зануага М., Гудзенко Н.В.</i> Вторичные полиамид-полиэтиленовые смеси с термопластическими блоксополимерами как компатибилизаторами	10,	119
<i>Варченко В.В., Беликов К.Н.</i> Электрохимическое окисление трописетрона на угольно-пастовых электродах	3,	35
<i>Водзинский С.В., Кладько Л.Г., Мазепа А.В., Галкин Б.Н., Ишков Ю.В.</i> Синтез дихинолинилпорфиринов как потенциальных антибактериальных агентов	6,	118
Волков Сергей Васильевич (1935—2016)	4,	128
<i>Голиченко А.А., Овчаренко А.А., Штеменко Н.И., Штеменко А.В.</i> Синтез кластерного соединения дирения (III) с цистеином	2,	34
<i>Горбач Л.А., Бабкина Н.В., Луцык Е.Д., Воронцова Л.А., Бровко А.А.</i> Фазовая морфология вспененных бинарных полиуретан-полиметакрилатных полимерных матриц	10,	84
<i>Горбач Л.А., Бровко А.А., Сергеева Л.М., Луцык Е.Д., Сергеева Т.А.</i> Колориметрическая тест-система на основе молекулярно импринтированных полимеров для определения бисфенола А	12,	79
<i>Гордиенко В.П., Мустяца О.Н., Ковалева Г.Н.</i> Влияние совместного диспергирования линейного полиэтилена и карбидов на структуру и износостойкость термопластичных нанокмползтов	12,	86

* Полу жирным шрифтом обозначен номер журнала.

<i>Гордиенко В.П., Мустяца О.Н., Ковалева Г.Н.</i> Механохимическое модифицирование структуры и физико-механических свойств полиэтилена, содержащего карбиды Si, Ti и Mo	2,	124
<i>Гресь Е.В., Толстов А.Л., Лебедев Е.В.</i> Структура и оптические свойства композитов поливинилбутираль/ZnO, полученных золь-гель методом	10,	69
<i>Грицай Л.В., Омельчук А.А.</i> Получение циркония электрохимическим восстановлением его оксида в оксидно-хлоридных расплавах	4,	107
<i>Грищенко Л.Н., Безуглая Т.Н., Вакалюк А.В., Радкевич В.З., Мошкова Н.М., Ищенко Е.В.</i> Функционализация поверхностного слоя углеродного волокна бром- и серо-содержащими группами	3,	49
<i>Данилюк И.Ю., Васильевич Р.И., Васильевич А.И., Суйков С.Ю., Зародюк А.В., Мельник Д.О., Вовк М.В.</i> Циклосульфенирование N-(3-метоксифенил- и нафтил)амидов стирилуксусных кислот	12,	94
<i>Диденко Е.С., Козак Н.В., Бортницкий В.И., Комлякова О.М., Кленко В.В., Рухайло Н.В.</i> Влияние строения и функциональности блокированных ε-капролактамом изоцианатов на их термические свойства	8,	110
<i>Доленко С.А., Кравченко А.М., Пишико Г.Н.</i> Связывание летучих фенолов водорастворимыми гумусовыми кислотами	6,	123
<i>Дутка В.С., Ковальский Я.П., Дутка Ю.В.</i> Полимеризация виниловых мономеров в присутствии модифицированных аэросилов	4,	122
<i>Дышлева Л.Ф., Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Тимухин Е.В., Дога П.Г., Стоянова И.В.</i> Влияние термообработки в воздушной среде на оптические свойства застывших плавленых EuSe в NaCl–KCl	3,	8
<i>Железнова Л.И., Слюсарчук Л.И., Трунова Е.К.</i> Гетерофазный синтез биметаллических гексафторацетилацетонатных комплексов индия с переходными металлами	4,	69
<i>Железный Л.В.</i> Особенности синтеза уреатных тиксотропных систем	12,	117
<i>Захаркив И.Б., Зуй М.Ф.</i> Твердофазное микроэкстракционное концентрирование алифатических альдегидов C ₁ —C ₅ в форме производных o-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламина	2,	107
<i>Захарченко Б.В., Хоменко Д.М., Дорошук Р.А., Севериновская О.В., Старова В.С., Распертова И.В., Лампека Р.Д.</i> Синтез, строение и спектральные свойства комплекса палладия (II) с 3-(2-пиридил)-5-(3,4,5-триметоксифенил)-1,2,4-триазолом	7,	28
<i>Зинченко В.Ф., Кошкина Л.Ф., Павлинчук С.А., Нечипоренко А.В., Дога П.Г.</i> Влияние процессов старения на люминесценцию застывших плавленых сульфидов и селенидов Eu(II) в системе NaCl–KCl	4,	76
<i>Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Магунов И.Р., Стоянова И.В., Садковская Л.В., Пишеничный Р.Н.</i> Исследование взаимодействия в системе SiO–GeO ₂ спектроскопическими методами	11,	52
<i>Зинченко В.Ф., Соболев В.П.</i> Фториды и халькогениды металлов как материалы для интерференционной оптики	9,	3
<i>Зульфигаров А.О., Потаскалов В.А., Андрийко А.А.</i> Строение и термическое разложение триядерных комплексных соединений 2Co(+3): Ni(+2) с этаноламинами	7,	46
<i>Иваненко А.П., Компаниченко Н.М., Рудковская Л.М., Павленко Т.В., Омельчук А.А.</i> Синтез и структура допированных кобальтом твердых растворов на основе оксидов церия и циркония	7,	3

<i>Калугин В.Д., Киреев А.А., Кустов М.В., Сидоренко О.В., Опалева Н.С.</i> Электрохимическое восстановление метанола, этиленгликоля и глицерина в присутствии воды . . .	3,	45
<i>Киселев Д.В., Теребиленко К.В., Слободяник Н.С.</i> Влияние соотношения К/Р в фосфатно-молибдатных расплавах на образование фосфатов лантана	4,	88
<i>Кобылинский С.Н., Рябов С.В.</i> Сорбция и фотодеструкция метилоранжа в присутствии производных хитозана и диоксида титана	10,	75
<i>Кобылинский С.Н., Рябов С.В., Кошец И.А., Казанцева З.И., Козлова Т.В.</i> Сенсорные характеристики производных циклодекстрина	2,	117
<i>Кобылянская С.Д., Линева Б.А., Коваленко Л.Л., Белоус А.Г.</i> Синтез и исследование электрофизических свойств системы $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$	1,	17
<i>Ковалева С.А., Симурова Н.В., Майборода Е.И.</i> Синтез новых фосфорсодержащих конденсированных гетероциклических систем на основе N,N-диметиламиноформамидиновых производных 2-аминотиофена и 2-аминофурана	10,	91
<i>Козин В.Ф., Ближнюк А.В.</i> Электрохимическое восстановление комплексных соединений титана	1,	45
<i>Корж Е.А., Клименко Н.А., Смолин С.К., Кемалова Р.Э.</i> Моделирование равновесной адсорбции фармацевтических веществ на разнородных активных углях	6,	94
<i>Косилов В.В., Потапенко А.В., Кириллов С.А.</i> Особенности электрохимического сверхлитирования LiMn_2O_4	11,	59
<i>Кублановский В.С., Никитенко В.Н.</i> Исследование энергии реорганизации восстановления гидроксизетилиминодиацетатных комплексов палладия (II)	9,	50
<i>Купчик Л.А., Стрелко В.В., Сыч Н.В.</i> Кислотные катализаторы на основе сульфированных углеродных материалов для реакции гидролиза сахаридов	3,	27
<i>Лапко В.Ф., Сварковская И.П., Каниболоцкий В.А., Герасимюк И.П.</i> Особенности формирования нанокластеров Ag, Au и Pd в условиях восстановительной сорбции на кремнеземах с поверхностью различной природы	4,	92
<i>Лут Е.А., Галаган Р.Л., Яцук Л.Б.</i> Переменный ток промышленной частоты в циклической обратно-производной хронопотенциометрии	3,	40
<i>Малеваный С.М., Галагуз В.А., Панов Э.В.</i> Синтез в ацетатных расплавах нанокристаллов композита LiFePO_4/C и свойства катодного материала на их основе	7,	40
<i>Мальшиева Т.Л., Толстов А.Л.</i> Влияние межфазных взаимодействий на сорбционные и механические свойства органо-неорганических композитов на основе силиката натрия	3,	60
<i>Мальцева Т.В., Пальчик А.В.</i> Влияние размера пор неорганических ионообменных адсорбентов на основе сложных оксидных соединений Zr(IV)–P(V), Zr(IV)–P(V)–Mo(VI) на подвижность адсорбированных ионов Cs^+	6,	87
<i>Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Лисогор А.И., Куцый А.В.</i> Закономерности выделения водорода из раствора серной кислоты на катодах на основе карбида вольфрама	9,	43
<i>Милованова О.И., Малеваный С.М., Панов Э.В., Глушак Т.С.</i> Импеданс толстых пленок SnO_2 при адсорбции кислорода	12,	111
<i>Мищенко А.М.</i> Неэмпирическое исследование строения и спектральных характеристик таутомеров метилацетоацетата	5,	15
<i>Мищенко В.В., Ткачук М.М., Юзькова В.Д., Нечипорук В.В.</i> Изучение влияния строения двойного электрического слоя на стационарную кинетику N—NDR-систем в рамках теории Гуи—Чепмена—Штерна—Грэма	7,	54
<i>Мороз М.В.</i> Термодинамические свойства насыщенных твердых растворов фаз $\text{Ag}_7\text{GeS}_6(\text{I})$ и Ag—Ge—S—I , определенные методом ЭДС	7,	64

<i>Мылин А.Н., Брей В.В.</i> Селективная конверсия этанольного раствора глицерина в этил- лактат на $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе	2,	79
<i>Научному совету НАН Украины по проблеме “Неорганическая химия” – 60 лет</i>	9,	64
<i>Новоселова И.А., Кулешов С.В., Федоришена О.М., Карпушин М.А., Быков В.М.</i> Особен- ности электрохимического синтеза в солевых расплавах наноразмерных композит- ных материалов на основе карбидов вольфрама для электрокатализа	11,	67
<i>Омельянчик Л.О., Синяева Н.П., Луганская О.В., Пряхина В.М., Курченко Л.Г.</i> Определе- ние легирующих элементов в сталях атомно-абсорбционным методом	6,	108
<i>Орел Л.А., Кобрин Л.В., Синельников С.И., Радченко О.А., Штомпель В.И., Рябов С.В.</i> Кинетика высвобождения лекарственных препаратов из полимерных матриц, содержащих производные β -циклодекстрина	10,	109
<i>Правила для авторов</i>	8,	127,
<i>Перепелица А.П., Петренко Т.В., Хоменко Б.С., Лазаренко М.М.</i> Взаимодействие фос- фатной кислоты с карбонатным осадком	2,	95
<i>Перлова О.В., Чернецкая В.В.</i> Адсорбция соединений лантана и церия (III) на поверх- ности частиц парафина, модифицированных фосфиноксидом разнорадикальным	3,	14
<i>Пирский Ю.К., Панчишин Т.Н., Барановская О.Р.</i> Электрокатализаторы восстано- вления кислорода на основе карбида вольфрама с 3d-металлами	1,	40
<i>Погоренко Ю.В., Пшеничный Р.Н., Омельчук А.А., Трещеский В.В.</i> Механизм диффузии ионов фтора в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$ ($0 < x \leq 0.17$)	3,	3
<i>Погоренко Ю.В., Пшеничный Р.Н., Омельчук А.А., Трещеский В.В.</i> Проводимость и ионная подвижность твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnF}_{4+x}$	5,	3
<i>Погоренко Ю.В., Пшеничный Р.Н., Омельчук А.А., Трещеский В.В.</i> Синтез и проводя- щие свойства твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Gd)	11,	33
<i>Поторий М.В., Милан П.М.</i> Закономерности и особенности взаимодействия компонен- тов в системах $\text{Me}-\text{P}-\text{S}-(\text{Se})$, где Me – Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi	2,	71
<i>Профессор Леонид Фомич Козин (к 90-летию со дня рождения)</i>	8,	127
<i>Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Пишико Г.Н., Косоруков А.А., Демченко В.Я.</i> Неорганиче- ские сорбенты для извлечения меди (II) из водных сред	9,	34
<i>Пшеничный Р.Н., Павленко Т.В., Погоренко Ю.В., Омельчук А.А.</i> Твердые растворы $\text{Ba}_x\text{Zr}_y\text{Ce}_{1-x-y}\text{F}_{3-x+y}$ с фторид-ионной проводимостью	9,	22
<i>Пишико Г.Н., Пузырная Л.Н., Яцик Б.П., Косоруков А.А., Демченко В.Я.</i> Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов Zn/Al-слоистым двойным гидрокси- дом, интеркалированным $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионами	2,	100
<i>Ранский А.П., Диденко Н.А., Гордиенко О.А.</i> Синтез алкиламидов гетарил-2-тиокарбо- новой кислоты и комплексных соединений меди(II) на их основе	8,	117
<i>Рождественская Л.М., Дзязько Ю.С., Змиевский Ю.Г., Василюк С.Л., Беляков В.Н.</i> Ор- гано-неорганические мембранные материалы для ультрафильтрации биоло- гических объектов	5,	29
<i>Роик Н.В., Белякова Л.А., Дзязько М.А., Оранская Е.И.</i> Конструирование рН-чувстви- тельных супрамолекулярных структур на внешней поверхности мезопористых кремнеземов типа MCM-41	1,	31
<i>Руденчик Т.В., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Киселева Т.А., Остапук С.Н.</i> Новые сополи- меры на основе олигооксипропиленфумарата, диметакрилат триэтиленгликоля и стирола	3,	55
<i>Салиева Л.М., Сливка Н.Ю., Васильевич Р.И., Вовк М.В.</i> Синтез производных 2,3-дигид-		

роимидазо[2,1- <i>b</i>][1,3]тиазола электрофильной циклизацией 3-аллил-2-тиоксоимидазолидин-4-онов	5,	64
Самчук А.И., Красюк О.П., Петренко Т.В., Вовк К.В., Перепелица А.П. Исследование химического состава бишофита	8,	98
Сивергин Ю.М., Бодулев А.В., Ухова Н.В., Киреева С.М., Усманов С.М. К теории кинетики отверждения и структурообразования системы диэпоксид—диамин	5,	53
Слисенко О.В., Мамуня Е.П., Бей И.Н., Левченко В.В., Будзинская В.Л. Структурно-сорбционные свойства гидрофильных органо-неорганических композитов на основе полиакриламида и кремнезема, полученных <i>in situ</i>	8,	102
Соловьева Е.Д., Федорчук А.П., Попов М.А., Зависляк И.В., Белоус А.Г. Разработка композиционных магнитоуправляемых наногетероструктур на основе “толстая пленка феррита никеля со структурой шпинели – диэлектрический резонатор α -Al ₂ O ₃ ”	5,	10
Ставицкая С.С., Федоришин А.С., Стрелко В.В. Переэтерификация и этерификация триглицеридов для улучшения их свойств на углеродных катализаторах	2,	84
Старова В.С., Куличенко С.А. Колориметрическое определение белков на твердых поверхностях после мицеллярно-экстракционного извлечения в фазу додецилсульфата натрия	8,	84
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	1,	22
Струтинская Н.Ю., Бондаренко М.А., Кузьмин Р.Н., Затовский И.В., Слободяник Н.С. Синтез и исследование проводимости фосфатов Na _{5-x} M ^I _x Ti(PO ₄) ₃ (M ^I – Li, K, x=0, 1.0) со структурой NASICON	6,	81
Стысло Р.О., Гагор А., Белан Б.Д., Маняко М.Б., Гладышевский Р.Е. Взаимодействие компонентов в системе Sm—V—Si при 600 °С	7,	18
Сыч Н.В., Трофименко С.И., Пузий А.М., Цыба М.М., Викарчук В.М. Получение и физико-химические свойства активированных углей из лигноцеллюлозного сырья	6,	103
Теребиленко К.В., Бычков К.Л., Слободяник Н.С. Роль молибдена (VI) в стабилизации моноклинной модификации висмут ванадата	5,	38
Титов Ю.А., Слободяник Н.С., Краевская Я.А., Чумаков В.В. Изовалентное замещение атомов А-позиции в слоистой структуре MeLnB ^{III} _n O _{3n+1} (Me = Ba, Sr; B ^{III} =Sc, In)	2,	67
Трунова Е.К., Шовковая А.В. Некоторые аспекты координационной химии аминокарбоксифосфоновых комплексонов	11,	3
Файнлейб А.М., Гусакова К.Г., Лавренюк Н.С. Взаимодействие дицианового эфира бисфенола Е с анилином	1,	52
Федорчук О.И., Кобылинская Н.Г., Зайцев В.Н. Применение кремнезема, модифицированного каррагинаном, для селективного концентрирования и определения 1,4-диоксана	8,	73
Фрицкий И.О., Павлищук А.В., Голеня И.О., Сафьянова И.С. Структурные типы гидроксаматных металлокраунов	1,	3
Халявка Т.А., Камышан С.В., Цыба Н.Н. Физико-химические и фото-каталитические свойства композитных образцов на основе диоксида титана и титаната стронция	1,	27
Ходыкина М.О., Перишина Е.Д., Каздобин К.А., Трунова Е.К. Стабилизация нативного ферментного препарата на неорганических носителях каолине и аэросиле	9,	57
Цебриенко Т.В., Алексеева Т.Т., Менжерес Г.Я., Остапюк С.М. ИК-спектральные исследования гелей полититаноксида и гибридного полиуретана	10,	96
Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Барбалат Д.А., Михайлова А.С. Комплексообразование		

Mo(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопири- лия в растворах	11,	44
<i>Чорноус В.А., Мельник О.Я., Мельник Д.А., Вовк М.В.</i> 2-(5-имидазолил)замещенные 3-нит- рохромены: синтез, квантово-химическое исследование и пирролидино- и триази- лоаннелирование	5,	44
<i>Чудинович О.В.</i> Взаимодействие оксидов иттрия и неодима при температуре 1500 °С .	8,	92
<i>Шаранда М.Е.</i> Превращение некоторых альдегидов в карбоновые кислоты при вза- имодействии с водой на Cu–ZnO–Zr–O ₂ –Al ₂ O ₃ -катализаторе	4,	102
<i>Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Мазепа А.В.</i> Особенности конденсации гидразид- ных комплексов тетрахлорида олова с бензойным и 4-диметиламинобензойным альдегидами	3,	22
<i>Юрченко О.И., Ларин В.И., Титова Н.П., Черножук Т.В., Новак О.В.</i> Атомно-абсорбци- онное и атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой определение марган- ца в нефтепродуктах	2,	113
<i>Яценко Л.Н., Алексеева Т.Т., Цебриенко Т.В.</i> Термические свойства органо-неорганичес- кого ВПС на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититанок- сида, полученного золь-гель методом	5,	71

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

Замовляйте "Український хімічний журнал" на I півріччя 2017 року!

Шановні читачі !

Передплату можна оформити в будь-якому відділенні зв'язку України. Журнал виходить щодвамісяці.

Ф.СП - 1

Державний комітет зв'язку України											
АБОНЕМЕНТ	на журнал 74495										
Український хімічний журнал	індекс видання										
найменування видання	Кількість комплектів										
на 2017 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Куди											
поштовий індекс						адреса					
Телефон відділення зв'язку											
Кому											
прізвище, ініціали											
ДОСТАВНА КАРТКА ДОРУЧЕННЯ											
пв	місце	літер.	на журнал 74495			індекс видання					
Український хімічний журнал											
найменування видання											
Вар-тість	передпл.	грн.	коп.	Кількість							
	переадресування	грн.	коп.	комплектів							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Куди											
поштовий індекс						адреса					

Перевірте правильність оформлення передплати!

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата. При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.