

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 80
январь
2014

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

КОМПАНИЧЕНКО Н.М., ІВАНЕНКО О.П., ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Іонна провідність нестехіометричних фторидів ітербію	3
ФЕДИНА В.М., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.С. Кристалічна структура сполук RRe_2 ($R = Gd, Dy, Er$)	7
СТРУТИНСЬКА Н.Ю., ЗАТОВСЬКИЙ І.В., СЛОБОДЯНИК М.С., КОВБА Я.Ю. Синтез та дослідження фосфатоборатів кальцію з апатитовим типом структури	11
ЗИНЧЕНКО В.Ф., ЧИГРИНОВ В.Е., МАГУНОВ І.Р., МОЗКОВА О.В. Оптичні властивості композитів систем EuX ($X = S, Se$)—Ge та одержаних з них покриттів	15
КРАВЧЕНКО А.А., ГРЕБЕШОК А.Г., ЛОБАНОВ В.В., ДЕМ'ЯНЕНКО С.М., ЦЕНДРА О.М. Вплив електролітичного середовища на протолітичні властивості поверхні кремнезему	21
ТЕРЕБИЛЕНКО К.В. Кристалізація ферум (III) фосфатів з вольфраматних розплавів	27

Органічна хімія

КАПІТАНОВ І.В., ПРОКОП'ЄВА Т.М., САДОВСЬКИЙ Ю.С., СОЛОМОЙЧЕНКО Т.М., ТУРОВСЬКА М.К., ПІСКУНОВА Ж.П., РАЗУМОВА Н.Г., ПОПОВ А.Ф. Міцелярні ефекти димерних імідазолієвих ПАР у процесах переносу ацильних груп на гідроксид- і гідропероксид-іони	30
ЗАСУХА С.В., ГУЗИР О.І., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Арил α -фтор- і α -хлорметилєнбісфосфонові кислоти та їх хлорангідриди	38

Хімія високомолекулярних сполук

САВЧЕНКО І.О., СИРОМЯТНИКОВ В.Г. Азобензольні полімери: сучасні напрямки застосування	44
ТКАЧЕНКО І.М., ОСТАПЮК С.М., СИДОРЕНКО О.В., ШЕКЕРА О.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Синтез та властивості фторованого в ядро сульфовмісного поліарилового етеру	63

Содержание

Неорганическая и физическая химия

КОМПАНИЧЕНКО Н.М., ИВАНЕНКО А.П., ПШЕНИЧНИЙ Р.Н., ОМЕЛЬЧУК А.А. Ионная проводимость нестехиометрических фторидов иттербия	3
ФЕДИНА В.М., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.С. Кристаллическая структура соединений RRe_2 ($R = Gd, Dy, Er$)	7
СТРУТИНСКАЯ Н.Ю., ЗАТОВСКИЙ И.В., СЛОБОДЯНИК Н.С., КОВБА Я.Ю. Синтез и исследование фосфатоборатов кальция с апатитовым типом структуры	11
ЗИНЧЕНКО В.Ф., ЧИГРИНОВ В.Э., МАГУНОВ И.Р., МОЗГОВАЯ О.В. Оптические свойства композитов систем EuX ($X = S, Se$)—Ge и полученных из них покрытий	15

КРАВЧЕНКО А.А., ГРЕБЕНЮК А.Г., ЛОБАНОВ В.В., ДЕМЬЯНЕНКО Е.Н., ЦЕНДРА О.М. Влияние электролитической среды на протолитические свойства поверхности кремнезема . . .	21
ТЕРЕБИЛЕНКО Е.В. Кристаллизация феррум (III) фосфатов из вольфраматных расплавов . . .	27

Органическая химия

КАПИТАНОВ И.В., ПРОКОПЬЕВА Т.М., САДОВСКИЙ Ю.С., СОЛОМОЙЧЕНКО Т.Н., ТУРОВСКАЯ М.К., ПИСКУНОВА Ж.П., РАЗУМОВА Н.Г., ПОПОВ А.Ф. Мицеллярные эффекты димерных имидазолиевых ПАВ в процессах переноса ацильных групп на гидроксид- и гидропероксид-ионы . . .	30
ЗАСУХА С.В., ГУЗЫРЬ О.И., ШЕРМОЛОВИЧ Ю.Г. Арил α -фтор- и α -хлорметиленбисфосфоновые кислоты и их хлорангидриды . . .	38

Химия высокомолекулярных соединений

САВЧЕНКО И.А., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г. Азобензолные полимеры: современные направления использования . . .	44
ТКАЧЕНКО И.М., ОСТАПОК С.Н., СИДОРЕНКО А.В., ШЕКЕРА О.В., ШЕВЧЕНКО В.В. Синтез и свойства фторированного в ядро сульфосодержащего полиарилового эфира . . .	63

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

KOMPANICHENKO N.M., IVANENKO A.P., PSHENYCHNYI R.N., OMELCHUK A.A. Ionic conductivity of nonstoichiometric ytterbium fluorides . . .	3
FEDINA V.M., GLADYSHEVSKII R.Ye. Crystal structure of the compounds RRe_2 ($R = Gd, Dy, Er$) . . .	7
STRUTYNSKAYA N.Yu., ZATOVSKII I.V., SLOBODYANIK N.S., KOVBA Ya.Yu. Synthesis and investigation of phosphatoborates calcium with apatite-type structure . . .	11
ZINCHENKO V.F., CHYGRYNOV V.E., MAGUNOV I.R., MOZGOVAYA O.V. Optical properties of composites of systems EuX ($X = S, Se$)—Ge and the coatings received from them . . .	15
KRAVCHENKO A.A., GREBENYUK A.G., LOBANOV V.V., DEMIANENKO E.N., TSENDRA O.M. Effect of electrolytic medium on protolytic properties of silica surface . . .	21
TEREBILENKO Ye.V. Crystallization of iron (III) phosphates from tungstate melts . . .	27

Organic Chemistry

KAPITANOV I.V., PROKOP'eva T.M., SADOVSKII Yu.S., SOLOMOICHENKO T.N., TUROVSKAYA M.K., PISKUNOVA Zh.P., RAZUMOVA N.G., POPOV A.F. Micellar effects of gemini imidazolium surfactants in acyl transfer to hydroxide and peroxide ions . . .	30
ZASUKHA S.V., GUZYR A.I., SHERMOLOVICH Yu.G. (Aryl)(α -fluoro)- and (aryl)(α -chloro)methylenebisphosphonic acid and their chloranhydrides . . .	38

Chemistry of High-Molecular Compounds

SAVCHENKO I.A., SYROMYATNIKOV V.G. Azobenzene-containing polymers: modern directions of application . . .	44
TKACHENKO I.M., OSTAPYUK S.N., SIDORENKO A.V., SHEKERA O.V., SHEVCHENKO V.V. Synthesis and properties of sulfonated nucleus-fluorinated aromatic polyethers . . .	63

УДК: 546.16:659+544.623

Н.М.Компаніченко, О.П.Іваненко, Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук

ІОННА ПРОВІДНІСТЬ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ ФТОРИДІВ ІТЕРБІЮ

Мостовим методом на змінному струмі частотою 70 кГц у температурному інтервалі 773—298 К вивчено провідність нестехіометричних сполук ітербію різного складу ($\text{YbF}_{1.91-2.37}$), а також YbF_3 . На логарифмічних залежностях провідності від оберненої температури для всіх досліджених сполук спостерігається перегин, що є типовим для фарадеївського фазового переходу. Максимальне значення провідності спостерігається для фториду ітербію складу $\text{YbF}_{2.03}$ з низькою щільністю упаковки флюоритоподібних кристалів.

ВСТУП. Виконані останнім часом дослідження показали, що унікальні транспортні властивості мають тверді електроліти на основі фторидів рідкісноземельних елементів, іонна провідність яких в інтервалі 200—300 °С знаходиться у межах десятих долей $(0.8-2.0) \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Слід зазначити, що електронна провідність на 3–4 порядки менша за іонну. Фторпровідні тверді електроліти (ФТЕЛ) з успіхом можуть бути використані в різних електрохімічних пристроях: для розробки та створення хімічних джерел струму, сенсорів з метою визначення кисню та сірки в газовому середовищі, а також біосенсорів для визначення окремих ферментів і т.п. [1–5].

Окрім кристалічних фаз, провідність по фтору має велика група склоподібних та склокристалічних речовин як перспективних матеріалів для широкого практичного використання в сучасній науці та техніці.

Найбільш високу іонну провідність мають фторпровідні тверді електроліти, які кристалізуються в двох структурних типах — флюориті та тісоніті: в першому кристалізується ~50 %, в другому — ~27 % від усіх знайдених нестехіометричних фаз. У цих же фазах спостерігається найбільш сильне порушення стехіометрії [4]. Вважають, що провідність та рухливість фторидних аніонів пов'язана саме з порушенням стехіометрії в кристалах, яка викликана гетеровалентними ізоморфними заміщеннями, і залежить від концентрації дефектів у зазначених структурах та ступеня їх впорядкованості. Таке заміщення може реалізовуватись вже в системі $\text{MF}_3\text{—MF}_2$, метал якої змінює валентність від 3 до 2 при утво-

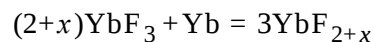
ренні нестехіометричних сполук [4, 5].

Низька щільність упаковки флюоритоподібних кристалів, складний характер ізоморфного заміщення, значна власна неупорядкованість при підвищених температурах дозволяють отримувати в системах $\text{MF}_3\text{—MF}_2$ тверді розчини з широким інтервалом гомогенності [6].

На жаль, закономірності, що відображають залежність транспортних характеристик у фторидних фазах з різним якісним та кількісним складом, у бінарних системах $\text{MF}_3\text{—MF}_2$ не виявлені. Інформація щодо впливу зазначених факторів на провідність нестехіометричних фаз вкрай обмежена.

З огляду на викладене вище, дослідження, спрямовані на виявлення фундаментального взаємозв'язку між складом, структурою та транспортними властивостями фторпровідних фаз, є, безумовно, не тільки науковою, але й прикладною проблемою. З цією метою досліджували провідність фаз різного складу та структури системи $\text{YbF}_3\text{—YbF}_2$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Фториди ітербію нижчих ступенів окислення YbF_{2+x} одержували відновленням YbF_3 (кваліфікації х.ч.) однойменним металом за реакцією:



при різних співвідношеннях компонентів. Металічний ітербій (марки М-1) подрібнювали до розмірів частинок 0.1—0.15 мм надфілем у сухому боксі. Після цього метал обробляли 0.1 н. HCl , промивали ацетоном і сушили у вакуумі. Суміш металу і трифториду завантажували в кварцеву

ампулу, нагрівали у вакуумі до повного видалення повітря і герметизували. Ампулу з сумішшю нагрівали в печі шахтного типу і витримували в інтервалі температур 700—800 °С у залежності від маси реакційної суміші протягом 7—28 год.

Завдяки випаровуванню ітербію та утворенню на поверхні кварцевої ампули металічного „дзеркала” [7] взаємодії між компонентами суміші та SiO_2 не відбувалось.

Ідентифікацію фаз, отриманих в результаті синтезу, проводили за допомогою хімічного і рентгенофазового (РФА) аналізів, інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття (ДВ). РФА здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання) методом порошку, ідентифікацію фаз — за допомогою картотеки ASTM. ІЧ-спектроскопію виконували на спектрофотометрі Specord M-80 в області від 4000 до 200 см^{-1} на таблетованих зразках з бромідом калію. Спектроскопію дифузного відбиття досліджували на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin-Elmer) у діапазоні 200—2500 нм.

Електропровідність вивчали за допомогою мосту змінного струму Р5083 в інтервалі температур 773—298 К при частоті 70 кГц в атмосфері аргону. Зразки пресували в таблетки діаметром 10 мм і товщиною 2.0—2.5 мм при 150—200 атм, на поверхню яких для зменшення перехідного опору та забезпечення надійного контакту з струмопідводами наносили срібло. Досліджуваний об'єкт поміщали в трубчасту кварцеву піч з терморегулятором, в якій створювали захисну атмосферу.

Питому електропровідність розраховували за рівнянням: $\sigma = l/S \cdot R$, де l — товщина таблетки; S — площа контакту; R — опір таблетки.

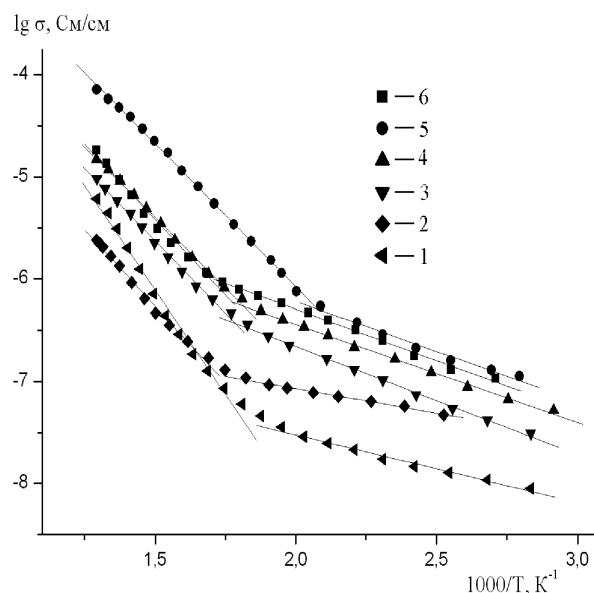
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Електроперенос у фторидів стехіометричного складу, які мають флюоритову структуру і не містять домішок та не збуджені електромагнітним випромінюванням, визначається рухом іонних дефектів за механізмом Френкеля [8]. Для них власна електронна провідність дуже низька (10^{-7} — 10^{-9} См/см) через високий ступінь іонності та велике значення ширини забороненої зони. Збільшення величини провідності (σ) можна досягнути лише при дії збуджуючих факторів, наприклад, при надлишку або недостатці по відношенню до стехіометрії кількості фтору або при підвищенні температури.

При синтезі сполук ітербію нижчих ступенів окиснення утворюються як базові структури, так і надструктури. Аналіз отриманих рентгенографічних даних за допомогою програм Match та Index дозволив визначити сингонію кристалічної ґратки, її параметри. Так, фаза $\text{YbF}_{1.91}$ з надлишком металу і сполуки майже стехіометричного складу $\text{YbF}_{2.01-2.03}$ кристалізуються в кубічній структурі з параметрами: $a = 5.6078, 5.5886, 5.5978$ Å з об'ємом елементарної комірки $V = 176.35, 174.55, 175.41$ Å³ відповідно. Фаза $\text{YbF}_{2.07}$ кристалізується в кубічній базовій структурі: $a = 5.5949$ Å, $V = 175.265$ Å³. Всі ці фази відносяться до твердого розчину заміщення [9]. Фаза $\text{YbF}_{2.37}$, що кристалізується також у кубічній структурі ($a = 5.5737$ Å, $V = 173.15$ Å³), індексується як окрема сполука [9].

ІЧ-спектри поглинання та спектри ДВ синтезованих сполук ітербію YbF_{2+x} приведені в роботі [10].

На рисунку наведені температурні залежності електропровідності досліджених зразків. Параметри провідності розраховували за рівнянням Арреніуса—Френкеля:

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{\Delta E_a}{kT},$$



Залежність логарифму провідності фторидних сполук ітербію від оберненої температури: 1 — $\text{YbF}_{3.00}$; 2 — $\text{YbF}_{2.01}$; 3 — $\text{YbF}_{2.37}$; 4 — $\text{YbF}_{2.07}$; 5 — $\text{YbF}_{2.03}$; 6 — $\text{YbF}_{1.91}$.

Характеристики іонної провідності сполук ітербію з кубічною структурою

Склад сполуки і параметри ґратки, Å	ΔT , К	ΔE_a , eV	$\lg A$, (См/см)·К	σ , См/см	T , К
YbF _{1.91} , $a = 5.6078$	369–595	0.24 ± 0.01	–1.15	$1.2 \cdot 10^{-7}$ $1.2 \cdot 10^{-6}$	369 595
	618–773	0.68 ± 0.02	2.50	$1.5 \cdot 10^{-6}$ $1.4 \cdot 10^{-5}$	618 773
YbF _{2.01} , $a = 5.5886$	396–549	0.14 ± 0.004	–3.00	$4.1 \cdot 10^{-8}$ $1.1 \cdot 10^{-7}$	396 549
	572–773	0.63 ± 0.02	1.30	$1.3 \cdot 10^{-7}$ $2.2 \cdot 10^{-6}$	572 773
YbF _{2.03} , $a = 5.5978$	358–479	0.20 ± 0.01	–1.58	$1.4 \cdot 10^{-7}$ $4.4 \cdot 10^{-7}$	358 479
	499–773	0.62 ± 0.01	2.87	$5.2 \cdot 10^{-7}$ $5.3 \cdot 10^{-5}$	499 773
YbF _{2.07} , $a = 5.5949$	343–533	0.23 ± 0.005	–1.39	$5.5 \cdot 10^{-8}$ $4.9 \cdot 10^{-7}$	343 533
	573–773	0.63 ± 0.01	2.15	$6.4 \cdot 10^{-7}$ $1.1 \cdot 10^{-5}$	573 773
YbF _{2.37} , $a = 5.5737$	353–565	0.25 ± 0.007	–1.39	$3.5 \cdot 10^{-8}$ $4.7 \cdot 10^{-7}$	353 565
	587–773	0.65 ± 0.01	2.11	$6.3 \cdot 10^{-7}$ $6.5 \cdot 10^{-6}$	587 773
YbF ₃ *	353–553	0.19 ± 0.01	–2.89	$9.0 \cdot 10^{-9}$ $6.4 \cdot 10^{-8}$	353 553
	593–773	0.94 ± 0.02	3.83	$1.3 \cdot 10^{-7}$ $4.6 \cdot 10^{-6}$	593 773

* Структура тісоніта.

де A — передекспоненціальний множник; ΔE_a — енергія активації провідності.

Дослідження електропровідності порошкоподібних зразків фторидів ітербію, які кристалізуються у флюоритовій структурі, дозволяють на приведених залежностях виділити дві лінійні ділянки. На логарифмічних залежностях провідності від оберненої температури для всіх сполук спостерігається зміна температурного ходу, що є типовим для фарадєївського фазового переходу. Його пов'язують з виходом частини іонів фтору у великі октаедричні порожнини флюоритової структури з утворенням дефектів по Френкелю [8]. Розраховані значення енергій активації представлені в таблиці.

Максимальна фтор-іонна провідність ха-

ктерна для фториду ітербію складу YbF_{2.03}, що є наслідком низької щільності упаковки флюоритоподібних кристалів [6] ($a = 5.5978$ Å) у порівнянні зі складом YbF_{2.01} ($a = 5.5886$ Å), одержаного при більш високій температурі синтезу (800 °С) і витримуванні 28 год при 750 °С, а також зі сполукою YbF_{2.37} ($a = 5.5737$ Å), структура яких ущільнена. Через більшу впорядкованість катіонів ітербію в структурі сполук складу YbF_{2.01} та YbF_{2.37} значення величин провідності наближаються до YbF₃.

ВИСНОВКИ. Електропровідність нестехіометричних сполук ітербію складу YbF_{2.01–2.07} залежить від щільності кубічної структури, яка зменшується при зміні параметру ґратки (наприклад, a від 5.5978 до 5.5886 Å). При збільшенні вмісту фтору в сполуці YbF_{2.37} величини електропровідності наближаються до значень трифториду ітербію. На температурних залежностях електропровідності усіх досліджених сполук у координатах $\ln \sigma — 1/T$ реєструються дві лінійні ділянки. Зміна кута нахилу обумовлена фарадєївським фазовим переходом.

Близькі значення електропровідності сполук ітербію різного складу, які кристалізуються в базових структурах з кубічною гранецентрованою ґраткою, дають підстави вважати, що частка електронної провідності в них незначна.

РЕЗЮМЕ. Мостовым методом при переменном токе частотой 70 кГц в температурном интервале 773—298 К исследована проводимость нестехиометрических соединений иттербия различного состава (YbF_{1.91–2.37}), а также YbF₃. На логарифмических зависимостях проводимости от обратной температуры для всех исследованных соединений наблюдается перегиб, который является типичным для фарадеевского фазового перехода. Максимальное значение проводимости имеет фторид иттербия состава YbF_{2.03} с низкой плотностью упаковки флюоритоподобных кристаллов.

SUMMARY. The conductivity of nonstoichiometric ytterbium compounds of different composition

($\text{YbF}_{1.91-2.37}$) and YbF_3 has been studied by the bridge method with 70 kHz alternating current in a temperature range of 773—298 K. Logarithmic plots of conductivity against reciprocal temperature exhibit a kink for all investigated compounds, which is typical of faradaic phase transition. The maximum conductivity value is observed for ytterbium fluoride $\text{YbF}_{2.03}$ with low packing density of fluoride-like crystals.

ЛІТЕРАТУРА

1. Потанин А.А. // Рос. хим. журн. -2001. -**45**, № 5-6. -С. 58—63.
2. Соболев Б.П. // Рост кристаллов. -1990. -**18**. -С. 223.
3. Сорокин Н.И. // Электрохимия. -2006. -**42**, № 7. -С. 828—844.

4. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Pt 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. -Moscow: Institute of Crystallography; Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000.
5. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. -2007. -**52**, № 5. -С. 870—892.
6. Мури́н И.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. науки. -1984. -**1**, № 2. -С. 53—61.
7. Круглых А.А. Павлов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. -1966. -**1**, № 1. -С. 178—189.
8. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. -М.: Наука, 1977.
9. Greis O. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1977. -**430**. -S. 175—198.
10. Kompanichenko N.M., Omel'chuk A.O., Ivanenko O.P., Zinchenko V.F. // J. Fluor. Chem. -2010. -**131**, № 2. -P. 282—287.

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

Надійшла 15.10.2013

В.М.Федина, Р.Є.Гладишевський

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $R\text{Re}_2$ ($R = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$)

Спінанням порошків металів із наступною електродуговою плавкою спечених таблеток синтезовано сполуки GdRe_2 , DyRe_2 та ErRe_2 . За допомогою рентгенівської дифракції встановлено кристалічну будову цих сполук: структура типу MgZn_2 , символ Пірсона $hP12$, просторова група $P6_3/mmc$, параметри елементарної комірки: $a = 5.4291(2)$ і $c = 8.8522(5)$ Å для GdRe_2 , $a = 5.3700(2)$ і $c = 8.7670(4)$ Å для DyRe_2 , $a = 5.37305(7)$ і $c = 8.77701(19)$ Å для ErRe_2 . Координаційні многогранники атомів у структурі сполук $R\text{Re}_2$ такі: 16-вершинник Франка–Каспера (лавесівський многогранник) для атома R та ікосаедри для атомів Re . У структурі атоми Re утворюють сітки кагоме, які особливі тим, що в половині трикутників відстані Re-Re скорочені по відношенню до суми атомних радіусів Re на 6.3 (для GdRe_2), 5.6 (DyRe_2), 5.3 % (ErRe_2) і приблизно відповідають сумі ковалентних радіусів.

ВСТУП. Синтез інтерметалічних сполук та дослідження їхніх кристалічних структур є одним з основних завдань неорганічної хімії [1]. Отримана інформація є важливою для створення нових функціональних матеріалів на основі цих сполук. В свою чергу, для передбачення необхідних фізико-хімічних властивостей інтерметалідів необхідно, насамперед, звертати увагу на властивості простих речовин, з яких здійснюють синтез, відомості про їхню будову та точні кристалографічні характеристики. Варто зазначити, що сполуки за участю рідкісноземельних металів (R), як і сполуки з Re часто використовують як каталізатори деяких органічних перетворень, а також як ефективні абсорбенти H_2 . Відповідно до бази даних [2], сполуки $R\text{Re}_2$ (структурний тип MgZn_2 , символ Пірсона $hP12$, просторова група $P6_3/mmc$) вивчали автори праць [3–11] методом Дебая–Шеррера для отримання параметрів елементарних комірок, за виключенням сполуки з Y , для якої було проведено повне рентгеноструктурне дослідження. Тому метою нашої праці було прецизійне визначення параметрів елементарних комірок та координат атомів кристалічних структур сполук $R\text{Re}_2$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Труднощі синтезу сполук $R\text{Re}_2$ зумовлені значними відмінностями в значеннях температур плавлення і питомої густини між R та Re ($T_{\text{пл}} = 798\text{—}1663$ °C і $\rho = 4.47\text{—}9.85$ г·см⁻³ для R ; $T_{\text{пл}} = 3180$ °C і $\rho = 21$ г·см⁻³ для Re) [12]. Зважаючи на це, синтез здійснювали в два етапи: спінанням спресованих у таблетки порошків металів високої чисто-

ти у вакуумованих ампулах при температурі 800 (48 год) та 1000 °C (10 год) та електродуговою плавкою спечених таблеток в атмосфері аргону на мідному водоохолоджуваному поді. Для зняття напруг натерті у порошок зразки для рентгенівської дифракції відпалювали у вакуумованих кварцевих ампулах при 200 °C впродовж 4 год.

Масиви рентгенівських дифракційних даних отримували на порошковому дифрактометрі ДРОН-2М (випромінювання FeK_α , сцинтиляційний детектор, геометрія Бреґґа–Брентано, діапазон кутів $20 \leq 2\theta \leq 130^\circ$, крок — 0.02°). Для ідентифікації фаз використовували комплекс програм STOE WinXPow [13]. Кристалічну структуру диренідів рідкісноземельних металів уточнювали повнопрофільним методом Рітвельда за дифрактограмами зразків, знятих на дифрактометрі HZG-4a (випромінювання CuK_α , сцинтиляційний детектор, геометрія Бреґґа–Брентано, діапазон кутів $15 \leq 2\theta \leq 130^\circ$, крок — 0.02° , час витримки в точці 18 с) за допомогою комплексу програм FullProf Suite [14]. Умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структур сполук наведено на рис. 1 та у табл. 1, координати та ізотропні параметри зміщення атомів — у табл. 2.

Кристалічна структура сполук GdRe_2 , DyRe_2 та ErRe_2 належить до структурного типу MgZn_2 (символ Пірсона $hP12$, просторова група $P6_3/mmc$, параметри елементарної комірки: $a = 5.4291(2)$ і $c = 8.8522(5)$ Å для GdRe_2 , $a = 5.3700(2)$ і $c = 8.7670(4)$ Å для DyRe_2 , $a = 5.37305(7)$ і $c = 8.77701(19)$ Å для ErRe_2). Зразки $R\text{Re}_2$ ($R = \text{Gd}, \text{Dy}$ та Er) вия-

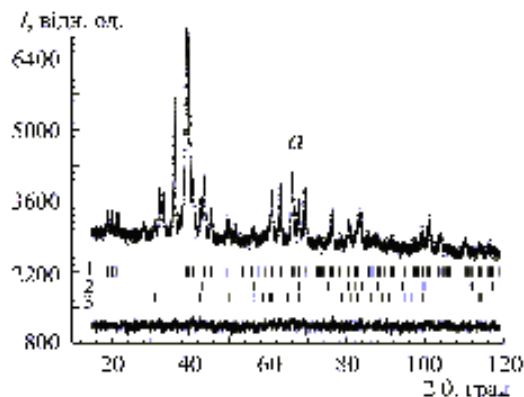
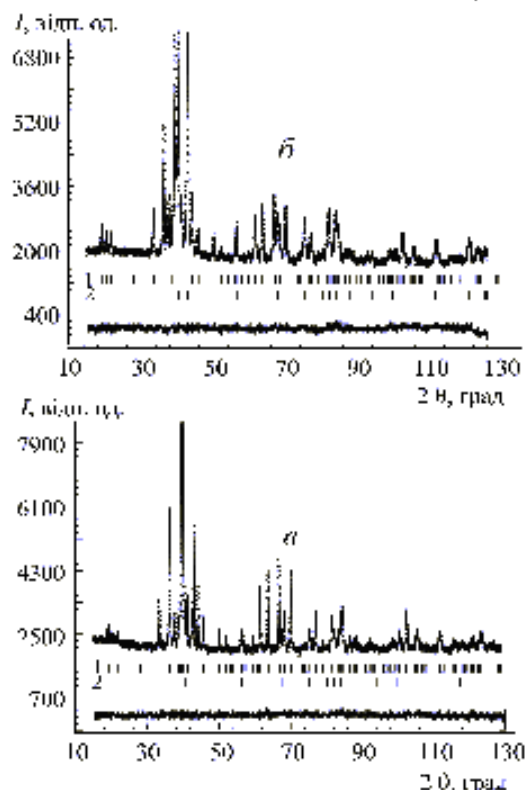


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразків складів $Gd_{33.3}Re_{66.7}$, $Dy_{33.3}Re_{66.7}$ та $Er_{33.3}Re_{66.7}$ ($CuK\alpha$ -випромінювання). *a*: 1 — $GdRe_2$; 2 — Re ; 3 — Gd ; *b*: 1 — $DyRe_2$; 2 — Re ; *в*: 1 — $ErRe_2$; 2 — Re . Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl фаз.

вил
тиф
пик

вані нами дирениди рідкісноземельних металів кристалізуються в структурному типі $MgZn_2$ ($hP12$, $P6_3/mmc$), який відносять до фаз Лавеса, і який доволі часто зустрічається серед структур інтерметалідів (рис. 2). У роботі [15] описано природу утворення цих фаз. Структура фаз Лавеса AB_2 характеризується співвідношенням атомних радіусів $r_A/r_B \approx 1.225$ ($r_{Gd}/r_{Re} = 1.32$, $r_{Dy}/r_{Re} = 1.29$, $r_{Er}/r_{Re} = 1.28$ [12]), що дозволяє інтерпретувати їх як щільну упаковку атомів різного радіуса. Згідно з [15], щільно упакована структура отримується не зближенням позитивно заряджених жорстких сфер з однорідним електронним газом, розподіленим по міжвузлях, а перекриванням зовнішніх сферичних s -оболонки атомів металів до суміщення максимумів електронної густини. Ці перекривання приводять до утворення металічних зв'язків—перекривань вздовж напрямків $A-A$, $B-B$ чи $A-B$. Строго сферична форма s -орбіталей атомів приводить до реалізації кубічної структури типу $MgCu_2$, а сфероїдальність s -орбіталей — до гексагональної структури типу $MgZn_2$. Меншій деформації сфероїдів відповідає гексагональний структурний тип $MgNi_2$. Крім того, у атомів B компонента може відбуватись збу-



дження, розщеплення чи перекривання зовнішніх (p , d)-оболонки, що повинно привести до виникнення ковалентної складової в зв'язках між атомами B .

Кожний великий за розміром атом A (R) оточений 12 малими за розміром атомами B (Re) і чотирма атомами A , розташованими на вершинах тетраедра. Кожний атом B оточений шість-

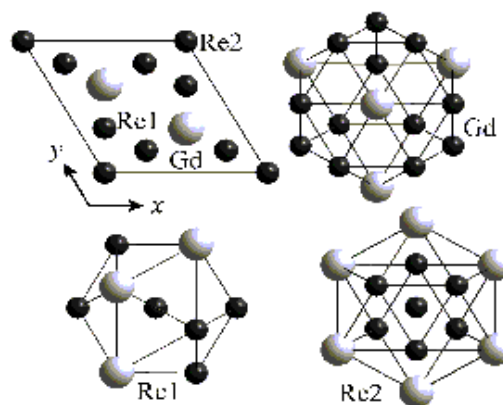


Рис. 2. Проекція кристалічної структури сполуки $GdRe_2$ на площину xy та координаційні многогранники атомів.

Т а б л и ц я 1

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структури сполук $R\text{Re}_2$, $R = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ (MgZn_2 , $hP12$, $P6_3/mmc$)

Параметри	GdRe_2	DyRe_2	ErRe_2
Вміст основної фази, %	87.49(5)	66.42(9)	80.00(3)
Параметри комірки, Å: a	5.4291(2)	5.3700(2)	5.37305(7)
c	8.8522(5)	8.7670(4)	8.77701(19)
Об'єм комірки V , Å ³	225.96(13)	218.94(12)	219.44(10)
Густина D_X , г·см ⁻³	15.570	16.228	16.336
Параметр текстури G , [напрям]	0.985(2), [001]	0.983(4), [110]	0.972(5), [111]
Інтервал 2θ (крок), град	15–119 (0.02)	15–126 (0.02)	15–130 (0.02)
Час витримки в точці, с	18	18	18
Параметри ширини піків: U	0.14(3)	0.20(2)	0.300(10)
V	–0.14(5)	0.18(3)	–0.396(12)
W	0.279(14)	0.112(8)	0.178(4)
Параметр змішування η	0.756(13)	0.534(12)	0.604(10)
Параметри асиметрії піків: P_1	0.077(6)	0.111(6)	0.145(5)
P_2	0.027(2)	0.057(2)	0.021(2)
Фактори розбіжності: R_B	0.0563	0.0640	0.0657
R_F	0.0810	0.0759	0.0759
R_p	0.0154	0.0209	0.0178
R_{wp}	0.0195	0.0270	0.0227
χ^2	1.13	1.52	1.20
Кількість уточнених параметрів	24	24	24

Т а б л и ц я 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук $R\text{Re}_2$, $R = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ (MgZn_2 , $hP12$, $P6_3/mmc$)

Сполука	Атом	ПСТ	Координати атомів			$B_{\text{ізо}}$, Å ²
			x	y	z	
GdRe_2	Re1	6h	0.1754(4)	0.3509(8)	1/4	1.63(4)
	Gd	4f	1/3	2/3	0.5666(3)	1.05(5)
	Re2	2a	0	0	0	1.61(8)
DyRe_2	Re1	6h	0.1725(4)	0.3451(7)	1/4	1.55(3)
	Dy	4f	1/3	2/3	0.5628(2)	0.97(4)
	Re2	2a	0	0	0	1.46(1)
ErRe_2	Re1	6h	0.1720(3)	0.3441(6)	1/4	0.82(3)
	Er	4f	1/3	2/3	0.5643(2)	0.23(3)
	Re2	2a	0	0	0	0.94(5)

ма сусідами, які розміщені по вершинах октаедра. Координаційні многогранники атомів у структурі сполук $R\text{Re}_2$ такі: 16-вершинник Франка–Каспера (лавесівський многогранник) для атома R та ікосаедри для атомів Re (рис. 2).

У структурі типу MgZn_2 частина атомів меншого розміру (положення Re1) утворює плоскі сітки кагоме (при $z = 1/4$ та $3/4$), які складаються з шестикутників, що сполучені вершинами. Між шестикутниками утворюються проміжки у вигляді рівносторонніх трикутників з двома протилежними орієнтаціями (рис. 3). Особливою

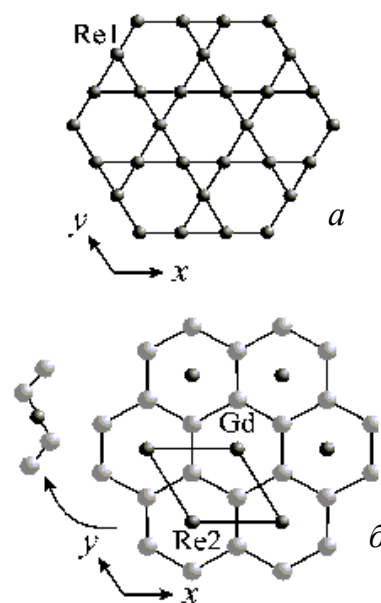


Рис. 3. Сітки кагоме, утворені атомами Re при $z = 1/4$ та $3/4$ (виділено трикутники з коротшими відстанями Re-Re) (a); гексагональні гофровані сітки з атомів R і Re при $z \approx 0$ та $1/2$ (b).

ознакою трикутників однієї з орієнтацій є кластерування атомів, адже відстань Re-Re стає коротшою по відношенню до суми атомних радіусів ($\delta_{\text{Re-Re}} = 2.745$ Å) і приблизно відповідає сумі ковалентних радіусів ($\delta_{\text{Re-Re}} = 2.560$ Å): відповідні міжатомні відстані Re-Re для

GdRe₂ становлять 2.5715(10) Å, для DyRe₂ — 2.590(4) Å і для ErRe₂ — 2.5998(12) Å. Як видно з рис. 3, кожен атом Re утворює не чотири рівноцінні зв'язки, а два з відстанню, яка приблизно відповідає сумі ковалентних радіусів, тоді як два інших — сумі атомних радіусів. Можна припустити, що атом Re утворює частково два ковалентні і два металічні зв'язки. Завдяки цьому в шарах атомів при $z = 1/4$ та $3/4$ формуються трикутні угруповання Re₃, які і є частиною сіток кагоме.

Інший шар атомів існує при $z \approx 0$ та $1/2$ у вигляді гофрованих гексагональних сіток з атомів R, всередині кожного шестикутника знаходиться атом Re (положення Re₂).

ВИСНОВКИ. Сполуки GdRe₂, DyRe₂ та ErRe₂ кристалізуються в гексагональному структурному типі MgZn₂ і складаються з двох шарів атомів, які чергуються вздовж кристалографічного напрямку [001]. Один з них — сітки кагоме, де спостерігається кластерування атомів Re з утворенням трикутників Re₃. При збільшенні порядкового номера рідкісноземельного металу відстані Re–Re в межах кластерів незначно зростають.

РЕЗЮМЕ. Спеканием порошков металлов с последующей электродуговой плавкой полученных таблеток синтезированы соединения GdRe₂, DyRe₂ и ErRe₂. С помощью рентгеновской дифракции установлено кристаллическое строение этих соединений: структура типа MgZn₂, символ Пирсона *hP12*, пространственная группа *P6₃/mmc*, параметры элементарной ячейки: $a = 5.4291(2)$ и $c = 8.8522(5)$ Å (для GdRe₂), $a = 5.3700(2)$ и $c = 8.7670(4)$ Å (DyRe₂), $a = 5.37305(7)$ и $c = 8.77701(19)$ Å (ErRe₂). Координационные полиэдры атомов в структуре соединений RRe₂ следующие: 16-вершинник Франка–Каспера (лавесовский полиэдр) для атома R, а также икосаэдры для атомов Re. В структуре атомы Re формируют сетки кагоме, особенность которых проявляется в том, что в половине треугольников расстояния Re–Re укорочены по отношению к сумме атомных радиусов Re на 6.3 (для GdRe₂), 5.6 (DyRe₂), 5.3 % (ErRe₂) и приблизительно соответствуют сумме ковалентных радиусов.

SUMMARY. The compounds GdRe₂, DyRe₂ and ErRe₂ were synthesized by heating of powdered metals and arc-melting of pellets. The crystal structures of these compounds were established by X-ray powder diffraction: MgZn₂ type of structure, Pearson symbol *hP12*, space group *P6₃/mmc*, unit-cell parameters $a = 5.4291(2)$ and $c = 8.8522(5)$ Å for GdRe₂, $a = 5.3700(2)$ and $c = 8.7670(4)$ Å for DyRe₂, $a = 5.37305(7)$ and $c = 8.77701(19)$ Å for ErRe₂. The coordination polyhedra of the atoms in the structure of the compounds are as follows: 16-vertex Frank–Kasper polyhedron (Laves polyhedron) for the rare-earth atom and icosahedra for the Re atoms. The Re atoms form kagome nets. The peculiarity of the nets is the distance Re–Re in half of the triangles, which is shorter than the sum of the atomic radii of Re by 6.3 (for GdRe₂), 5.6 (DyRe₂), 5.3 % (ErRe₂) and approximately equal to the sum of the covalent radii of Re.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Intermetallic compounds. Crystal structures of intermetallic compounds* / Eds. J.H. Westbrooke, Fleischer. -London: John Wiley & Sons, 2000.
2. Villars P., Calvert L.D. // Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. -Metals Park (Ohio): ASM, 1985. -1-3. -P. 3258.
3. Бадаева Т.А., Дашевская Л.И. // Изв. АН СССР. Металлы. -1970. -№ 4. -С. 189—193.
4. Черкашин С.С., Теслюк М.Ю., Франкевич Д.П. // Кристаллография. -1967. -12, № 4. -С. 712—713.
5. Савицкий Е.М., Хамидов О.Х. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1965. -1, № 11. -С. 1873—1877.
6. Elliott R.P. // Coll. Abs. 4 Conf. Rare Earth Res. -1964. -P. 215—245.
7. Савицкий Е.М., Хамидов О.Х. // Изв. АН СССР. Металлы. -1968. -№ 6. -С. 158—162.
8. Савицкий Е.М., Хамидов О.Х. // Кристаллография. -1965. -10, № 6. -С. 917—918.
9. Szklarz E.G., Giorgi A.L. // J. Less-Common Met. -1981. -81, № 2. -P. 349—351.
10. Савицкий Е.М., Хамидов О.Х., Тылкина М.А. // Кристаллография. -1965. -10, № 6. -С. 917—918.
11. Compton V.B., Matthias B.T. // Acta Crystallogr. -1959. -12. -P. 651—654.
12. Эмсли Дж. Элементы / Пер. с англ. -М.: Мир, 1993.
13. STOE WinXPow (2.21). Hilpertstr. 10, D-64295 Darmstadt, 2007.
14. Rodriguez-Carvajal J. // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -№ 26. -P. 12—19.
15. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. -М.: Наука, 1988.

Н.Ю.Струтинська, І.В.Затовський, М.С.Слободяник, Я.Ю.Ковба

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФОСФАТОБОРАТІВ КАЛЬЦІЮ З АПАТИТОВИМ ТИПОМ СТРУКТУРИ

Встановлено закономірності формування фосфатоборатів кальцію апатитового типу в умовах твердофазного синтезу чи розплавної взаємодії. Синтезовано ряд твердих розчинів $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{BO}_2$. Присутність BO_3 - та BO_2 -груп у складі одержаних зразків встановлено за даними ІЧ-спектроскопії.

ВСТУП. До широковідомого сімейства апатитів $\text{M}_{10}(\text{AO}_4)_6\text{X}_2$ (М — лужно-земельний йон, AO_4 — PO_4 , AsO_4 , VO_4 , SiO_4 чи GeO_4 , а X — гідроксид, оксид, карбонат, галогенід-йони) відноситься значна кількість природних мінералів різного складу та синтетичних сполук, що кристалізуються у гексагональній чи псевдогексагональній сингонії. Існування різноманіття сполук-аналогів обумовлено гнучкістю апатитового каркасу до заміщення в катіонній та аніонній підґратках, що є визначальним при одержанні сполук з комплексом практично важливих властивостей. Це зумовлює постійний інтерес до дослідження апатитів і створення на їх основі матеріалів для медицини [1–3] та каталізу [4–6]. Слід також відмітити, що апатитові каркаси являються ефективними матрицями для люмінофорів [7, 8] та лазерних матеріалів [9]. Зокрема, апатити, що доповані РЗЕ, вважають перспективною основою для нових оптичних матеріалів [8, 10]. У цьому аспекті актуальним є створення змішано-аніонних фосфато-боратних матриць апатитового типу, що передбачає зниження ефектів гасіння люмінесценції з одночасним покращенням механічної і хімічної стійкості матриці.

У даній роботі представлені результати дослідження закономірностей формування фосфато-борату кальцію з апатитовим типом структури в умовах твердофазної або розплавної взаємодії. Одержані зразки охарактеризовано з використанням методів рентгенографії порошку та ІЧ-спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез фосфато-боратів кальцію було здійснено з використанням двох підходів — твердофазної та розплавної взаємодії. У першому випадку співвідношення вихідних компонентів задавали у моль-

них частках: $\text{Ca}:\text{P}:\text{B} = 5:2.75:1.25$ та $\text{Ca}:\text{P}:\text{B} = 5:2.6:1.4$. Для цього ретельно перетирали розраховані кількості вихідних компонентів (карбонату кальцію, борної кислоти та гідрофосфату амонію) та одержані шихти піддавали ступінчастій термообробці в інтервалі температур $500\text{—}1000\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 40 год. Після кожної стадії нагрівання проміжні продукти взаємодії перешихтовували та аналізували з використанням методів порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії.

Дослідження взаємодії у сольовому розплаві проводили наступним чином. Спочатку готували сольовий розплав (флюс) шляхом плавлення еквімолярної суміші хлоридів натрію та калію при температурі $700\text{ }^\circ\text{C}$. В отриманий розплав вносили суміш ретельно перетертих вихідних компонентів (метафосфат кальцію та борна кислота) у мольних співвідношеннях $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 : \text{H}_3\text{BO}_3$ 3:1 чи 5:1. Суміш витримували протягом 3 год в ізотермічних умовах, після чого розплав охолоджували до кімнатної температури, а одержані кристалічні продукти взаємодії відмивали від флюсу дистильованою водою.

Фазовий склад синтезованих зразків встановлювали за допомогою методу рентгенографії порошку (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, графітовий монохроматор перед лічильником; метод 2 θ безперервного сканування зі швидкостями від 1 або 2 $^\circ/\text{хв}$; діапазон $2\theta = 5.0\text{—}90.0^\circ$), а типи аніонів у їх складі — з використанням ІЧ-спектроскопії (спектри записано на спектрометрі Nicolet Nexus FTIR в таблетках KBr у діапазоні $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Аналіз результатів порошкової рентгенографії для зразків, які було синтезовано твердофазним мето-

дом, засвідчив формування монофазних продуктів апатитового типу, що належать до пр.гр. $P6_3/m$. Розраховані параметри їх елементарних комірок, що наведені у таблиці, виявили зменшення обох параметрів елементарної комірки по мірі зростання кількості бору у складі сполуки.

Параметри елементарних комірок для фосфатоборатів апатитового типу (пр.гр. $P6_3/m$)

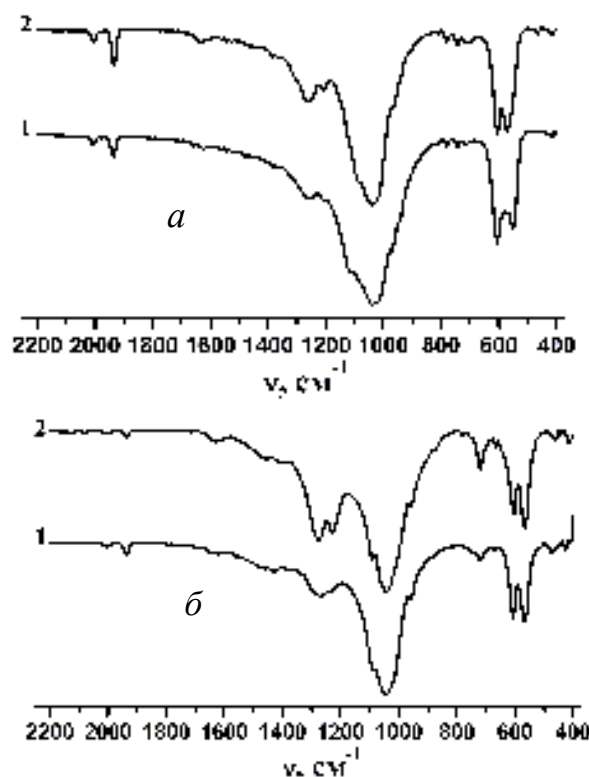
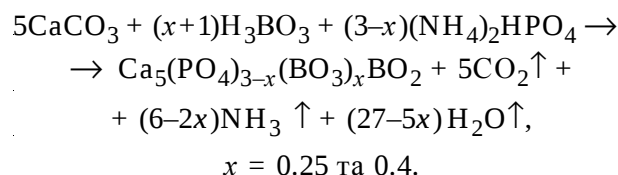
Фосфато-борат	a	c
	Å	
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{BO}_3)_{0.25}\text{BO}_2$	9.364(7)	6.926(4)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{2.6}(\text{BO}_3)_{0.4}\text{BO}_2$	9.342(5)	6.913(4)

Положення та інтенсивність коливальних мод в ІЧ-спектрах обох синтезованих сполук (рисунок, a) є подібним і свідчить про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніона (смуги в частотній області $1120\text{--}950\text{ см}^{-1}$, які належать асиметричним та симетричним коливанням PO_4 -тетраєдрів) та двох типів боратних груп (BO_3^{3-} та лінійної BO_2^-). Коливальні моди при $1302, 1253, 1210$ та $780, 772, 755\text{ см}^{-1}$ належать, відповідно, асиметричним і симетричним коливанням BO_3^{3-} -групи, відносна інтенсивність яких зростає при збільшенні кількості бору у складі сполуки. Дублет при 2002 та 1932 см^{-1} відноситься до асиметричних коливань $^{10}\text{B}\text{--O}$ та $^{11}\text{B}\text{--O}$ лінійної групи BO_2^- , інтенсивність яких корелює з ізотопним розподілом бору: 19.9% ^{10}B та 80.1% ^{11}B . Подібні смуги вперше були зафіксовані для метаборатвмісних галогенідів лужних металів (NaCl : 2067 та 1997 см^{-1}) [11, 12], а згодом також були знайдені для апатитів, які містили BO_2^- -групу (2007 та 1939 см^{-1}) [13, 14], та у метаборатвмісному содаліті [15].

Слід відмітити, що відносна інтенсивність зазначених коливальних мод для двох синтезованих зразків відрізняється меншою мірою, порівняно з інтенсивністю смуг групи BO_3^{3-} . Це в першому наближенні є свідченням зростання ступеня заміщення фосфату метаборатними групами при збільшенні кількості борату у вихідній шихті.

Однозначне встановлення локалізації BO_3^{3-} -груп у матриці можливе лише у випадку прове-

дення структурних досліджень. Однак на основі літературних даних та результатів ІЧ-спектроскопії для синтезованих зразків можна прогнозувати існування бороксидних груп, як в позиції PO_4 (у формі BO_3 — В-тип заміщення), так і у позиції OH -груп (у формі лінійної BO_2 — А-тип заміщення) відносно матриці гідроксиапатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Таким чином, враховуючи результати порошкової рентгенографії (відсутність сторонніх кристалічних фаз), склад синтезованих зразків можна відобразити формулами $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{BO}_3)_{0.25}\text{BO}_2$ і $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.6}(\text{BO}_3)_{0.4}\text{BO}_2$, а взаємодія у системі відбувається у відповідності до схеми:



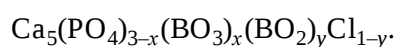
ІЧ-спектри фосфатоборатів кальцію $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{BO}_3)_{0.25}\text{BO}_2$ (1) і $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.6}(\text{BO}_3)_{0.4}\text{BO}_2$ (2), синтезованих методами твердофазної (a) та розплавної (b) (вихідні співвідношення $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3 = 3:1$ (1) і $5:1$ (2)) взаємодії.

Іншим підходом до синтезу фосфато-борату кальцію була взаємодія фосфату кальцію з борною кислотою у сольовому розплаві (евтектична суміш NaCl—KCl). Відомо, що використання сольових розплавів при одержанні неорганічних сполук має ряд переваг, а саме надає змогу контролювати розмір кристалітів, проводити синтез при порівняно невисоких температурах та досягати перетворення вихідних речовин у кінцевий продукт за коротший час.

Контроль за взаємодією метафосфату кальцію та борної кислоти в сольовому розплаві здійснювали шляхом періодичного відбору проб розплаву. Проби відмивали водою та аналізували з використанням оптичної мікроскопії та ІЧ-спектроскопії. Початок формування апатитової фази було зафіксовано вже через 30 хв в умовах ізотермічного нагрівання розплаву, кількість якої з часом збільшувалась. На користь гетерофазної взаємодії між $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ та B_2O_3 свідчать результати порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії відмитих проб, які було відібрано в різні проміжки часу взаємодії. В ІЧ-спектрах виявлені коливальні моди, що властиві як поліфосфат-аніона, так і ізольованим PO_4 -тетраедрам. При чому відносна інтенсивність смуг останніх зростала з часом ізотермічного нагрівання.

Рентгенофазовий аналіз кінцевих продуктів свідчить про утворення апатитових фаз (пр.гр. $P6_3/m$), а їх ІЧ-спектри наведено на рисунку, б. Положення та інтенсивність смуг у спектрах близькі до відповідних смуг, які спостерігалися для зразків, що одержано методом твердофазної взаємодії. Це засвідчує наявність ортофосфатного типу аніона, BO_3 - та BO_2 -груп у складі продуктів синтезу (частотна область $980\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ відповідає симетричним та асиметричним коливанням тетраедрів PO_4 , а смуги при $1253, 1210\text{ см}^{-1}$ і в області $780\text{—}755\text{ см}^{-1}$ — асиметричним і симетричним коливанням BO_3 -груп). Слід відмітити, що відносна інтенсивність смуг при 2000 і 1932 см^{-1} (належать асиметричним коливанням лінійної BO_2 -групи), практично не залежить від співвідношення компонентів у вихідному розплаві. Однак у випадку коливальних мод BO_3 -груп спостерігається зростання інтенсивності смуг в області $1200\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ для зразку, одержаного з розплаву зі значенням $P/B = 6$ (співвідношення вихідних компонентів $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 : \text{H}_3\text{BO}_3 = 3:1$). Та-

ким чином, взаємодія борної кислоти (борного ангідриду) з поліфосфатом кальцію у хлоридному розплаві відбувається у гетерогенній фазі і супроводжується деполімеризацією фосфатного ланцюга, що є наслідком заміщення фосфатної групи боратною і приводить до формування апатитової фази. При цьому зростання кількості борату у вихідному розплаві по відношенню до фосфатної складової зумовлює збільшення ступеня заміщення фосфату боратом, однак не впливає на кількість BO_2 -груп, а склад отриманих сполук описує формула



Отже, з використанням методу твердофазного синтезу та взаємодії у сольовому розплаві одержано ряд фосфато-боратів кальцію апатитового типу. Встановлено присутність BO_3 - та BO_2 -груп у структурі синтезованих зразків, що свідчить про реалізацію одночасного А,В-типу заміщення в апатитовій матриці. Таке подвійне заміщення повинно безпосередньо впливати на симетрію оксигенового оточення кальцію, а відповідно, і РЗЕ допанту при легуванні матриці апатиту, що слід використати при одержанні нових люмінесцентних матеріалів.

РЕЗЮМЕ. Установлены закономерности формирования фосфатоборатов кальция апатитового типа в условиях твердофазного синтеза или расплавного взаимодействия. Синтезирован ряд твердых растворов $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{BO}_2$. Наличие BO_3 - и BO_2 -групп в составе полученных соединений установлено по данным ИК-спектроскопии.

SUMMARY. The peculiarities of formation of phosphatoborates calcium with apatite-type structure have been studied using both synthetic methods solid state reaction and interaction in flux. The solid solutions with general formula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{BO}_2$ have been prepared. The existence of BO_3 - and BO_2 -units in composition obtained compounds were defined using the data of IR-spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hench L.L., Wilson J. An Introduction to Bioceramics. -Singapore: Word Scientific, 1993.
2. Wopenka B., Pasteris J.D. // Mater. Sc. Eng. -2005. -25, № 2. -P. 131—143.
3. LeGeros R.Z. // Monographs in Oral Science. Н.М.Мы-

- ers / Ed. Basel Karger. -1991. -**15**. -P. 37—58.
4. *Matsumura Y., Moffat J.B.* // J. Catal. -1994. -**148**, № 1. -P. 323—333.
5. *Hyuk Jun J., Lee T.-J., Hoon L.T. et al.* // Ibid. -2004. -**221**, № 1. -P. 178—190.
6. *Matsumura Y., Moffat J.B.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1996. -**92**, №11. -P. 1981—1984.
7. *Pappalardo R.G., Walsh J., Hunt R.B.* // J. Electrochem. Soc. -1983. -**130**, № 10. -P. 2087—2096.
8. *Deloach L.D., Payne S.A., Kway W.L. et al.* // J. Lumin. -1994. -**62**, № 2. -P. 85—94.
9. *Budin J.P., Michel J.C., Auzel F.* // J. Appl. Phys. -1979. -**50**. -P. 641—647.
10. *Ternane R., Panczer G., Cohen-Adad M.Th. et al.* // Opt. Mater. -2001. -**16**, № 1—2. -P. 291—300.
11. *McDonald R.S.* // Spectrochim. Acta. -1959. -**15**, № 1. -P. 773—773.
12. *Morgan H.W., Staats P.A.* // J. Appl. Phys. -1962. -**33**, № 1. -P. 364—366.
13. *Ito A., Aoki H., Akao M. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. -1988. -**96**, № 1114. -P. 707—709.
14. *Chen S., Hoffmann S., Carrillo-Cabrera W. et al.* // J. Solid State Chem. -2010. -**183**, № 3. -P. 658—661.
15. *Pietsch H.-H.E., Fechtelkord M., Buhl J.-C.* // J. Alloys Compd. -1997. -**257**, № 1—2. -P. 168—174.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 23.07.2013

В.Ф.Зінченко, В.Е.Чигринов, І.Р.Магунов, О.В.Мозкова

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ СИСТЕМ EuX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)—Ge
ТА ОДЕРЖАНИХ З НИХ ПОКРИТТІВ

Досліджено оптичні властивості компонентів і композитів систем EuS—Ge та EuSe—Ge , виявлено суттєвий вплив їхньої взаємодії на характер ІЧ-спектрів пропускання. Встановлено, що в одержаних з композитів покриттях зберігається таке ж співвідношення короткохвильових меж областей пропускання, що й для EuS та EuSe . Співвідношення показників заломлення покриттів відповідає правилу Мосса. Зроблено висновок про можливість прояву CVD-механізму випаровування композитів. У покриття з композиту EuS—Ge виявлено високий рівень оптичних та експлуатаційних властивостей.

ВСТУП. Халькогеніди Європію є цікавими об'єктами для досліджень в області хімії твердого тіла через своєрідну здатність до стабілізації валентного стану Eu(II) при аніонній заміні халькогену на важчий аналог ($\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$) [1, 2]. Складні сполуки типу халькошпінелей Європію виявили властивості перспективних плівкоутворюючих матеріалів з високими показниками заломлення для середнього і дальнього ІЧ-діапазонів спектру [3, 4].

Халькогеніди Європію (II) є практично непрозорими у видимому діапазоні спектру: EuS має майже чорне, а EuSe — чорно-червоне забарвлення. Аномальний гіпсохромний зсув короткохвильової межі (λ_1) області прозорості при аніонній заміні на важчий аналог в цілому є характерним для халькогенідів Європію (II) і обумовлений, як йшлося вище, стабілізацією його валентного стану Eu(II) при послабленні основності аніона ($\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Se}^{2-}$). Те ж стосується і термічної міцності й температури топлення, яка становить 2200 і 2450 °C для EuS та EuSe відповідно [5].

У попередніх роботах досліджено процеси термічного випаровування у вакуумі композитів систем ZnS—Ge [6] та ZnSe—Ge [7] і встановлено CVD (chemical vapor deposition) механізм цього явища, що полягає у хімічній взаємодії між компонентами з утворенням летких продуктів (Zn та GeX , де $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) у газовій фазі з наступною конденсацією на підкладці з регенерацією вихідних речовин у нанодисперсному стані. Оскільки компоненти (Eu , S , Se), з яких складаються халькогеніди Європію, є доволі леткими, можна передбачити аналогічний механізм випаровування і конденсації композитів EuX—Ge .

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідними реактивами слугували синтезовані прямим синтезом з елементних речовин в ампулі з кварцевого скла сульфід складу EuS та селенід EuSe . Сульфід Європію (II) попередньо прожарювали в інертній атмосфері для видалення надлишку сульфурі. Як другий компонент системи застосовували монокристалічний германій напівпровідникової чистоти (марки ГЭ). Матеріали розтирали в агатовій ступці до тонкодисперсного стану, змішували в стехіометричному співвідношенні EuX—Ge , пресували суміш у таблетки та прожарювали в інертному середовищі додатково очищеного аргону у високотемпературній горизонтальній печі RHTC 80-450 (Nabertherm, Німеччина) протягом 4—5 год.

Електронні спектри дифузного відбиття (ДВ) порошків у координатах $F(R)=f(\lambda)$, $F(R)$ — функція Кубелки—Мунка:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (1)$$

де R — відносне відбиття (щодо надимленого MgO), k — коефіцієнт поглинання, s — коефіцієнт розсіювання, записували на спектрофотометрі Lambda-9 Perkin-Elmer (США) зі спеціальною приставкою у кюветах із товщиною шару порошкоподібного матеріалу не менш як 3 мм в діапазоні довжин хвиль (λ) 400—800 нм. Усі матеріали розтирали в агатовій ступці безпосередньо перед записом спектрів.

ІЧ-спектри пропускання порошків, запресованих у матрицю CsI високої чистоти, попередньо прогрітого при 180 °C, записували на спектрофотометрі Frontier Perkin-Elmer (США)

у діапазоні хвильових чисел ($\tilde{\nu}$) 4000—200 см^{-1} .

Термічне випаровування у вакуумі та нанесення тонкоплівкових покриттів на підкладки з різних матеріалів (кварц, германій) та різної конфігурації (плоскопаралельні та клиноподібні пластини) проводили на установці ВУ-1А в резистивному й електронно-променевому варіантах з молібденових випарників при залишковому тискові 10^{-3} Па у вакуумній камері. Виміри оптичних (показник заломлення, коефіцієнт розсіювання) та експлуатаційних (механічна міцність, кліматична стійкість) параметрів покриттів проводилися за методиками, детальний опис яких наведено у роботі [8].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Електронні спектри дифузного відбиття халькогенідів Європію (II) підтверджують візуальні спостереження щодо їхнього кольору (рис. 1). Дійсно, широка смуга поглинання завдяки переносу заряду $X^{2-} \rightarrow Eu^{2+}$ у випадку EuSe є досить помітно (приблизно на 50 нм) зсунутою у короткохвильовий

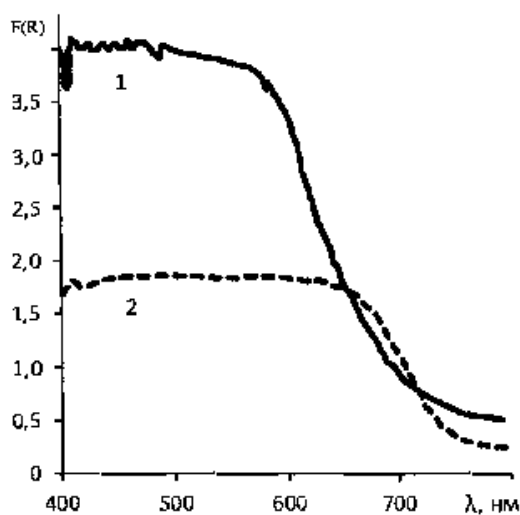


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття EuSe (1) та EuS (2).

діапазон порівняно з такою для EuS. Цей факт узгоджується з даними роботи [2] щодо зміни оптичної ширини забороненої зони халькогенідів Європію (II), що становить 1.54, 1.70 та 2.0 еВ відповідно для EuS, EuSe та EuTe. Помітно вищі значення функції $F(R)$ в області прозорості EuSe відносно EuS, можливо, пов'язані з більшим ступенем дисперсності, а отже, з більшим коефіцієнтом розсіювання останнього.

Дані щодо ІЧ-спектрів пропускання вихідних компонентів систем EuX—Ge представлені на рис. 2. На усіх спектральних кривих виявлено смуги валентних і деформаційних коливань ОН-груп сорбційної води у діапазонах 3100—3700

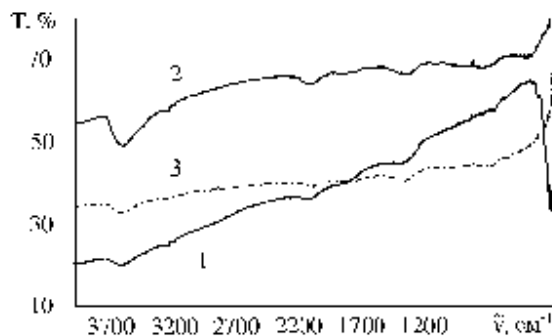


Рис. 2. ІЧ-спектри пропускання компонентів систем EuX—Ge: 1 – EuS; 2 – EuSe; 3 – Ge.

та 1500—1700 см^{-1} відповідно, причому їх інтенсивність є найбільшою для EuSe та найменшою для Ge. Те ж стосується смуги валентних коливань зв'язків Si—O у діапазоні 1000—1200 см^{-1} , виникнення яких пов'язано з обробкою матеріалів у скляному, фарфоровому посуді, агатовій ступці, кварцевих реакторах тощо. Решта смуг у діапазоні 500—700 см^{-1} обумовлена, скоріш за все, домішками оксидів (оксосульфідів, оксоселенідів) Європію або германію.

Натомість слабо виражені смуги при $\tilde{\nu} = 310\text{—}330$ см^{-1} для EuS та ~ 220 см^{-1} для EuSe, вірогідно, відповідають гратковим коливанням основного матеріалу (тобто валентним коливанням зв'язків Eu—X). Положення цих смуг можна задовільно описати, у першому наближенні, співвідношенням [3]:

$$\lambda_{A_1} = B l_{Eu-X}^0 \sqrt{\frac{\mu_{Eu-X}^*}{E_{Eu-X}^0}}, \quad (2)$$

де B — певна константа; l_{Eu-X}^0 — міжатомна відстань (довжина зв'язку) Eu—X; μ_{Eu-X}^* — наведена маса, що дорівнює $\frac{\mu_{Eu} \cdot \mu_X}{\mu_{Eu} + \mu_X}$, де μ_i — молекулярна маса елемента; E_{Eu-X}^0 — енергія зв'язку Eu—X. Якщо зважати, що енергії зв'язків у халькогенідах Європію є приблизно однаковими, то стає зрозумілим переважний вплив пара-

метрів $I_{\text{Eu-X}}^0$ і, особливо $\mu_{\text{Eu-X}}^*$, на положення характеристичних смуг поглинання сполук EuX. Дійсно, значення $\tilde{\nu}(\lambda_A)$ для EuS_{1+x} та EuSe становлять $\sim 316 \text{ см}^{-1}$ (або 31.6 мкм) та 220 см^{-1} (або 45.5 мкм) відповідно, а співвідношення між ними дорівнює ~ 1.44 . Нескладно розрахувати, що значення $\mu_{\text{Eu-Se}}^*$ становить 26.4, а для $\mu_{\text{Eu-S}}^*$ —

52.0; звідси $\sqrt{\mu_{\text{Eu-Se}}^*} / \sqrt{\mu_{\text{Eu-S}}^*} \approx 1.40$, а співвідношення $I_{\text{Eu-Se}}^0 / I_{\text{Eu-S}}^0 \approx 1.04$. Розрахунок за наведеним вище рівнянням дає співвідношення ~ 1.46 , що є дуже близьким до співвідношення експериментально визначених величин λ_A . Визначити реальне значення λ_A для германію неможливо через те, що його власні граткові коливання є оптично неактивними в ІЧ-спектрах через ковалентність зв'язків Ge-Ge. ІЧ-спектри шихти (рис. 3, крива 1) відтворюють в цілому спектральні криві вихідних компонентів, хоча при цьому деякі зі смуг, притаманних оксигенвмісним домішкам, стають дещо виразнішими. Проте після прожарювання загальна картина суттєво змінюється (рис. 3, крива 2): на додаток до слабких смуг спектру шихти у спект-

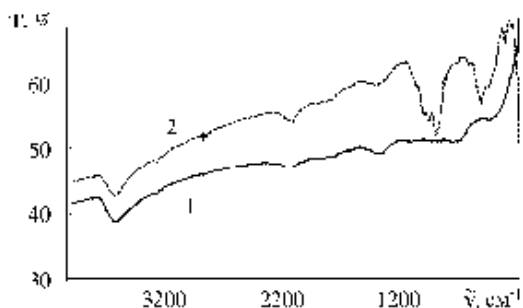
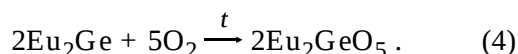


Рис. 3. ІЧ-спектри пропускання композитів EuSe—Ge: 1 — механічна суміш (шихта); 2 — зразок після прожарювання.

рі композиту з'являються значно виразніші й різкіші смуги оксидних сполук європію та германію. Можливо, їх поява пов'язана з процесами часткового диспропорціонування:



і наступного окиснення з поверхні композиту при його розтиранні на повітрі:



Утворювані при цьому продукти — ортогерманати європію (III) — є слабколеткими і, скоріш за усе, мають мало впливати на процеси термічного випаровування композиту у вакуумі.

Спектри пропускання тонкоплівкових покриттів на підкладках з кварцу (рис. 4, а), одер-

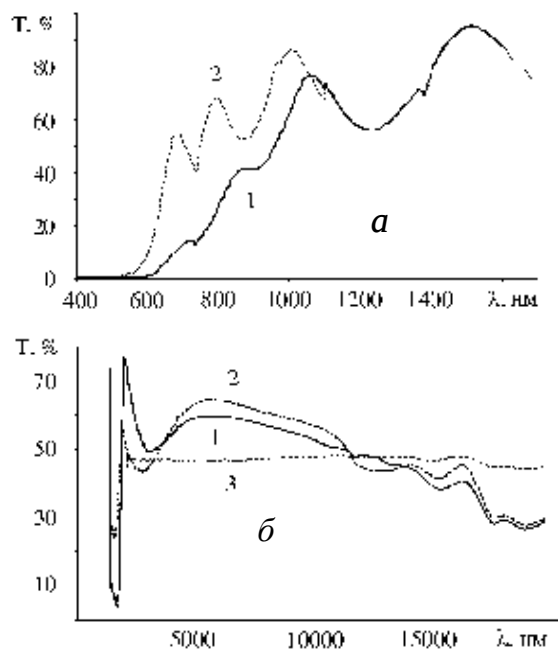


Рис. 4. Спектри пропускання покриттів з композитів на підкладках з кварцу (а) та германію (б): 1 — EuS—Ge; 2 — EuSe—Ge; 3 — підкладка з Ge без покриттів.

жаних термічним випаровуванням у вакуумі композитів EuS—Ge та EuSe—Ge, помітно відрізняються один від одного, у першу чергу, за інтенсивністю піків. Це пов'язане із суттєвою відмінністю значень короткохвильової межі (λ_1) області прозорості, що становлять, відповідно, 695 та 620 нм. Таким чином, можна відзначити дві особливості: по-перше, збереження співвідношення значень λ_1 , характерного для індивідуальних халькогенідів європію; по-друге, суттєвий гіпсохромний зсув λ_1 у покритті порівняно із вихідними халькогенідами у полікристалічному стані. При цьому не слід забувати про роль другого компонента, германію, що у тонкоплівковому стані має $\lambda_1 \approx 970 \text{ нм}$ [9]. Однією з можливих причин цього може бути наноструктурний характер покриттів з проявом відповідного квантово-розмірного ефекту [10].

Характеристики покриттів, одержаних з композитів EuX—Ge

Склад ПУМ	t , °C	d , нм	n ($\lambda=6\text{ мкм}$)	s , % ($\lambda=630\text{ нм}$)	H , %	A	M , об. (група)
EuSe—Ge	140	535	2.60	0.1	2.54	Витримує	2000 (2)
EuS—Ge	140	561	2.68	0.05	0.035	Витримує	8000 (0)

П р и м і т к и. t — Температура підкладки; d — фізична товщина; n — показник заломлення; s — коефіцієнт розсіювання; H — неоднорідність; A — адгезія серветкою зі спиртом; M — механічна міцність (згідно з ОСТЗ-1901-85 оцінюється за числом обертів на стирання, яке витримує покриття при випробуванні на приладі СМ-55).

Спектри пропускання покриттів на підкладках з германію (рис. 4, б) виявляють деякі спільні риси та відмінності для різних композитів. Так, обидві спектральні криві покриття з композитів перетинають криву пропускання підкладки при довжині хвилі біля 12—13 мкм. Натомість максимальний ступінь просвітлення (зменшення відбиття підкладки) при $\lambda \approx 6\text{ мкм}$ становить приблизно 13 і 17 % відповідно для покриттів з композитів EuS—Ge та EuSe—Ge. Це є свідченням на користь помітної відмінності у показниках заломлення покриттів. Річ у тім, що оптимальне співвідношення, яке визначає максимальний ефект просвітлення дії покриття щодо підкладки, є наступним:

$$n_1 = n_{\text{coat}} = \sqrt{n_{\text{subst}}}, \quad (5)$$

де n_{coat} , n_{subst} — показники заломлення покриття і підкладки відповідно за умови, що $n_{\text{subst}} > n_{\text{coat}}$. Оскільки $n_{\text{Ge}} \approx 4.01$ при $\lambda \approx 6\text{ мкм}$ [11], оптимальне значення n для покриття має становити ~ 2.0 . Відомо, що значення n для халькогенідів металів є суттєво більші за 2, отже, найбільший ефект просвітлення має виявляти покриття зі значенням n якомога меншим (тобто ближчим до 2).

Це припущення підтверджується прямим визначенням зазначеної величини з кривих відбиття від покриттів на клиноподібних пластинах з германію (рис. 5). Порівняння згаданих спектральних кривих вказує на явну неоднорідність покриття з композиту EuSe—Ge. Значення показників заломлення покриттів є досить близькими (таблиця). Щоб з'ясувати, чому такою суттєвою є різниця у значеннях λ_1 покриттів, слід згадати відоме правило Мосса [12], що пов'язує ці два параметра:

$$\lambda_1/\lambda_1' = (n_1/n_1')^4. \quad (6)$$

Розраховані значення лівої й правої частин рівняння (6) становлять 1.12 і 1.13 відповідно, тобто задовільно узгоджуються між собою.

Оптична неоднорідність, а отже, і коефіцієнт розсіювання є значно меншими для покриття, одержаного з композиту EuS—Ge порівняно з таким для покриття з композиту EuSe—Ge. Те ж стосується експлуатаційних характеристик, зокрема, механічної міцності (таблиця). Покриття з композиту EuS—Ge має значно вищу механічну міцність (групи 0) порівняно з нетривким покриттям з композиту EuSe—Ge. Таким чином, спостерігається певна кореляція у зміні оптичних і експлуатаційних властивостей покриттів, з одного боку, і складу композиту — з іншого. Отже, аніонна заміна S на Se у складі халькогеніду європію як компонента композиту не найкращим чином позначається на властивостях одержуваного покриття. Для виявлення причин цього явища слід попередньо з'ясувати механізм випаровування композитів у вакуумі.

Халькогеніди європію випаровуються у ва-

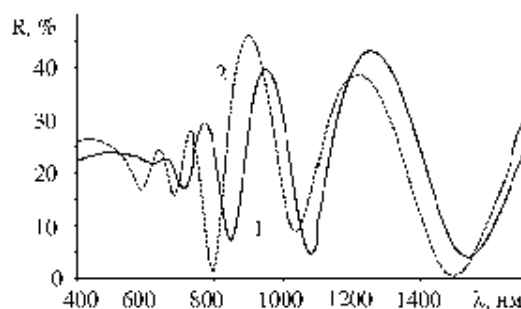
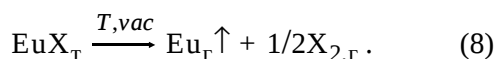
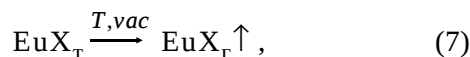
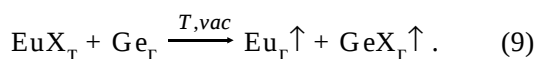


Рис. 5. Спектри відбиття від покриттів з композитів на клиноподібних підкладках з германію: 1 — EuS—Ge; 2 — EuSe—Ge.

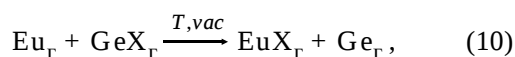
куумі за двома схемами, що є приблизно співмірними:



Оскільки сполука EuSe є міцнішою за EuS (ентальпії утворення, а отже й розкладання, становлять відповідно 455 й 424 кДж/моль [5]), то конгруентний (без розкладання) механізм випаровування першої зі сполук є більш виразним, ніж для другої; натомість для сульфиду європію (через меншу термічну стійкість) більш характерним, очевидно, є випаровування з розкладанням. При термічному випаровуванні композиту EuX—Ge , скоріш за все, відбуваються аналогічні до систем ZnX—Ge процеси, а саме, реалізується CVD-механізм випаровування:



Оскільки EuSe є міцнішим за EuS , а GeSe , навпаки, менш міцним, ніж GeS (ентальпії утворення останніх двох сполук становлять відповідно -69 [13] та -42 кДж/моль [14]), то зазначений процес для сульфиду європію має бути значно виразнішим. Отже, композит EuS—Ge має випаровуватися ефективніше, з більшим вмістом германію у парі, ніж композит EuSe—Ge . При конденсації пари на підкладці має відбуватися зворотний процес:



причому, як правило, германій утворює нанорозмірну (рентгеноаморфну) структуру у покритті [9], що надає останньому підвищеної міцності й прозорості. Отже, можливо, саме через більший вміст наноструктурного германію у покритті з композиту EuS—Ge воно виявляє суттєво вищі оптичні й експлуатаційні параметри порівняно з таким з композиту EuSe—Ge . Цим же можна пояснити дещо несподівані батохромний зсув λ_1 і вищі значення показника заломлення першого з них. Дане явище є цілком відмінним від того, що спостерігається для покриттів зі складних халькогенідів європію (II) EuIn_2S_4 та EuIn_2Se_4 [15].

ВИСНОВКИ. Досліджено оптичні властивості вихідних компонентів і композитів систем EuS—Ge та EuSe—Ge . Підтверджено наявність

гіпсохромного зсуву приблизно на 50 нм короткохвильової межі (λ_1) області оптичної прозорості при аніонному заміщенні S на Se у халькогеніді європію (II), що є відображенням стабілізації зазначеного валентного стану. Зворотне явище спостерігається з довгохвильовою межею (λ_2) завдяки зростанню довжин зв'язків Eu—X та наведеної маси осцилятора при аналогічній заміні. Випробування композитів EuX—Ge шляхом термічного випаровування у вакуумі виявило ефективність застосування їх в якості плівкоутворюючих матеріалів. Для одержаних покриттів встановлено наявність кореляції між показником заломлення і положенням короткохвильової межі області оптичної прозорості за правилом Мосса.

РЕЗЮМЕ. Исследованы оптические свойства компонентов и композитов систем EuS—Ge и EuSe—Ge , обнаружено существенное влияние взаимодействия на характер ИК-спектров пропускания. Установлено, что в полученных из композитов покрытиях сохраняется такое же соотношение коротковолновых границ областей пропускания, что и для EuS та EuSe . Соотношение показателей преломления покрытий и границ областей отвечает правилу Мосса. Сделан вывод о возможности проявления CVD-механизма испарения композитов. У покрытий из композита EuS—Ge обнаружен высокий уровень оптических и эксплуатационных свойств.

SUMMARY. Optical properties of the composites of EuS—Ge and EuSe—Ge systems and coatings obtained from them are studied, and the substantial effect of the interaction on their IR transmittance spectra is revealed. It is established that in coatings, obtained from the composites, the same ratio between short-wave borders of the transmittance domains as for EuS and EuSe is observed. The ratio of refractive indices of coatings corresponds to those for Moss rule. It is concluded about possibility of revelation of CVD mechanism of the evaporation of the composites. Coating from the EuS—Ge composite reveals a rather high level of optical and operational properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Садовская О.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -М., 1970.
2. Ionov A.M. // Phys.Low-Dimens.Struct. -1996. -№ 1-2. -Р. 27—46.
3. Зінченко В.Ф. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 3. -С. 89—93.

4. Zinchenko V.F. // Functional Mater.-2000. -7, № 2. -Р. 353—355.
5. *Свойства*, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. изд. / Под ред. Т.Я.Косолаповой. -М.: Металлургия, 1986.
6. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Магунов І.Р. та ін. // Фіз. хім. тв. тіла. -2011. -12, № 2. -С. 433—437.
7. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. // Там же. -2012. -13, № 3. -С. 785—789.
8. Зінченко В.Ф., Єфреюшина Н.П., Кочерба Г.І. та ін. // Там же. -2001. -2, № 3. -С. 351—360.
9. Zinchenko V.F., Sobol'V.P., Sviridova O.V. // Phys. Chem. Solid State. -2012. -13, № 1. -С. 197—200.
10. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Изд. 4-е, испр. и доп. -М.: Техносфера, 2009.
11. *Технологические лазеры*. Справочник / Под общ. ред. Г.А.Абильситова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
12. Moss T.S. // Phys. Stat. Solidi (b). -1985. -131, № 2. -Р. 415—427.
13. Лидин Р.А, Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. -М.: Химия, 1987.
14. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И. Химическая термодинамика в цветной металлургии. -М.: Металлургия, 1974.
15. Алиев О.М., Максудова Т.Ф., Самсонова Н.Д. и др. / Изв.АН СССР. Неорган. материалы. -1986. -20, № 1. -С. 29—32.

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

Надійшла 13.06.2013

А.А.Кравченко, А.Г.Гребенюк, В.В.Лобанов, Є.М.Дем'яненко, О.М.Цендра

**ВПЛИВ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО СЕРЕДОВИЩА
НА ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ**

Адсорбція катіонів лужних металів з розчину електролітів поверхнею кремнезему згідно з експериментальними даними зростає зі збільшенням катіонного радіуса в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$, а адсорбовані катіони здатні впливати на протолітичні властивості поверхневих силанольних груп кремнезему. Методом функціоналу густини з використанням розширеного базисного набору проведено квантово-хімічні розрахунки рівноважної просторової структури гідратованих п'ятьма та дев'ятьма молекулами води іонних пар солей LiCl , NaCl , KCl та енергетичних параметрів їх взаємодії з молекулою ортосилікатної кислоти. Визначено константи дисоціації (pK_a) силанольної групи в присутності гідратованих іонних пар цих солей.

ВСТУП. Високодисперсний кремнезем завдяки фізико-хімічним властивостям, зокрема, добре розвиненій поверхні, хімічній інертності, значній адсорбційній ємності використовується як сорбент та носій лікарських засобів у медицині, біотехнології тощо [1, 2]. Залежно від способу застосування, він може взаємодіяти з різними біомолекулами, наприклад, амінокислотами [3], жовчними кислотами [4] або білками [5]. При дослідженні взаємодії поверхні кремнезему з цими молекулами як фоновий електроліт використовують розчин NaCl , що здатний впливати на адсорбцію біомолекул поверхнею кремнезему внаслідок зменшення товщини подвійного електричного шару. Для розробки ефективних сорбентів та носіїв лікарських засобів на основі кремнезему необхідно дослідити механізм його взаємодії з іонами фонового електроліту на молекулярному рівні. Таку інформацію можуть надати квантово-хімічні розрахунки. Тому в даній роботі досліджено вплив гідратованих хлоридів лужних металів на структурні та протолітичні властивості поверхневих силанольних груп кремнезему на прикладі їх взаємодії з молекулою ортосилікатної кислоти.

Методом потенціометричного титрування в роботі [6] досліджено протолітичну рівновагу взаємодії поверхні кремнезему з розчинами LiCl , NaCl та KCl при різних значеннях pH та іонної сили електроліту. Виявлено, що заряд на поверхні кремнезему збільшується із зростанням іонної сили розчину електроліту, що свідчить про перебіг іонообмінної реакції між іонами H^+ та

Me^+ . Розраховані в рамках структурної моделі подвійного електричного шару Гуї–Чепмена–Штерна–Грема константи дисоціації гідроксильної групи поверхні кремнезему (pK_a) в розчинах електролітів LiCl , NaCl та KCl складають відповідно 6.94, 6.85 та 6.73. Оскільки із згаданих електролітів при адсорбції їх на кремнеземі найнижчу поверхневу густину заряду мають катіони літію, то за величиною впливу катіонів лужних металів на протолітичні властивості поверхні їх можна розмістити в ряд $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$. З метою визначення впливу катіонів на швидкість розчинення кремнезему авторами роботи [7] були одержані залежності поверхневого заряду від pH у розчинах електролітів LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CaCl_2 , SrCl_2 і BaCl_2 .

У нашій роботі представлено огляд існуючих уявлень щодо механізмів впливу на швидкість розчинення кремнезему іонів фонового електроліту та запропоновано модель утворення зовнішньосферних комплексів катіонів на поверхні кремнезему, які шляхом перерозподілу поверхневого заряду здатні змінювати протолітичну рівновагу поверхні. Автори вважають, що поверхнева концентрація зарядів повинна визначатися радіусом і зарядом протиіонів. У цій моделі швидкість розчинення кремнезему залежить від концентрації і природи електроліту, завдяки впливу на електростатичні властивості поверхні. Так, більша густина заряду буде акумулюватися на поверхні кремнезему, яка містить слабкогідратовані іони великого розміру, порівняно з сильногідратованими іонами. Однак механізм еле-

ментарних стадій реакції розчинення поверхні оксидів у розчинах електrolітів залишається невизначеним.

У роботі [8] неемпіричним методом Хартрі–Фока досліджено вплив лужних металів на коливальний спектр силікатів $\text{SiO}_4\text{H}_3\text{X}$, де $\text{X} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}$. Виявлено, що частота валентного коливання OH-групи в комплексах, які містять атоми Li та Na, є нижчою порівняно з $\text{Si}(\text{OH})_4$. Зниження цієї частоти коливань передбачає збільшення кислотності інших силанольних груп.

Вплив протонування та депротонування, а також адсорбції катіонів лужних металів на енергію силосанового зв'язку молекули дисилікатної кислоти методом теорії функціоналу густини (B3LYP/6-311G(d,p)) досліджено в роботі [9]. Для моделювання ролі водного середовища авторами використано супермолекулярний підхід з урахуванням трьох молекул води. Розрахунки показали, що найбільший вплив на енергію силосанового зв'язку мають катіони з найменшим радіусом. Таку невідповідність експериментальним даним можна пояснити урахуванням недостатньої кількості молекул води в моделях гідратаційних сфер катіонів. Отже, для коректного моделювання впливу електrolітичного середовища на протолітичну рівновагу поверхні кремнезему необхідно враховувати присутність молекул води в гідратаційній оболонці протіонів та у приповерхневому шарі кремнезему.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Розрахунки виконано методом теорії функціоналу густини з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP та валентно-розщепленого базисного набору 6-31++G(d,p). Вплив водного середовища враховувався за допомогою континуальної моделі розчинника (PCM). За модель поверхні кремнезему слугувала молекула ортосилікатної кислоти. Всі розрахунки виконували, застосовуючи програмний пакет US GAMESS [10]. Константа кислотності (pK_a) пов'язана з енергією Гіббса ($\Delta G_{\text{реакц}}$) дисоціації силанольних груп ортосилікатної кислоти формулою:

$$pK_a = \Delta G_{\text{реакц}} / 2.303RT,$$

де R — універсальна газова стала; T — температура.

Узгодженість теоретично розрахованих констант дисоціації силанольних груп з експериментальними даними може бути непрямым доказом

реального існування відповідних гідратних комплексів ортосилікатної кислоти. При побудові їх моделей атоми кисню молекул води та атом кисню однієї з силанольних груп молекули $\text{Si}(\text{OH})_4$ розміщувалися у вершинах куба (рис. 1). Для такого гідратного комплексу знайдено дві рівноважні структури, одна з яких відповідає недисоційованій силанольній групі, тобто молекулярному стану, а друга — перенесенню протона від групи $\equiv\text{SiO}-\text{H}$ до молекули води другої сольватної оболонки з утворенням іона гідроксонію. Розрахована константа дисоціації силанольної групи (pK_a) ортосилікатної кислоти в такому комплексі склала 7.57 ($\Delta E_{\text{реакц}} = 34.86$ кДж/моль, $\Delta G_{\text{реакц}} = 43.21$ кДж/моль).

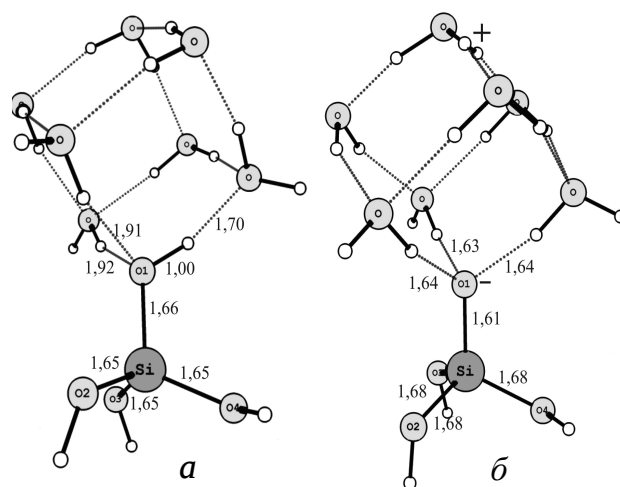


Рис. 1. Рівноважна структура комплексу, що містить молекулу ортосилікатної кислоти та сім молекул води: а — молекулярний стан; б — стан з розділеними зарядами (на всіх рисунках довжини зв'язків — в Å).

Слід зазначити, що для комплексу, який містить молекулу ортосилікатної кислоти та чотири молекули води, розрахована аналогічним чином константа дисоціації силанольної групи становила 9.3 [11].

Як видно з рис. 1, при депротонуванні силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти в присутності семи молекул води відстані між атомами силіцію та кисню силосанових груп, що не приймають участі в дисоціації, збільшуються, тоді як довжина зв'язку Si–O депротонованої групи зменшується. Також слід відмітити, що для стану з розділеними зарядами водневі зв'язки коротші за відповідні зв'язки молекуляр-

рного стану. Заряди на атомах силіцію та кисню при переході від молекулярного стану до стану з розділеними зарядами збільшуються за абсолютною величиною, тобто іонність кожного зв'язку стає вищою (табл. 1).

Т а б л и ц я 1

Заряди на атомах комплексу, що містить молекулу ортосилікатної кислоти і сім молекул води в молекулярному стані та стані з розділеними зарядами

Атом	Заряд на атомах (за Малікенем)	
	$7\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HOSi}(\text{OH})_3$	$\text{H}_3\text{O}^+\cdots 6\text{H}_2\text{O}\cdots\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$
Si	1.281	1.303
O1	-0.862	-1.009
O2	-0.762	-0.809
O3	-0.770	-0.843
O4	-0.765	-0.837

При моделюванні структури гідратних оболонок катіонів лужних металів та аніона хлору виявилось, що в першій гідратній оболонці катіон літію містить щонайменше чотири, а катіони натрію та калію — шість молекул води, тоді як для насичення гідратної оболонки аніона хлору необхідно принаймні чотири молекули води. Для з'ясування впливу кількості розчинника на структурні та енергетичні параметри комплексів гідратованих іонних пар хлоридів лужних металів, що взаємодіють з молекулою ортосилікатної кислоти, спочатку було досліджено комплекси з неповністю насиченими гідратними оболонками іонів. У комплексах, що містять молекулу ортосилікатної кислоти, п'ять молекул води та іонні пари Li^+Cl^- (рис. 2), Na^+Cl^- , K^+Cl^- , катіони лужних металів координуються атомами кисню двох молекул води та двох силанольних груп, утворюючи тетраедричну конфігурацію зв'язків.

Відстані між катіонами лужних металів та атомами кисню силанольних груп, які перебувають з ними в контакт, а також міжатомні відстані Si–O представлені в табл. 2, з якої видно,

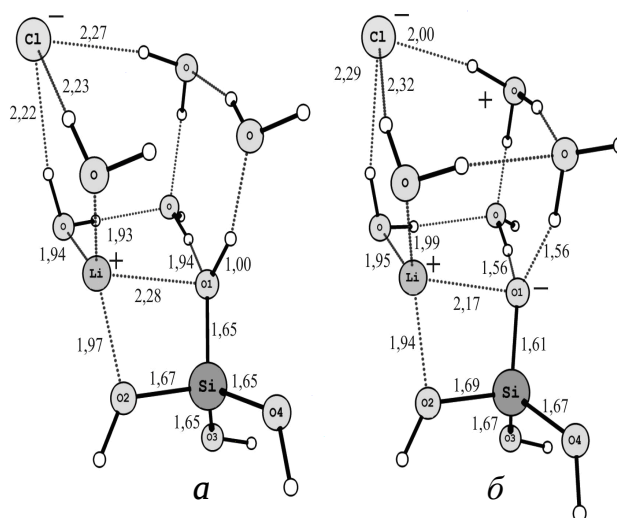


Рис. 2. Рівноважна структура комплексу, що містить молекулу ортосилікатної кислоти, п'ять молекул води та іонну пару Li^+Cl^- : а — молекулярний стан; б — стан з іонізованою силанольною групою.

Т а б л и ц я 2

Рівноважні міжатомні відстані комплексів, що містять молекулу ортосилікатної кислоти і гідратовані п'ятьма молекулами води іонні пари солей LiCl , NaCl , KCl у молекулярному стані та стані з іонізованою силанольною групою

Комплекс	Довжини зв'язків, Å					
	$l_{\text{Me-O1}}$	$l_{\text{Me-O2}}$	$l_{\text{Si-O1}}$	$l_{\text{Si-O2}}$	$l_{\text{Si-O3}}$	$l_{\text{Si-O4}}$
$\text{Li}^+\text{Cl}^-\cdots 5\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HOSi}(\text{OH})_3$	2.282	1.969	1.654	1.674	1.646	1.646
$\text{Li}^+\text{Cl}^-\cdots 4\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$	2.169	1.943	1.613	1.693	1.665	1.665
$\text{Na}^+\text{Cl}^-\cdots 5\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HOSi}(\text{OH})_3$	2.447	2.370	1.656	1.670	1.650	1.647
$\text{Na}^+\text{Cl}^-\cdots 4\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$	2.408	2.380	1.612	1.689	1.670	1.669
$\text{K}^+\text{Cl}^-\cdots 5\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HOSi}(\text{OH})_3$	2.942	2.799	1.654	1.666	1.653	1.652
$\text{K}^+\text{Cl}^-\cdots 4\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$	2.785	2.753	1.611	1.683	1.677	1.672

що для комплексів з депротонованою силанольною групою відстані Me–O1 та Me–O2 є меншими, ніж для комплексів у молекулярному стані. Присутність катіонів лужних металів приводить до підвищення довжин зв'язків Si–O1 та Si–O2 порівняно з іншими зв'язками Si–O комплексів у молекулярному стані, тоді як у комплексах з розділеними зарядами довжина зв'язку Si–O1 зменшується, а Si–O2 збільшується відносно зв'язків Si–O3 та Si–O4. Загалом, із збільшенням розміру катіона відстані Me–O1 та Me–

Т а б л и ц я 3

Заряди на атомах комплексів, що містять молекулу ортосилікатної кислоти та гідратовані п'ятьма молекулами води іонні пари солей LiCl, NaCl, KCl у молекулярному стані і стані з іонізованою силанольною групою

Комплекс	Заряд на атомах (за Малікеном)					
	Si	O1	O2	O3	O4	Me
$\text{Li}^+\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Cl}^- \cdots 5\text{H}_2\text{O}$	1.399	-0.822	-0.719	-0.754	-0.739	0.149
$\text{Li}^+\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3 \cdots \text{Cl}^- \cdots 4\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	1.404	-0.944	-0.727	-0.807	-0.771	0.025
$\text{Na}^+\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Cl}^- \cdots 5\text{H}_2\text{O}$	1.378	-0.942	-0.834	-0.777	-0.738	0.863
$\text{Na}^+\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3 \cdots \text{Cl}^- \cdots 4\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	1.316	-1.087	-0.857	-0.817	-0.774	0.869
$\text{K}^+\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Cl}^- \cdots 5\text{H}_2\text{O}$	1.479	-0.918	-0.851	-0.782	-0.736	0.723
$\text{K}^+\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3 \cdots \text{Cl}^- \cdots 4\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	1.427	-1.075	-0.875	-0.823	-0.769	0.707

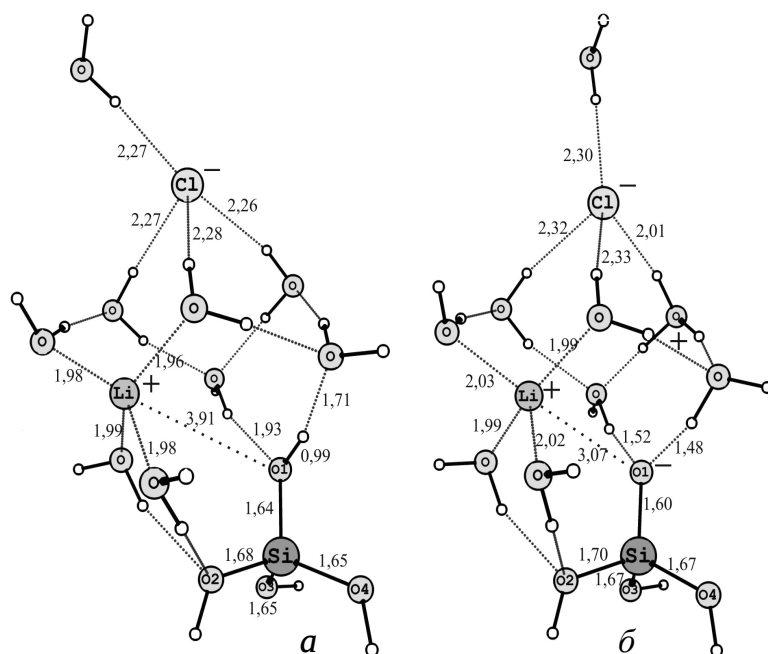


Рис. 3. Рівноважна структура комплексу, що містить молекулу ортосилікатної кислоти, дев'ять молекул води та іонну пару Li^+Cl^- : а — молекулярний стан; б — стан з іонізованою силанольною групою.

O2 збільшуються, а довжини відстаней Si—O дещо зменшуються.

У табл. 3 представлено заряди на атомах Si, O та катіонах лужних металів (Me) для комплексів, що містять молекулу $\text{Si}(\text{OH})_4$, іонні пари солей LiCl, NaCl, KCl та п'ять молекул води. Заряди на атомах силіцію для комплексів у молекулярному стані мають менші значення, ніж у

випадку комплексів з депротонованою силанольною групою. Заряди на атомах O1 більші, ніж на інших атомах кисню, а заряд на атомі O2 комплексу з катіоном літію має менше значення, ніж O3 та O4. Загалом, при переході від катіона Li^+ до катіона K^+ заряд на всіх атомах збільшується за абсолютною величиною.

Константи дисоціації силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти в присутності катіонів Li^+ , Na^+ та K^+ і п'яти молекул води від-

повідають ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$. У порівнянні з комплексом, що містить молекулу $\text{Si}(\text{OH})_4$ та сім молекул води, присутність іонних пар електролітів знижує кислотність силанольної групи. Згаданий ряд значень констант дисоціації відрізняється від представленого в роботі [6], що можна пояснити недостатньою насиченістю перших гідратних оболонок катіонів розглянутих моделей.

Підвищення в комплексі молекула ортосилікатної кислоти — гідратована іонна пара кількості молекул води до дев'яти (рис. 3) приводить до насичення гідратних оболонок катіонів лужних металів. Так, катіон Li^+ взаємодіє з атомами кисню чотирьох молекул води, які розміщуються у вершинах тетраедра (рис. 3,а). На відміну від комплексу, що містить катіон літію, в гідратну оболонку катіонів Na^+ та K^+ входять атоми кисню силанольних груп молекули ортосилікатної кислоти, які разом з атомами кисню молекул води розміщуються у вершинах октаедра, а число гідратації першої гідратної оболонки цих катіонів дорівнює шести.

Міжатомні відстані для цього комплексу представлені в табл. 4, а головною його відмінністю від попередніх комплексів є те, що відстань від катіона Li^+ до атома кисню силанольної групи є більшою, ніж у випадку комплексів, що містять катіони натрію та калію. Порівняно з комп-

лексом, що містить молекулу ортосилікатної кислоти та сім молекул води у стані з розділеними зарядами (рис. 1,б), у присутності катіонів лужних металів зменшується довжина водневих зв'язків між атомами кисню депротонованої групи та атомами водню молекул води. З урахуванням того, що як катіони лужних металів, так і іони гідроксонію, загалом, перебувають на меншій відстані від депротонованої (негативно зарядженої) силанольної групи, можна стверджувати, що товщина подвійного електричного шару зменшується.

Заряди на атомах у комплексах молекули $\text{Si}(\text{OH})_4$ з гідратованими дев'ятьма молекулами води іонними парами Li^+Cl^- , Na^+Cl^- та K^+Cl^- представлені в табл. 5, з якої видно, що із збільшенням кількості молекул води від п'яти до дев'яти заряд на атомах Si, O1 та Me зменшується за абсолютною величиною. Присутність катіона лужних металів, порівняно з комплексом без вмісту солі (рис. 1), призводить до зменшення зарядів на атомах силіцію та кисню (окрім комплексу з катіоном натрію), що може відповідати за зростання кислотності поверхневих силанольних груп. Збільшення розміру катіона приводить до збільшення зарядів майже на всіх атомах, що можна спостерігати при переході від комплексів, які містять катіони літію, до комплексів з катіонами натрію та калію.

У табл. 6 представлені значення повної енергії ($\Delta E_{\text{реакц}}$), вільної енергії Гіббса ($\Delta G_{\text{реакц}}$) депротонування силанольної групи та розраховані константи дисоціації (pK_a) силанольної групи для розглянутих комплексів "молекула ортосилікатної кислоти—гідратована іонна пара". Для комплексів, що містять п'ять молекул води, вільна енергія Гіббса зростає зі збільшенням ка-

Т а б л и ц я 4

Рівноважні міжатомні відстані комплексів, що містять молекулу ортосилікатної кислоти та гідратовані дев'ятьма молекулами води іонні пари солей LiCl , NaCl , KCl у молекулярному стані і стані з іонізованою силанольною групою

Комплекс	Довжини зв'язків, Å					
	$l_{\text{Me-O1}}$	$l_{\text{Me-O2}}$	$l_{\text{Si-O1}}$	$l_{\text{Si-O2}}$	$l_{\text{Si-O3}}$	$l_{\text{Si-O4}}$
$\text{Li}^+\text{Cl}^- \cdots 9\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOSi}(\text{OH})_3$	3.913	3.727	1.641	1.679	1.652	1.653
$\text{Li}^+\text{Cl}^- \cdots 8\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$	3.079	3.507	1.602	1.699	1.674	1.671
$\text{Na}^+\text{Cl}^- \cdots 9\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOSi}(\text{OH})_3$	2.678	3.624	1.656	1.669	1.653	1.653
$\text{Na}^+\text{Cl}^- \cdots 8\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$	2.515	3.528	1.609	1.695	1.673	1.671
$\text{K}^+\text{Cl}^- \cdots 9\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOSi}(\text{OH})_3$	3.166	3.957	1.652	1.676	1.651	1.651
$\text{K}^+\text{Cl}^- \cdots 8\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$	2.899	3.795	1.609	1.697	1.672	1.671

Т а б л и ц я 5

Заряди на атомах комплексів, що містять молекулу ортосилікатної кислоти та гідратовані дев'ятьма молекулами води іонні пари солей LiCl , NaCl , KCl у молекулярному стані і стані з іонізованою силанольною групою

Комплекс	Заряд на атомах (за Малікеном)					
	Si	O1	O2	O3	O4	Me
$\text{Li}^+\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Cl}^- \cdots 9\text{H}_2\text{O}$	1.232	-0.805	-0.835	-0.753	-0.757	0.102
$\text{Li}^+\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3 \cdots \text{Cl}^- \cdots 8\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	1.097	-0.916	-0.833	-0.761	-0.796	0.056
$\text{Na}^+\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Cl}^- \cdots 9\text{H}_2\text{O}$	1.413	-0.869	-0.872	-0.816	-0.744	0.691
$\text{Na}^+\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3 \cdots \text{Cl}^- \cdots 8\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	1.109	-0.912	-0.822	-0.811	-0.793	0.672
$\text{K}^+\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Cl}^- \cdots 9\text{H}_2\text{O}$	1.211	-0.812	-0.818	-0.759	-0.732	0.543
$\text{K}^+\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3 \cdots \text{Cl}^- \cdots 8\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	1.043	-0.868	-0.810	-0.768	-0.769	0.438

Т а б л и ц я 6

Значення $\Delta E_{\text{реакц}}$, $\Delta G_{\text{реакц}}$ і pK_a силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти при взаємодії з катіонами Li^+ , Na^+ , K^+ та гідратованими комплексами солей LiCl , NaCl , KCl

Комплекс	$\Delta E_{\text{реакц}}$	$\Delta G_{\text{реакц}}$	pK_a
	кДж/моль		
$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Li}^+ \cdots 5\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$	40.46	37.54	6.58
$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Na}^+ \cdots 5\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$	44.44	38.44	6.74
$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{K}^+ \cdots 5\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$	45.43	44.41	7.78
$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Li}^+ \cdots 9\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$	60.50	58.13	10.18
$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Na}^+ \cdots 9\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$	47.52	56.26	9.89
$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{K}^+ \cdots 9\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$	47.48	48.69	8.53

тійного радіуса. При зростанні кількості молекул води до дев'яти, тобто при насиченні першої гідратної оболонки, вільна енергія Гіббса для згаданих комплексів збільшується симбатно ефективним зарядам катіонів. Константи депротонування гідроксильної групи (pK_a) для комплексу з п'ятьма молекулами води відповідають ряду $Li < Na < K$, тоді як для комплексів, які містять дев'ять молекул води, спостерігається обернена залежність, що відповідає експериментально одержаному в роботі [6] ряду значень pK_a .

ВИСНОВКИ. На підставі аналізу результатів розрахованих рівноважних структурних та енергетичних характеристик адсорбційних комплексів можна стверджувати, що насичення гідратної оболонки катіонів лужних металів визначає їх властивості при моделюванні адсорбції на поверхні кремнезему. Менші значення адсорбції катіонів літію, порівняно з катіонами натрію та калію, можна пояснити тим, що катіон із більшим ефективним зарядом сильніше поляризує молекули води в своїй гідратній оболонці і, таким чином, виключає можливість безпосереднього контакту катіона з гідроксильними групами поверхні кремнезему. Слід відмітити, що адсорбовані на поверхні кремнезему катіони лужних металів при контакті з силанольними групами здатні змінювати протолітичну рівновагу поверхневих груп шляхом перерозподілу електронної густини, підвищуючи тим самим їх кислотність.

РЕЗЮМЕ. Адсорбция катионов щелочных металлов из раствора электролитов поверхностью кремнезема, в соответствии с экспериментальными данными, растет с увеличением катионного радиуса в ряду $Li < Na < K$, а адсорбированные катионы способны влиять на протолитические свойства поверхностных силанольных групп кремнезема. Методом функционала плотности с использованием расширенного базисного набора проведены квантово-химические расчеты равновесной пространственной структуры гидратированных пятью и девятью молекулами воды ионных

пар солей $LiCl$, $NaCl$, KCl и энергетических параметров их взаимодействия с молекулой ортокремниевой кислоты. Рассчитаны константы диссоциации (pK_a) силанольной группы в присутствии гидратированных ионных пар этих солей.

SUMMARY. It is known from experimental data that adsorption of alkali metal cations from electrolyte solutions onto silica surface grows with increase in cationic radius in a row $Li < Na < K$, and adsorbed cations can effect on the protolytic properties of silica surface silanol groups. Quantum chemical calculations on equilibrium spatial structures of $LiCl$, $NaCl$, and KCl ion pairs hydrated by five and nine water molecules as well as on the energy parameters of their interactions with orthosilicic acid molecule have been carried out by means of density functional theory method with use of extended basis set. Dissociation constants (pK_a) have been calculated of silanol group in presence of hydrated ion pairs of these salts.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния* / Под ред. А.А.Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.
2. *Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science* NATO Science. Ser. II: Mathematics, Physics and Chemistry / Eds. J.P.Blitz, V.M.Gun'ko. -Dordrecht: Springer, 2006.
3. Vlasova N.N., Golovkova L.P. // *Colloid J.* -2004. -**66**, № 6. -P. 657—662.
4. Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* -2006. -**294**, № 1. -P. 11—20.
5. Gun'ko V.M., Mikhailova I.V., Zarko V.I. et al. // *Ibid.* -2003. -**260**, № 1. -P. 56—69.
6. Zuyi T., Hongxia Z. // *Ibid.* -2002. -**252**, № 1. -P. 15—20.
7. Karlsson M., Craven C., Dove P. M., Casey W.H. // *Aquatic Geochemistry.* -2001. -7, № 1. -P. 13—32.
8. Sosa C., Ferris K.F. // *J. Molecular Structure.* -1992. -**265**, № 1-2. -P. 163—177.
9. Strandh H., Pettersson L.G.M., Sjöberg L., Wahlgren U. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* -1997. -**61**, № 13. -P. 2577—2587.
10. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* -1993. -**14**, № 11. -P. 1347—1363.
11. Demianenko E., Ilchenko M., Grebenyuk A., Lobanov V. // *Chem. Phys. Lett.* -2011. -**515**, № 4-6. -P. 274—277.

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка
НАН України, Київ

Надійшла 25.06.2013

К.В. Теребіленко**КРИСТАЛІЗАЦІЯ ФЕРУМ (III) ФОСФАТІВ З ВОЛЬФРАМАТНИХ РОЗПЛАВІВ**

Досліджено особливості спонтанної кристалізації фосфатів феруму (III) у розплавах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—NaPO}_3\text{—WO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$, встановлено області індивідуального формування NaFeP_2O_7 , $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ та поле їх співкристалізації. Показано ефективність використання вольфраматних солей як м'яких регуляторів співвідношення Na/P у розплавах для оптимізації умов вирощування монокристалів високоплавких оксидних сполук.

ВСТУП. Останніми роками матеріали на основі фосфатів, молібдатів та вольфраматів знаходять все ширше застосування в лазерній техніці, мікроелектроніці та каталізі. Це сегнето- та п'єзоелектрики, йонні провідники, каталізatori різноманітних хімічних процесів [1—5]. Комплекс перелічених властивостей обумовлює перспективність таких сполук і постійний науковий інтерес до розробки методів синтезу та одержання їх монокристалів. Одним із класичних підходів до синтезу монокристалічних тугоплавких сполук є кристалізація з розчинів у розплаві.

Серед можливих сольових розплавів молібдатні та вольфраматні солі представляють особливий інтерес. На відміну від молібденвмісних розплавів, що широко вивчаються [6], процеси взаємодії та кристалоутворення у лужнофосфатних розплавах загального складу $\text{M}_2\text{O—P}_2\text{O}_5\text{—WO}_3$, що містять оксиди полівалентних металів, залишаються малодослідженими [7]. Серед встановлених на сьогодні закономірностей відмічено їх значну відмінність від аналогічних молібдатвмісних — порівняно високу в'язкість та схильність до склування, що знайшло практичне використання при одержанні спеціальних стекл з рядом оптичних характеристик [8].

Додавання молібдатної або вольфраматної компоненти до розплаву—розчинника виявилось ефективним для вирощування монокристалів тугоплавких складних оксидів з танталатними, ніобатними, боратними та фосфатними мотивами. Так, з розплавлених дивольфраматів лужних елементів вирощені монокристали KTiOPO_4 [9], $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ [10] та ряду ортофосфатів феруму [11], які не вдалося одержати в суто фосфатних розплавах.

Мета даної роботи — оптимізація умов одер-

жання ферум (III) фосфатів з комбінованих лужнофосфатно-вольфраматних розплавів, аналіз чергування полів їх кристалізації та взаємовплив інертних і безпосередніх компонентів розплаву.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Процеси кристалізації у розчинах—розплавах системи Na—Fe—P—W—O вивчалися для розрізу, що відповідає вмісту Fe_2O_3 — 5, 10 та 15 % мол. При цьому вміст інших компонентів системи обмежувався діаграмою складу $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—NaPO}_3\text{—WO}_3$. Як вихідні речовини використовувалися Na_2WO_4 (х.ч.), WO_3 (ч.д.а.), Fe_2O_3 (ч.д.а.) та NaH_2PO_4 (х.ч.). Відповідні кількості реагентів нагрівали у платинових тиглях до 950°C . Одержані гомогенні розплави витримували при цій температурі протягом години та охолоджували зі швидкістю $30^\circ/\text{год}$ до $670\text{—}650^\circ\text{C}$ залежно від співвідношення компонентів та в'язкості розплаву. При пониженні температури кожні 50°C розплав перемішували та відбирали пробу, яку відмивали водою або розчинами мінеральних кислот та досліджували методом оптичної мікроскопії на присутність кристалічних фаз.

На завершальному етапі кристалізації залишок розплаву декантували на мідний лист та відмивали кристалічні продукти. В ряді випадків після декантації кристали залишали у вимкненій печі для охолодження до кімнатної температури з метою запобігання розтріскування монокристалів. Для кінцевих продуктів встановлювали склад та досліджували їх порошковою рентгенографією.

Фазовий склад синтезованих зразків встановлено за результатами рентгенографії порошку (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuK_α -випромінювання з $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$, з використанням графітового монохроматора перед лічиль-

ником, θ -2 θ сканування зі швидкістю 0.3 град/хв, кутовий діапазон 2θ від 5.0 до 70.0).

На першому етапі дослідження проводилося у межах квазібінарного розрізу Na_2WO_4 — Fe_2O_3 — NaPO_3 . Для визначення оптимального вмісту феруму (III) було вивчено три серії розплавів складу:

$$0.95x\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0.95(1-x)\text{NaPO}_3 - 0.05\text{Fe}_2\text{O}_3; \quad (1)$$

$$0.90x\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0.90(1-x)\text{NaPO}_3 - 0.10\text{Fe}_2\text{O}_3; \quad (2)$$

$$0.85x\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0.85(1-x)\text{NaPO}_3 - 0.15\text{Fe}_2\text{O}_3; \quad (3)$$

$$(x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0)$$

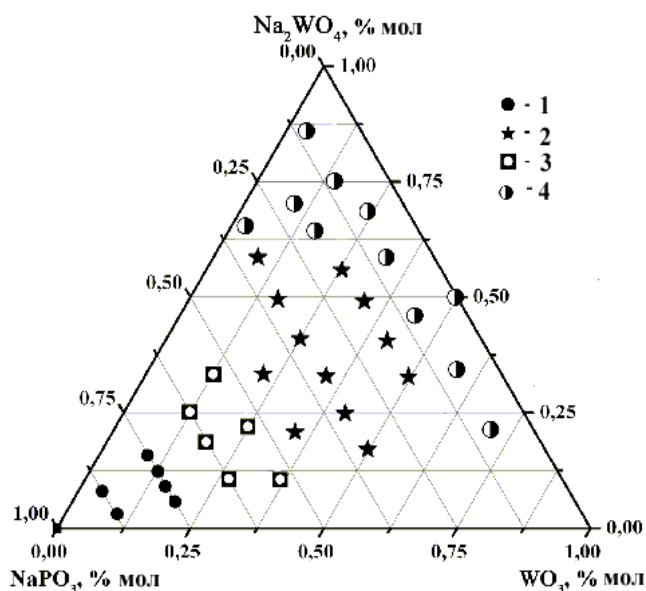
Для досліджуваної системи встановлено високу розчинну здатність зазначених розплавів щодо оксиду феруму (III) вже за температури 850—950 °С, а формування кристалічних фаз відбувалося в інтервалі 680—560 °С. Розчини-розплави з найменшим вмістом Fe_2O_3 характеризувалися широким діапазоном склування і лише при значних кількостях фосфату лужного металу (більш як 82 % мас.) формувався NaFeP_2O_7 .

За мінімального вмісту Fe_2O_3 (5 % мол.) у розплавах кристалоутворення не спостерігається. При збільшенні частки Fe_2O_3 до 25 % мол. одержані розплави мають високу в'язкість та широку область склування. Це може вказувати на формування розгалужених полімерних ланцюжків, наприклад, $\text{Fe}-\text{O}-\text{W}-\text{O}-\text{P}-\text{O}$. Більш того, дослідження склоутворення в аналогічних молібдатних розплавах [8] свідчить про те, що при заміні молібдену на вольфрам (VI) зростає координаційне число відповідних базових фрагментів у високотемпературному розчині від 4 (MoO_4^{2-}) до 6 (WO_6^{6-}), що відповідає підвищенню ступеня полімеризації системи, а отже, і загальної в'язкості розплавів.

Для розрізів, що містили 10 та 15 % мол. оксиду феруму, одержано ряд ідентичних сполук, однак, зважаючи на значні області співкристалізації за максимального вмісту Fe_2O_3 , саме серія (2) була обрана для більш детального дослідження.

На другому етапі процеси спонтанної кристалізації вивчалися у межах складу розчин-розплавів Na_2WO_4 — WO_3 — NaPO_3 з вмістом Fe_2O_3 , що дорівнював 10 % мол. Одержані результати нанесені на трикутник складу розплавів Na_2WO_4 — WO_3 — NaPO_3 таким чином, що будь-яка точ-

ка всередині трикутника ($x\text{Na}_2\text{WO}_4$; $y\text{WO}_3$; $z\text{NaPO}_3$) відповідає такому складу вихідного розплаву $0.9x\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.9y\text{WO}_3 + 0.9z\text{NaPO}_3 + 0.1\text{Fe}_2\text{O}_3$. На трикутнику вихідного складу розплаву-розчинника (рисунок) нанесено проекції областей кристалізації індивідуальних сполук та їх співкристалізації (таблиця).



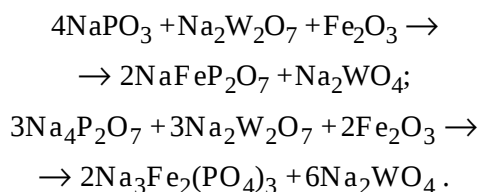
Склад розплавів-розчинників у системі Na_2WO_4 — WO_3 — NaPO_3 при вмісті Fe_2O_3 10 % мол. та одержані кристалічні фази: 1 — NaFeP_2O_7 ; 2 — $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; 3 — $\text{NaFeP}_2\text{O}_7 + \text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; 4 — скло.

Області та умови кристалоутворення у системі Na_2WO_4 — Fe_2O_3 — WO_3 — NaPO_3 при вмісті 15 % мол. Fe_2O_3

Склад розчин-розплаву, % мол.			T, °C	Отримані продукти
Na_2WO_4	WO_3	NaPO_3		
0–15	0–18	75–95	780–650	NaFeP_2O_7
16–60	8–42	18–42	750–670	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$
10–35	12.5–37.0	53.0–62.5	750–650	$\text{NaFeP}_2\text{O}_7 + \text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

У дослідженому діапазоні концентрацій виділено два поля кристалізації — NaFeP_2O_7 та $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Дифосфат NaFeP_2O_7 (моноклінна сингонія, пр.гр. $P2_1/c$, $a = 7.324(1)$, $b =$

$=7.905(1)$, $c=9.574(1)$ Å, $\beta=111.86(1)^\circ$ формується у вигляді видовжених призм при початковому співвідношенні у розплаві $\text{Na/P}=1.0\text{—}1.5$. При збільшенні даного співвідношення до 1.7—2.3 ідентифіковано область $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (моноклінна сингонія, пр.гр. $C2/m$, $a=15.127(2)$, $b=8.722(1)$, $c=8.793(2)$ Å; $\beta=125.15(3)^\circ$ [12]). У загальному плані взаємодію в даній системі можна представити наступними схемами:



При цьому співвідношення Na/P змінюється в досить широких межах за рахунок фосфатної компоненти у гомогенному розплаві, а вольфраматний компонент м'яко регулює співвідношення натрію до фосфору у розплаві, що знаходиться в гетерогенній рівновазі з кристалічним продуктом. На користь даної схеми свідчить широке поле співкристалізації обох сполук, де масова частка отриманого продукту змінюється пропорційно мольній частці фосфату. Відмінною рисою в цьому випадку також є відсутність області перекристалізації Fe_2O_3 та області власне вольфраматів.

Таким чином, вольфрамати та дивольфрамати натрію є оптимальним додатковим компонентом до фосфатних розплавів для вирощування монокристалів ферум (III) фосфатів, а наявність широких областей кристалізації як дифосфату, ортофосфату та їх сумісного утворення свідчить про м'яку зміну співвідношення Na/P завдяки присутності вольфраматної компоненти. Отже, використання таких бінарних розплавів надає можливості цілеспрямованого впливу на продукти кристалізації, що є важливим чинником одержання кристалів з контрольованою морфологією та анізотропними властивостями.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

РЕЗЮМЕ. Исследованы особенности спонтанной кристаллизации фосфатов железа (III) в расплавах системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—NaPO}_3\text{—WO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ и установлено области индивидуального формирования NaFeP_2O_7 , $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и поля их сокристаллизации. Показано эффективность использования вольфраматных солей как мягких регуляторов соотношения Na/P в расплавах для оптимизации условий выращивания монокристаллов высокоплавких оксидных соединений.

SUMMARY. The crystallization trends of phosphates formation in $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—NaPO}_3\text{—WO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ system have been studied. The primary crystallization fields of NaFeP_2O_7 , $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ as well as their coformation area have been established. The efficiency of molten tungstates usage as Na/P ratio mild regulators in a flux for crystal growth of refractory oxide compounds has been shown.

ЛІТЕРАТУРА

1. Koseva I., Nikolov V., Peshev P. // J. Alloys Compd. -2003. -**353**, № 1–2. -P. L1—L4.
2. Bih L., Omari ElReau M.J.M., Nadiri A. et al. // Materials. Lett. -2001. - **50**, № 5. -P. 308—317.
3. Kato H., Matsudo N., Kudo A // Chem. Lett. -2004. -**33**, № 9. -P. 1216—1221.
4. Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O. et al. // Nature. -2000. -**404**, № 2. -P. 856—858.
5. Moine B., Bizarri G. // Opt. Materials. -2006. -**28**, № 1. -P. 58—63.
6. Терещенко К.В., Затовский И.В., Слободяник Н.С. и др. // Неорганические материалы. -2007. -**43**, № 12. -С. 1483—1487.
7. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / Под ред. Ю.И.Смолина. -Л.: Наука, 1986.
8. Araujo C.C., Strojek W., Zhang L. et al. // J. Materials. Chem. -2006. -**16**, № 8. -P. 3277—3284.
9. Bravo D., Ruiz X., Diaz F. et al. // Phys. Rev. B. -1995. -**52**, № 5. -P. 3159—3169.
10. Mizuno Y., Wagata H., Yubuta K. et al. // Cryst. Eng. Comm. -2013. -**15**, № 8. -P. 8133—8138.
11. Hidouri M., Ben Amara M. // Acta Cryst. -2011. -**E67**, № 1. -P. i1.
12. Kravchenko V. // Solid State Com. -1992. -**83**, № 1. -P. 149—152.

Надійшла 09.12.2013

УДК 541.127: 541.128:541.183

**И.В.Капитанов, Т.М.Прокопьева, Ю.С.Садовский, Т.Н.Соломойченко,
М.К.Туровская, Ж.П.Пискунова, Н.Г.Разумова, А.Ф.Попов**

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДИМЕРНЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕНОСА АЦИЛЬНЫХ ГРУПП НА ГИДРОКСИД- И ГИДРОПЕРОКСИД-ИОНЫ

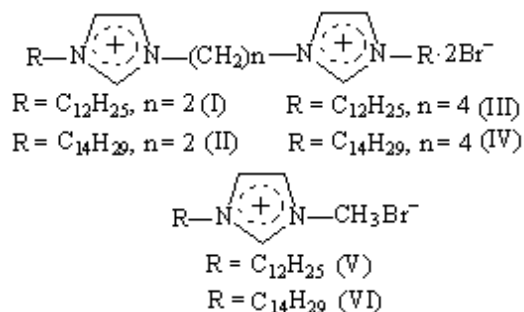
Изучено влияние структурных факторов имидазолсодержащих димерных ПАВ, а также природы субстрата и реагента на скорости реакций и мицеллярные эффекты в процессах щелочного гидролиза и пероксигидролиза 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и толуолсульфоновой кислот. Во всех случаях в водных растворах мицелляризованных ПАВ наблюдаемые скорости реакций увеличиваются по сравнению с реакциями в воде. Основным фактором, ответственным за мицеллярные эффекты ПАВ, — концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе. Рост гидрофобности ПАВ и субстрата способствует более эффективному связыванию субстрата мицеллами ПАВ и приводит к росту наблюдаемых констант скорости, а увеличение длины спейсера — к их уменьшению. В мицеллярной псевдофазе α -эффект иона HO_2^- сохраняется и его значение в зависимости от природы субстрата и ПАВ составляет 60—300 раз.

ВВЕДЕНИЕ. Водные растворы мицелляризованных димерных ПАВ являются привлекательной средой для проведения химических реакций [13]. Использование детергентов этой группы позволяет не только обеспечить реализацию мицеллярных эффектов при более низких концентрациях (по сравнению с их мономерными аналогами), но и более эффективно солюбилизировать участников реакции, что существенно увеличивает наблюдаемую скорость процессов нуклеофильного замещения [4].

Уникальность поведения димерных ПАВ в растворе во многом обусловлена их структурой: за счет фрагмента (спейсера), связывающего заряженные гидрофильные центры молекулы между собой, значительно ограничивается их подвижность, что обеспечивает изменение агрегационных свойств этих молекул [2, 5–8]. При этом длина спейсера играет принципиально важную роль — чем короче спейсер, тем меньше подвижность гидрофильных фрагментов и выше тенденция молекул ПАВ к агрегации [8], то есть варьирование длины спейсера является одним из инструментов управления свойствами этих детергентов, что может быть использовано как для оптимизации структуры супрамолекулярных ансамблей на их основе, так и для изменения ха-

рактера влияния мицеллярных агрегатов на скорости реакций. Не менее важное значение в регулировании скорости реакций имеют гидрофобные свойства субстрата и алкильных заместителей в молекулах ПАВ. Именно они, наряду с кулоновскими взаимодействиями, в первую очередь ответственны за концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе, а следовательно, и за мицеллярные эффекты ПАВ в реакциях нуклеофильного замещения [9, 10].

Изучение мицеллярных эффектов моно- и дикатионных имидазолсодержащих детергентов в реакциях расщепления 4-нитрофенилдиэтилфосфата гидроксид- и гидропероксид-ионами показало, что димерные ПАВ со спейсером $-(\text{CH}_2)_2-$ (I, II) более эффективны в указанных процессах, чем их мономерные аналоги V, VI [4].



© И.В.Капитанов, Т.М.Прокопьева, Ю.С.Садовский, Т.Н.Соломойченко, М.К.Туровская, Ж.П.Пискунова, Н.Г.Разумова, А.Ф.Попов, 2014

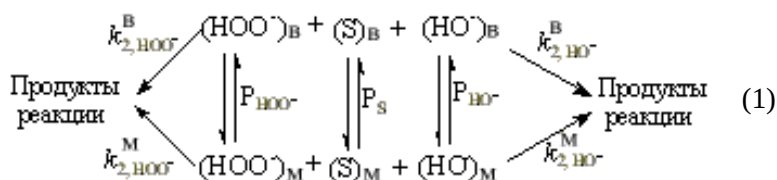
Цель настоящего исследования — установление характера влияния структурных факторов молекул димерных ПАВ I–IV (длина спейсера, длина алкильных заместителей R), а также природы реагента и субстрата на скорости реакций и мицеллярные эффекты в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой (НФДЭФС), диэтилфосфорной (НФДЭФ) и толуолсульфоновой (НФТС) кислот “нормальным” нуклеофилом — гидроксид-ионом и α -нуклеофилом — гидропероксид-анионом.

Необходимо отметить, что изученные субстраты можно рассматривать как структурные аналоги ряда экотоксикантов, в том числе некоторых боевых отравляющих веществ [1, 10, 11]. Это обстоятельство может иметь практическое значение при разработке рецептур для их химического разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ПАВ I–IV получали, используя методики, аналогичные приведенным в работах [6, 7]. Структура и чистота (не менее 98 %) детергентов подтверждены данными ^1H ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

4-Нитрофениловые эфиры диэтилфосфоновой и 4-толуолсульфоновой кислот получали и очищали, как описано ранее [11]. НФДЭФ — товарный препарат (Aldrich) с содержанием основного вещества $\geq 95\%$. Пероксид водорода (ч.д.а.), трилон Б и гидроксид калия (ч.д.а.) применяли без дополнительной очистки. Содержание основного вещества в растворе пероксида водорода определяли методом перманганатометрического титрования. Все растворы для кинетических измерений готовили на бидистиллированной воде. Растворы ПАВ и пероксида водорода (с добавкой трилона Б) смешивали непосредственно перед началом кинетических измерений. Необходимые значения pH устанавливали путем добавления малых количеств концентрированного раствора гидроксида калия. Для измерения pH использовали pH-метр Metrohm 744 (Швейцария). Контроль за ходом реакции осуществляли спектрофотометрически по накоплению 4-нитрофенолят-иона (вода, 25 °C, 410 нм; спектрофотометр Genesys 10 SUV-VIS, Thermo Electron Corp). Методика определения констант скорости псевдопервого порядка рассмотрена в работе [11].

В организованных микрогетерогенных системах на основе ПАВ в присутствии пероксида водорода субстрат (S) взаимодействует с двумя нуклеофилами: HO^- и HOO^- . Обе реакции протекают одновременно в водной (индекс “в”) и мицеллярной (индекс “м”) псевдофазах:



Здесь $k_{2,\text{HOO}}^v$, $k_{2,\text{HO}}^v$ и $k_{2,\text{HOO}}^m$, $k_{2,\text{HO}}^m$ — константы скорости второго порядка, л/(моль·с), характеризующие нуклеофильность гидропероксид- и гидроксид-анионов в воде и мицеллах ПАВ соответственно. Распределение субстрата и нуклеофилов между водой и мицеллярной псевдофазой описывается коэффициентами: $P_S = [S]_m/[S]_v$, $P_{\text{HO}^-} = [\text{HO}^-]_m/[\text{HO}^-]_v$ и $P_{\text{HOO}^-} = [\text{HOO}^-]_m/[\text{HOO}^-]_v$.

Количественную обработку экспериментальных данных проводили в рамках псевдофазной распределительной модели [12]. В случае щелочного гидролиза выражение для наблюдаемой константы скорости (k_n , с^{-1}) имеет вид:

$$k_n = \frac{(k_{2,\text{HO}}^m/V_m)K_S K_{\text{HO}^-} C + k_{2,\text{HO}}^v [\text{HO}^-]}{(1 + K_S C)(1 + K_{\text{HO}^-} C)} \quad (2)$$

где $C = C_0 - \text{ККМ}$, моль/л (ККМ — критическая концентрация мицеллообразования, C_0 — аналитическая концентрация ПАВ); V_m — парциальный молярный объем ПАВ, л/моль; $K_S \approx P_S \cdot V_m$ и $K_{\text{HO}^-} \approx P_{\text{HO}^-} \cdot V_m$ — константы связывания субстрата и нуклеофила, л/моль.

Во всем изученном интервале концентраций полученные кинетические данные для НФДЭФ хорошо описываются уравнением (2) (рис. 1). Физико-химические характеристики щелочного гидролиза НФДЭФ в мицеллах I–IV представлены в таблице.

Рассмотрим некоторые закономерности изменения физико-химических свойств ПАВ и мицеллярных эффектов в реакции щелочного расщепления НФДЭФ. Для димерных ПАВ III–IV величины ККМ близки к ранее найденным ККМ для детергентов I–II (таблица) и на 1–2

Щелочной гидролиз и пероксигидролиз НФДЭФ, НФДЭФС и НФТС в мицеллах имидазольных димерных ПАВ (рН 11.0; вода, 25 °С)

Параметры	НФДЭФ				НФДЭФС		НФТС	
	I [4]	II [4]	III	IV	I	II	I	II
ККМ, моль/л	$(3.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ 5.5·10 ⁻⁴ [6]	$(5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(4.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$ ^а 7.2·10 ⁻⁴ [6] 11.7·10 ⁻⁴ [6]	1.0·10 ⁻⁴ [7]				
K _S , л/моль	295 ± 40	500 ± 60	240 ± 20	290 ± 30	350 ± 40 ^б 280 ± 30 ^в	550 ± 60	3200 ± 600 ^б 2500 ± 350 ^в	3500 ± 600
K _{НОО} , л/моль	50 ± 5	80 ± 7	45 ± 5	60 ± 5	50 ± 5	80 ± 7	50 ± 5	80 ± 7
K _{НО} , л/моль	30 ± 4	40 ± 5	20 ± 3	30 ± 4	30 ± 4	40 ± 5	30 ± 4	40 ± 5
$(k_2^M/V_M)_{\text{НОО}^-}$, с ⁻¹	0.53 ± 0.06	0.31 ± 0.04	0.39 ± 0.04	0.47 ± 0.06	7.6 ± 0.2	4.7 ± 0.2	1.3 ± 0.1	1.7 ± 0.1
$(k_2^M/V_M)_{\text{НО}^-}$, с ⁻¹	$(5.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	$(4.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	$(7.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	$(7.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	0.125(конц) ^г 0.123 (рН) ^г	—	0.0049(конц) ^г 0.0039 (рН) ^г	—
$k_{\text{НОО}^-}^M$, л/(моль·с)	0.27	0.16	0.20	0.24	3.8	2.4	0.65	0.85
$k_{\text{НОО}^-}^M/k_{\text{НОО}^-}^B$	0.49	0.29	0.36	0.44	0.52	0.33	0.66	0.86
$k_{\text{НО}^-}^M$, л/(моль·с)	0.0025	0.0023	0.0035	0.0036	0.062	—	0.0022	—
$k_{\text{НО}^-}^M/k_{\text{НО}^-}^B$	0.26	0.24	0.36	0.38	0.41	—	0.28	—
$k_{\text{НОО}^-}^M/k_{\text{НО}^-}^B$	108	70	57	67	61	—	295	—
$k_{\text{НОО}^-}^B/k_{\text{НО}^-}^B$	57	57	57	57	49	49	124	124

П р и м е ч а н и я. ^а Значение получено на основе анализа кинетических зависимостей для пероксигидролиза; ^{б,в} величины получены путем статистической обработки концентрационных зависимостей k_n — C_0 реакций пероксигидролиза (^б) и гидролиза (^в) при рН 11.0; ^г величины V_M для ПАВ I–IV приняты равными ~0.5 [8]; ^г рассчитаны из концентрационных (конц) и рН-зависимостей (рН); ^д константы скорости второго порядка k_2^B , л/(моль·с), для щелочного гидролиза и пероксигидролиза НФДЭФ в воде соответственно равны 0.0096 и 0.55, для НФДЭФС — 0.15 и 7.3, для НФТС — 0.008 и 0.99 [11].

порядка ниже, чем в случае мономерных аналогов V и VI [4]. При этом значение ККМ зависит от длины как алкильного заместителя, так и мостикового звена. Величина ККМ уменьшается с удлинением радикала R при фиксированной длине спейсера (ср. ККМ детергентов I и II, III и IV) и увеличивается с ростом длины спейсера при фиксированном R (ср. ККМ детергентов I и III, II и IV (таблица)). В целом зависимость ККМ от длины спейсера имеет сложный характер [5]. Аномально низкие критические концентрации мицеллообразования для димерных детергентов обуславливают, наряду с другими факторами, возможность реализации одних и тех же ско-

ростей реакций при концентрациях на порядок (и более) меньших, чем у мономерных аналогов. Так, в реакции гидролиза $k_n = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (V) при $C_0 = 4.0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ [4]; $k_n = 6.0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (VI) и $C_0 = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ [4]; $k_n = 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (I) и $C_0 = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; $k_n = 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (II) и $C_0 = 6.7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $k_n = 4.4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (III) и $C_0 = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; $k_n = 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (IV) и $C_0 = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (рис. 1).

Нуклеофильность гидроксид-иона при переносе реакции расщепления НФДЭФ из воды в мицеллы как димерных, так и мономерных [4] ПАВ падает в 3–5 раз (см. $k_{\text{НО}^-}^M/k_{\text{НО}^-}^B$ в таблице)*. Такой характер изменения реакционной способности гидроксид-иона в реакциях нукле-

* Величины $k_{\text{НО}^-}^M$, а также $k_{\text{НОО}^-}^M$ (см. далее), следует рассматривать как приближенные, поскольку определенную трудность вызывает точная оценка парциального мольного объема V_M [8, 14].

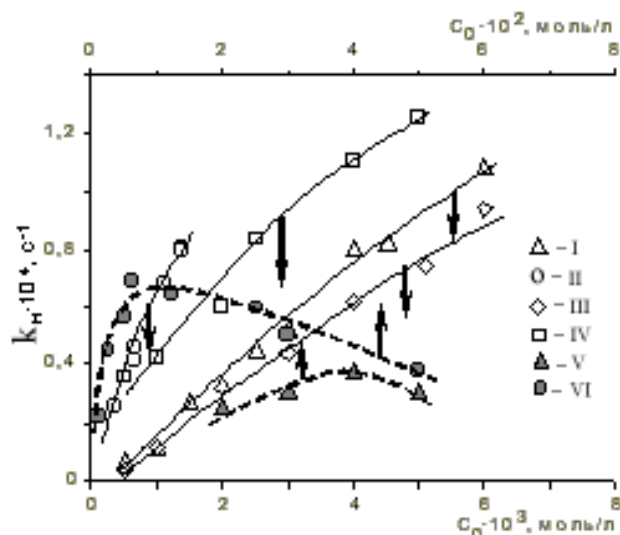


Рис. 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка k_n от аналитической концентрации ПАВ C_0 для щелочного гидролиза НФДЭФ в присутствии детергентов I–VI при pH 11.0 и 25 °C (здесь и на рис. 2 данные для ПАВ I–II, V–VI взяты из работы [4]). Кривые построены по уравнению (2) с использованием рассчитанных значений параметров k_2^M/V_M , K_S , K_{HO^-} и экспериментального значения k_2^B .

офильного замещения скорее является правилом, чем исключением [1, 13]. Однако реакционная способность нуклеофила — не единственный фактор, определяющий направление (ингибирование или катализ) и величину мицеллярных эффектов ПАВ. Несмотря на то, что $k_{2,HO^-}^M < k_{2,HO^-}^B$, в присутствии катионных детергентов I–IV имеет место увеличение наблюдаемой скорости разложения НФДЭФ гидроксид-ионом (рис. 1). Поскольку в воде при pH 11.0 (условия эксперимента) величина $k_n = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ [11], то для изученных детергентов отношения наблюдаемых констант скоростей в мицеллярных системах к величине k_n в воде равны 4–12 (если использовать максимальные экспериментально полученные значения k_n в системах (рис. 1)).

Мицеллярные эффекты ПАВ в реакциях щелочного гидролиза убывают в ряду II>IV>I>III>VI>V (рис. 1); в такой же последовательности константы связывания K_S и K_{HO^-} этих детергентов (таблица) обнаруживают явную тенденцию к уменьшению (для V и VI константы K_S и K_{HO^-} (л/моль) равны 95 и 190, 11 и 20 соответственно [4]). Таким образом, основным фактором,

ответственным за величину катализа, выступает здесь концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе: чем эффективнее связывание реагентов мицеллами ПАВ, тем значительнее увеличение скорости щелочного гидролиза.

Увеличение длины алкильного заместителя и длины спейсера оказывают разнонаправленное действие на мицеллярные эффекты димерных детергентов. НФДЭФ — электронейтральный субстрат и основной фактор, благоприятствующий концентрированию субстрата в мицеллах ПАВ — гидрофобные взаимодействия, которые становятся все более значимыми по мере увеличения длины алкильного заместителя. Такой характер влияния гидрофобности — закономерность для реакций щелочного гидролиза в присутствии катионных ПАВ [13]. Что же касается влияния длины спейсера на мицеллярные эффекты димерных ПАВ, то для изученных нами ПАВ I–IV скорость щелочного гидролиза уменьшается с ростом n при фиксированном алкильном заместителе (рис. 1).

В присутствии пероксида водорода расщепление субстрата включает четыре параллельных маршрута (схема (1)). Однако различия в наблюдаемых скоростях реакций пероксигидролиза и щелочного гидролиза достигают $\sim 10^2$ – 10^3 раз, и эти значения сохраняются во всей исследованной области концентраций C_0 . Например, при $C_0 = \text{const} = 0.001 \text{ моль/л}$, $[H_2O_2]_0 = 0.005 \text{ моль/л}$ и pH 11.0 отношение $k_n(HOO^-)/k_n(HO^-)$ в присутствии димерных ПАВ I–IV составляет ~ 430 (I), ~ 130 (II), ~ 250 (III) и ~ 180 (IV) раз. Поэтому вкладом щелочного гидролиза можно пренебречь и проводить обработку кинетических данных по уравнению, учитывающему только взаимодействие субстрата с HOO^- -анионом в мицеллярной и водной фазах:

$$k_n = \frac{(k_{2,HOO^-}^M/V_M)K_SK_{HOO^-}C + k_{2,HOO^-}^B}{1 + K_SC(1 + K_{HOO^-}C)} \cdot [HOO^-], \quad (3)$$

где

$$[HOO^-] = \frac{K_{a,каж}[H_2O_2]_0}{K_{a,каж} + a_H}. \quad (4)$$

Здесь $K_{a,каж}$ — кажущаяся константа кислотной ионизации пероксида водорода; в данной рабо-

те, как и ранее [4], величина $K_{a, \text{каж}}$ принималась равной константе K_a ионизации пероксида водорода в воде, $K_a = 3.16 \cdot 10^{-12}$ [11].

Сравнительный анализ закономерностей кинетического поведения “нормального” (HO^- -ион) и α -нуклеофила (HOO^- -ион) в реакциях щелочного гидролиза и пероксигидролиза свидетельствует о том, что они являются общими для этих реакций нуклеофильного замещения. Прежде всего, следует отметить, что, как и в случае гидролиза, димерные ПАВ заметно ускоряют пероксигидролиз НФДЭФ. Разделив максимальные значения величин $k_n/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (рис. 2) на величину $k_n^B/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, для реакции пероксигидролиза в воде

$$\frac{k_n^B}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = \frac{k_2^B K_a}{K_a + a_{\text{H}^+}} = 0.132 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}, \quad (5)$$

найдем, что скорость реакций в присутствии ПАВ I–IV увеличивается в 8–20 раз. Заметим, что в случае пероксигидролиза эффективность катализа мицеллами димерных ПАВ возрастает в том же порядке, как и в реакции гидролиза: III <

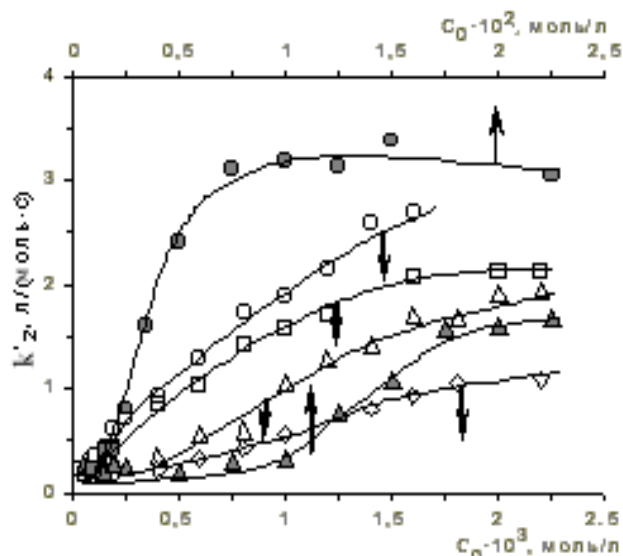


Рис. 2. Зависимость констант скорости второго порядка $k_2' = k_n/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ от аналитической концентрации ПАВ C_0 для пероксигидролиза НФДЭФ в присутствии детергентов I–VI при pH 11.0 и 25 °C. Кривые рассчитаны по уравнению (3); обозначения кривых те же, что и на рис. 1.

I < IV < II, хотя мономерные детергенты ведут себя несколько иначе.

Максимальные значения наблюдаемых констант скорости в мицеллярных системах димерных ПАВ* близки к максимальным значениям величин k_n в присутствии мономерных аналогов V–VI, однако достигаются при значительно меньших концентрациях C_0 . Так, в случае V $k_{n, \text{макс}} = 0.96 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при $C_0 = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, для ПАВ I и III константы $k_{n, \text{макс}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ и $0.56 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при $C_0 = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; для тетрадецильных производных VI, II и IV $k_{n, \text{макс}} (\text{с}^{-1})$ и $C_0 (\text{моль/л})$ равны: $1.6 \cdot 10^{-2}$, $1.5 \cdot 10^{-2}$ (VI); $1.4 \cdot 10^{-2}$, $1.6 \cdot 10^{-3}$ (II); $1.1 \cdot 10^{-2}$, $1.6 \cdot 10^{-3}$ (IV). Именно это обстоятельство может играть существенную роль при выборе ПАВ для организованных микрогетерогенных систем, разрушающих ФОС.

В реакциях пероксигидролиза и гидролиза НФДЭФ нуклеофильность HOO^- -иона, как и HO^- -иона, в присутствии ПАВ I–IV, а также V–VI [4], уменьшается по сравнению с их нуклеофильностью в воде в 2–3 раза (см. $k_{2, \text{HOO}^-}^M/k_{2, \text{HOO}^-}^B$ в таблице). При этом и для щелочного гидролиза и для пероксигидролиза эти изменения малочувствительны к варьированию структуры ПАВ. Следовательно, увеличение скорости реакций пероксигидролиза в присутствии ПАВ обусловлено концентрированием реагентов мицеллами.

Для процесса пероксигидролиза, как и щелочного гидролиза, мицеллярные эффекты напрямую зависят от гидрофобности алкильного заместителя: чем он длиннее в детергенте с данным n , тем больше наблюдаемое увеличение скорости при переносе реакции из воды в мицеллярную псевдофазу (рис. 2) и тем эффективнее сольubilизация субстрата (ср. величины K_S , таблица). Связывание нуклеофильных реагентов, особенно гидрофильного HO^- -аниона, в большей мере определяется кулоновскими взаимодействиями. Тем не менее, и для анионов HO^- и HOO^- четко прослеживается увеличение констант связывания K_{HO^-} и K_{HOO^-} с увеличением длины алкильного радикала в молекуле детергента (таблица).

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на мицеллярные эффекты ПАВ, являются структура и физико-химические свойства

* Растворимость димерных ПАВ (I–IV) не позволяет приготовить растворы с $C_0 > (3–6) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

субстрата. С целью установления характера влияния этих факторов изучена кинетика щелочного гидролиза и пероксигидролиза НФДЭФС и НФТС в присутствии ПАВ I и II (таблица). Как показано выше, в ряду детергентов с неизменной алкильной группой ($R=C_{12}H_{25}$ или $C_{14}H_{29}$) именно мицеллы этих ПАВ оказывают максимальное влияние на скорость расщепления НФДЭФ.

Выбор субстратов обусловлен следующими обстоятельствами. С одной стороны, в воде нуклеофильности как ионов HO^- , так и ионов HOO^- в реакциях с НФДЭФ и НФТС близки и в ~ 10 раз уступают таковым в процессах расщепления НФДЭФС [11]. С другой — исследование ряда реакций нуклеофильного замещения в микрогетерогенных организованных системах на основе функциональных и катионных ПАВ с участием НФДЭФ, НФДЭФС и НФТС однозначно показывает, что НФТС сольбилизируется мицеллами детергентов примерно на порядок более эффективно, чем эфиры фосфорных кислот — НФДЭФ и НФДЭФС [1, 10, 15].

Аналогичная тенденция имеет место и в изученных системах. Для НФДЭФ, НФДЭФС и НФТС константы K_S связывания субстрата де-

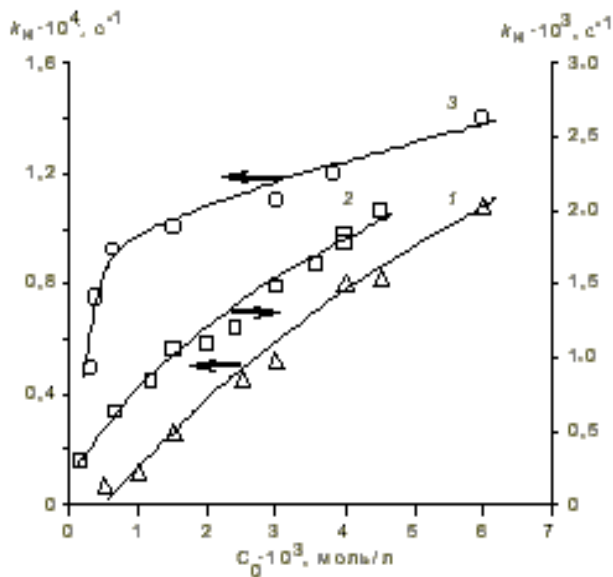


Рис. 3. Зависимость наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка k_n от аналитической концентрации ПАВ C_0 для щелочного гидролиза НФДЭФ (1), НФДЭФС (2) и НФТС (3) в присутствии детергента I при pH 11.0 и 25 °C (здесь и на рис. 4 данные для НФДЭФ взяты из работы [4]). Кривые рассчитаны по уравнению (2).

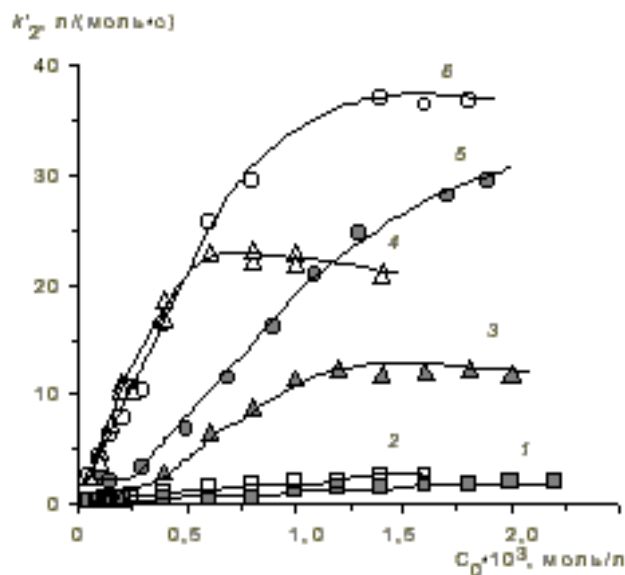


Рис. 4. Зависимость констант скорости второго порядка $k_2' = k_n/[H_2O_2]$ от аналитической концентрации ПАВ C_0 для пероксигидролиза НФДЭФ, НФДЭФС и НФТС в присутствии детергентов I–II при pH 11.0 и 25 °C (НФДЭФ: I – 1, II – 2; НФТС: I – 3, II – 4; НФДЭФС: I – 5, II – 6). Кривые рассчитаны по уравнению (3).

тергентом I равны 295, 350 и 3200 л/моль соответственно, в случае детергента II — 500, 550 и 3500 л/моль (таблица). В соответствии с этими значениями K_S перенос реакций гидролиза и пероксигидролиза из воды в мицеллы I, II приводит к более существенному увеличению наблюдаемых скоростей пероксигидролиза НФТС, чем НФДЭФ и НФДЭФС (рис. 3, 4). В частности, можно рассчитать, используя формулу (5) и значения констант скорости k_2^B (см. примечание к таблице), что скорость гидролиза НФТС в присутствии мицелл I увеличивается в ~ 50 раз и в присутствии II — в ~ 100 раз, в то время как для двух других субстратов это увеличение не превышает 30 раз (рис. 4). Более того, в случае пероксигидролиза гидрофобного НФТС происходит практически полное связывание субстрата, о чем свидетельствует существование плато на кривых $k_2'—C_0$ (рис. 4). Эти результаты подтверждают определяющую роль гидрофобных взаимодействий в концентрировании субстрата и мицеллярных эффектах ПАВ.

Характер влияния структуры ПАВ на скорость взаимодействия гидроксид- и гидропероксид-ионов с изученными субстратами остается

одним и тем же: во всех случаях $k_2^M < k_2^B$, для всех субстратов константы связывания реагентов увеличиваются при проведении пероксигидролиза в мицеллах II по сравнению с реакцией в мицеллах I (таблица).

Для всех изученных субстратов гидроксипероксид-ион в процессах переноса ацильных групп в организованных микрогетерогенных системах на основе димерных и мономерных ПАВ I–VI ведут себя как типичные α -нуклеофилы. Величина α -эффекта, характеризующаяся отношением $k_{2\text{HOO}^-}^M / k_{2\text{HO}^-}^M$, достигает для НФДЭФ и НФДЭФС 60–100 раз, для НФТС ~300 раз (таблица).

И, наконец, особо следует отметить необычный характер влияния длины спейсера на мицеллярные эффекты ПАВ I–IV в реакциях щелочного гидролиза и пероксигидролиза. В указанных димерных детергентах две катионные имидазолсодержащие головные группы связаны ковалентной связью со спейсером $-(\text{CH}_2)_n-$. При длине спейсера $n < 4$ линейная структура мостикового звена обеспечивает минимальное электростатическое отталкивание головных групп, а контакт спейсера с водой является неблагоприятным. В тех случаях, когда длина спейсера $n \geq 4$, мостиковое звено уже не будет иметь линейной структуры, и спейсер включается в ядро мицеллы [2, 5, 6]. Это позволяет минимизировать контакт с водой, хотя насыщенность поверхностного слоя мицеллы молекулами воды должна быть выше. Именно эти обстоятельства, по-видимому, и приводят к уменьшению эффективности реакций щелочного гидролиза и пероксигидролиза в присутствии детергентов III, IV ($n = 4$) по сравнению с I, II ($n = 2$) (рис. 1, 2). Таким образом, увеличение длины спейсера вряд ли целесообразно для получения новых супернуклеофильных систем на основе димерных имидазолсодержащих ПАВ для разложения экотоксикантов.

ВЫВОДЫ. Димерные детергенты I–IV характеризуются аномально низкими критическими концентрациями мицеллообразования по сравнению с мономерными аналогами V–VI. Это позволяет достигать одних и тех же наблюдаемых скоростей реакций щелочного гидролиза и пероксигидролиза при концентрациях димерных ПАВ примерно на порядок меньших, чем в случае мономерных аналогов.

Нуклеофильность гидроксид- и гидропероксид-анионов в мицеллярной псевдофазе падает приблизительно в 2–3 раза. При этом α -эффект сохраняется, а его величина в зависимости от природы ПАВ и субстрата достигает 60–300 раз. Основным фактором, ответственным за величину мицеллярных эффектов, выступает концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе.

Масштаб мицеллярных эффектов напрямую зависит от гидрофобных свойств алкильного заместителя в детергенте, гидрофобности субстрата и длины спейсера. Рост гидрофобности алкила и субстрата способствует увеличению наблюдаемых констант скорости, что отражает прежде всего более эффективное связывание участников реакции мицеллами ПАВ. Напротив, изменение длины спейсера от 2 до 4 приводит к уменьшению наблюдаемых констант скорости. Этот факт отражает прежде всего изменение структуры мицеллярной псевдофазы.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив структурних факторів імідазолвмісних димерних ПАВ, а також природи субстрату і реагенту на швидкості реакцій і мицелярні ефекти у процесах лужного гідролізу і пероксигідролізу 4-нітрофенілових ефірів діетилфосфонової, діетилфосфорної та толуолсульфонової кислот. У всіх випадках у водних розчинах мицеляризованих ПАВ спостережувані швидкості реакцій збільшуються у порівнянні з реакціями у воді. Основним фактором, відповідальним за мицелярні ефекти ПАВ, є концентрування реагентів у мицелярній псевдофазі. Зростання гідрофобності ПАВ і субстрату сприяє більш ефективному зв'язуванню субстрату мицелами ПАВ і приводить до збільшення спостережуваних констант швидкості, а зростання довжини спейсера — до їх зменшення. В мицелярній псевдофазі α -ефект іона HOO^- зберігається і його значення в залежності від природи субстрату і ПАВ становить 60–300 разів.

SUMMARY. Structure effects in Gemini imidazolium surfactants and the nature of substrate and reagent on the reaction rates of and micellar effects in alkaline hydrolysis and peroxyhydrolysis of 4-nitrophenyl esters of diethyl phosphonic, diethyl phosphoric and toluenesulfonic acids were studied. In all cases an increase in the observed reaction rates in aqueous solutions of the micellized surfactants as compared with those in water was detected. Reagent concentrating in the micellar pseudophase is the main factor responsible for the micellar effects in the surfactants. Increased hydrophobicity of the surfactant and substrate favors more efficient substrates.

te binding by the micelles of the surfactant thus increasing the observed rate constants, whereas an increase in the spacer length results in their decrease. α -Effect of HOO^- ion in the micellar pseudophase is retained and ranges from 60 to 300 depending upon the nature of the substrate and surfactant.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубарева Т.М., Аникеев А.В., Карпичев Е.А. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2011. -**47**, № 2. -С. 105—110.
2. Bhattacharya S., Kumar V.P. // J. Org. Chem. -2004. -**69**, № 2. -P. 559—562.
3. Mirgorodskaya A.B., Kudryavtseva L.A., Pankratov V.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. -2006. -**76**, № 10. -P. 1625—1631.
4. Садовский Ю.С., Соломойченко Т.Н., Туrowsкая М.К. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2012. -**48**, № 2. -С. 112—118.
5. Pal A., Datta S., Aswal V.K., Bhattacharya S. // J. Phys. Chem. B. -2012. -**116**, № 44. -P. 13239—13247.
6. Ao M., Huang P., Xu G. et al. // Coll. Polym. Sci. -2009. -**287**, № 4. -P. 395—402.
7. Ao M., Xu G., Zhu Y., Bai Y. // J. Coll. Int. Sci. -2008. -**326**, № 2. -P. 490—495.
8. Wettig S.D., Nowak P., Verrall R.E. // Langmuir. -2002. -**18**, № 14. -P. 5354—5359.
9. Kivala M., Cibulka R., Hampl F. // Collect. Czech. Chem. Commun. -2006. -**71**, № 12. -P. 1642—1658.
10. Белоусова И.А., Капитанов И.В., Шумейко А.Е. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2010. -**46**, № 4. -С. 218—224.
11. Симаненко Ю.С., Попов А.Ф., Прокопьева Т.М. и др. // Журн. орган. химии. -2002. -**38**, № 9. -С. 1341—1353.
12. Martinek K., Yatsimirski A.K., Osipov A.P., Berezin I.V. // Tetrahedron Lett. -1973. -**29**, № 7. -P. 963—969.
13. Симаненко Ю.С., Попов А.Ф., Прокопьева Т.М. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2002. -**38**, № 4. -С. 238—244.
14. Wettig S.D., Verrall R.E. // J. Coll. Int. Sci. -2001. -**235**, № 2. -P. 310—316.
15. Капитанов И.В., Белоусова И.А., Туrowsкая М.К. и др. // Журн. орган. химии. -2012. -**48**, № 5. -С. 655—666.

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 08.07.2013

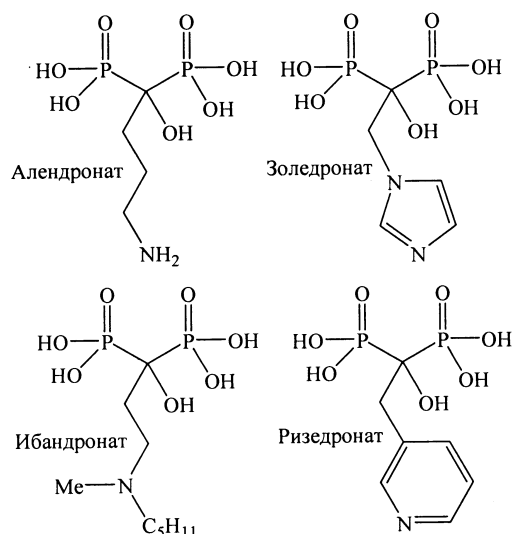
УДК 661.718.1 + 661.634

С.В.Засуха, А.И.Гузырь, Ю.Г.Шермолович

АРИЛ α -ФТОР- И α -ХЛОРМЕТИЛЕНБИСФОСФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ХЛОРАНГИДРИДЫ

В результате гидролиза тетраметиловых эфиров арил(α -фтор)метиленисфосфоновых кислот соляной кислотой получены неизвестные ранее арил(α -фтор)- и арил(α -хлор)метиленисфосфоновые кислоты, относительные количества которых определяются природой пара-заместителя в бензольном кольце. Тетрахлорангидриды арил(α -фтор)метиленисфосфоновых кислот образуются из соответствующих тетраметиловых эфиров при действии пятихлористого фосфора.

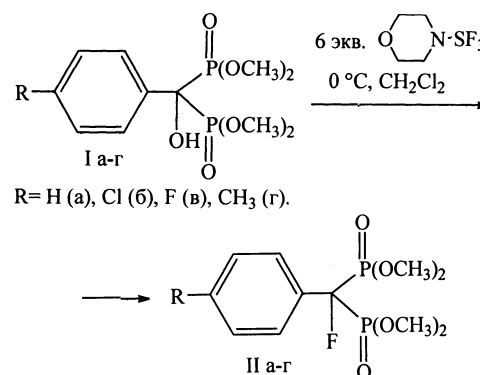
ВВЕДЕНИЕ. Производные метиленисфосфоновой кислоты нашли широкое применение в медицине. Так, некоторые бисфосфонаты — как алендронат, золедронат, ибандронат и ризедронат — широко используются в клинической практике для лечения и профилактики различных костных заболеваний [1—3].



Введение атома(ов) фтора в метиленовую группу способствует изменению липофильности молекулы метиленисфосфоновой кислоты и тем самым существенно влияет на изменение фармакологических свойств [4]. Поэтому фторсодержащие производные метиленисфосфоновой кислоты являются перспективными объектами для изучения в современной медицинской химии [5—11].

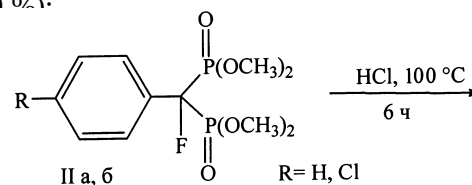
Недавно мы сообщили о синтезе первых представителей эфиров метиленисфосфоновых кислот нового типа (I а-г), содержащих у мети-

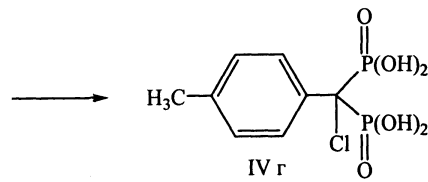
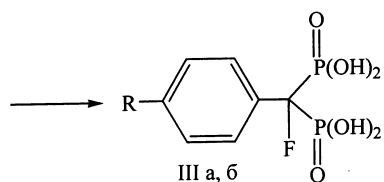
ленового атома углерода фтор и арильный заместитель, путем нуклеофильного фторирования тетраметиловых эфиров арил(α -гидрокси)метиленисфосфоновых кислот [12]:



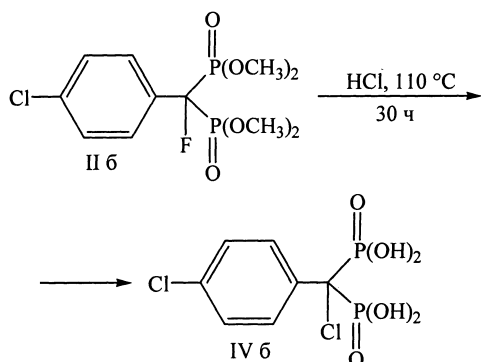
Цель настоящей работы — разработка методов синтеза свободных арил(α -фтор)метиленисфосфоновых кислот и их хлорангидридов. Наиболее распространенным методом получения фосфоновых кислот из эфиров является кислый гидролиз последних.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Мы нашли, что строение продуктов солянокислого гидролиза эфиров (II а-г) определяется природой заместителя в *пара*-положении бензольного кольца. Так, при кипячении в течение 6 ч с избытком концентрированной соляной кислоты эфиры II а,б превращаются в соответствующие кислоты с хорошими выходами (73 — 88 %).

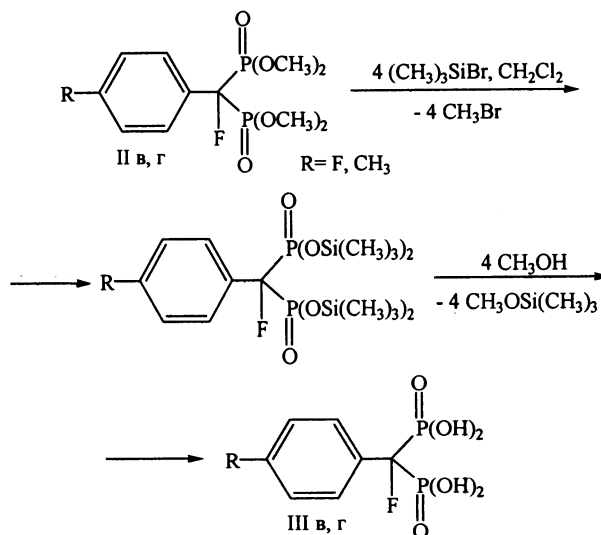




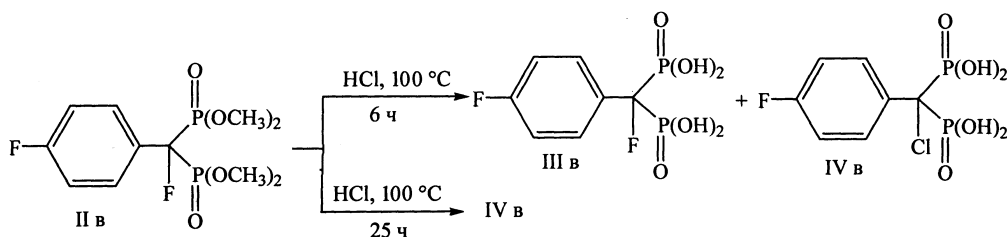
Проведение гидролиза эфира II б в более жестких условиях (нагревание в течение 30 ч с избытком соляной кислоты в герметичной ампуле при 110 °С) приводит к образованию *n*-хлорфенил(α-хлор)метиле́нбисфосфо́новой кислоты (IV б) с выходом 95 %:



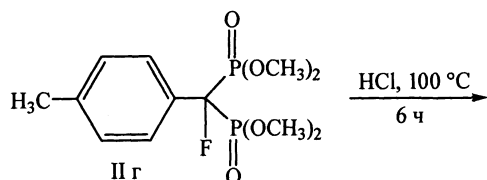
Поэтому *n*-фторфенил(α-фтор)метиле́нбисфосфо́новая (III в) и *n*-толил(α-фтор) метиле́нбисфосфо́новая (III г) кислоты были получены нами в индивидуальном состоянии при последовательном действии на соответствующие тетраметилевые эфиры (II в, г) триметилбромсилана и метанола:



В случае эфира II в 6-часовое кипячение с избытком соляной кислоты приводит к смеси α-фтор- и α-хлор-*n*-фторфенилметиле́нбисфосфо́новых кислот (III в, IV в) в соотношении 1:1 по данным ЯМР ³¹P, а кипячение в течение 25 ч — к преимущественному образованию *n*-фторфенил(α-хлор)метиле́нбисфосфо́новой кислоты (IV в) с выходом 97 %:

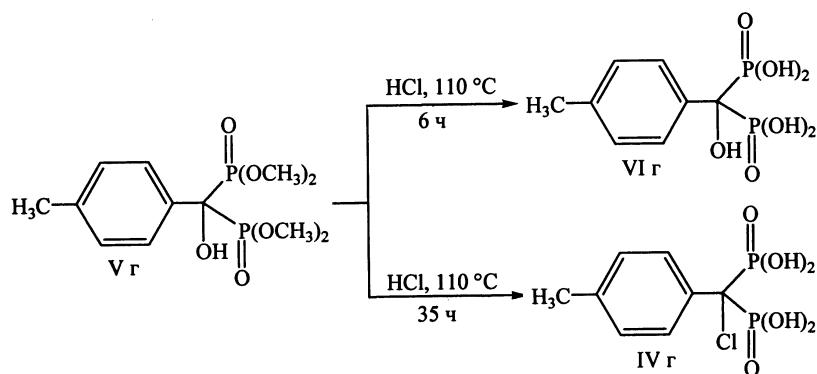


Кипячение же эфира (II г) на протяжении 6 ч приводит к образованию только *n*-толил(α-хлор)-метиле́нбисфосфо́новой кислоты (IV г) с выходом 77 %:

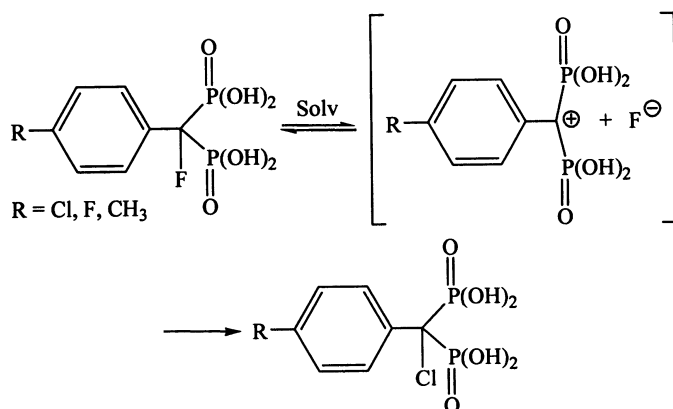


Можно было предположить, что причина образования неизвестных ранее α-хлорзамещенных кислот (IV б–г) заключается в более легком гидролизе соединений (II б–г) до соответствующих α-гидроксипроизводных с их последующим хлорированием. Однако проведение контрольного эксперимента — кипячение тетраметилового эфира *n*-толил(α-гидроксид)метиле́нбисфосфо́новой кислоты (V г) с избытком концентрированной соляной кислоты в течение 6 ч показало, что соответствующее α-хлорпроизводное (IV г) не образуется, а основным продуктом реакции является *n*-толил(α-гидроксид) метиле́нбисфосфо́новая кислота (VI г). Только нагревание реагентов при 110 °С в герметичной ампуле с избытком соляной кислоты в те-

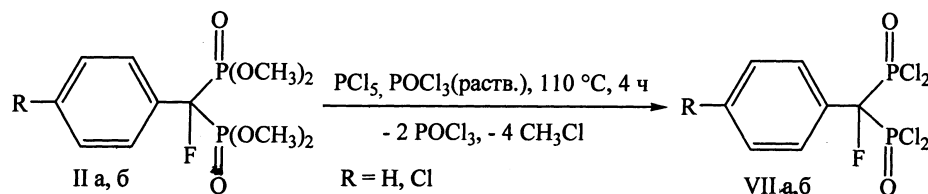
чение 35 ч приводит к образованию *n*-толил-(α -хлор)метилебисфосфоновой кислоты (IV г) с выходом 94 %:



Поэтому вероятной причиной образования α -хлорпроизводных (IV б–г) представляется более легкий сольволиз связи C–F из-за влияния электронодонорных заместителей в *пара*-положении бензольного кольца, с последующей атакой карбкатиона анионом хлора:



Тетрахлоангидриды арил(α -фтор)метилебисфосфоновых кислот (VII а,б) были получены при реакции кислот II а,б с избытком пятихлористого фосфора:



Хлорангидрид VII а — маслообразная жидкость, а VII б — кристаллическое вещество,

которые хорошо растворимы в большинстве органических растворителей и не изменяются при хранении без доступа влаги воздуха длительное время.

Эксперименты, которые включали в себя работу с влажочувствительными веществами, проводили в инертной атмосфере (сухой аргон), с использованием стандартной техники Шленка. Для экспериментов, требующих длительного кипячения, использовали толстостенные ампулы для работы под давлением. Хлористый метилен предварительно был перегнан над CaH₂. ¹H (299.94 МГц), ¹³C (100.62 МГц), ¹⁹F (188.14 МГц) и ³¹P (80.95 МГц) ЯМР-спектры записывали на спектрометрах Varian VXR-300, Bruker Avance 400 и Varian Gemini-200 при комнатной температуре, используя TMS как внутренний и H₃PO₄ как внешний стандарты. В качестве внутреннего стандарта на ядрах ¹⁹F применяли C₆F₆ ($\delta_F = -162.9$ м.д. относительно сигнала в CCl₃F), значения химических сдвигов представлены в шкале δ относительно CCl₃F. Масс-спектры снимали с помощью прибора Agilent 1100 Series HPLC, который оснащен диодной матрицей, и масс-селективным детектором Agilent LC/MSD SL (ионизационный метод APIES). Инфракрасные спектры записывали на спектрометре Bruker Vertex 70. Температуры плавления определяли на столике Кофлера.

Получение арил(α -фтор)метилебисфосфоновых кислот (III а–г). Метод А. В реакционную колбу помещали тетраметилэтер арил(α -фтор)метилебисфосфоновой кислоты (II а,б), добавляли избыток концентрированной соляной кислоты и кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч. Растворитель отгоняли в вакууме (0.01 мм. рт.ст.) при 60 °C, остаток арил(α -фтор)метилебисфосфоновой кислоты (III а,б) сушили в вакууме (0.01 мм. рт.ст.) при 60 °C.

Фенил(α-фтор)метиленбисфосфоновая кислота (III а). Получена из соединения II а (1.54 г, 4.72 ммоль), 12 мл 36 % HCl. Выход 0.93 г (73 %), т.пл. 195 °С. ИК-спектр, KBr, ν , см^{-1} : 1220 (P=O), 3426 (OH). Спектр ЯМР ^1H (D_2O , δ , м.д.): 7.3–7.6 м (5H, $H_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{31}P (D_2O , δ , м.д.): 10.9 д ($^2J_{\text{PF}} = 73$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (D_2O , δ , м.д.): –189.4 т ($^2J_{\text{FP}} = 73$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 97.0 тд ($^1J_{\text{CP}} = 148.7$ Гц, $^1J_{\text{CF}} = 185.2$ Гц, CF), 125.2 д ($^3J_{\text{CF}} = 10.9$ Гц, $C_{\text{аром}}$), 128.8 с ($C_{\text{аром}}$), 129.0 с ($C_{\text{аром}}$), 134.7 дм ($^2J_{\text{CF}} = 18.2$ Гц, $C_{\text{аром}}$). MS: m/z (%): 270 (100) [M^+].

n-Хлорфенил(α-фтор)метиленбисфосфоновая кислота (III б). Получена из соединения II б (0.30 г, 0.83 ммоль), 4 мл 36 % HCl. Выход 0.25 г (99 %), т.пл. 190 °С. ИК-спектр, KBr, ν , см^{-1} : 1217 (P=O), 3388 (OH). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 7.4–7.6 м (4H, $H_{\text{аром}}$), 9.0 уш. (4H, OH). Спектр ЯМР ^{31}P (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 9.5 д ($^2J_{\text{PF}} = 70$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (DMSO- d_6 , δ , м.д.): –188.6 т ($^2J_{\text{FP}} = 70$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 95.3 тд ($^1J_{\text{CP}} = 149$ Гц, $^1J_{\text{CF}} = 190.2$ Гц, CF), 127.2 с ($C_{\text{аром}}$), 127.3 с ($C_{\text{аром}}$), 132.0 с ($C_{\text{аром}}$), 134.4 дм ($^2J_{\text{CF}} = 18.2$ Гц, $C_{\text{аром}}$). MS: m/z (%): 303 (100) [M^+].

Найдено, %: C 27.61, H 2.65, P 20.34. $\text{C}_7\text{H}_8\text{ClFO}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: C 27.46, H 2.51, P 19.98.

Метод Б. В реакционную колбу, заполненную сухим аргоном, добавляли молярный эквивалент тетраметилового эфира арил(α-фтор)метиленбисфосфоновой кислоты (II в,г) в растворе сухого хлористого метилена. С помощью шприца прикапывали 7 молярных эквивалентов триметилбромсилана в течение 5 мин. Реакционную смесь перемешивали 22 ч при комнатной температуре и прибавляли избыток метанола. Растворитель отгоняли в вакууме (10–20 мм. рт. ст.), полученный остаток арил(α-фтор)метиленбисфосфоновой кислоты (III в,г) промывали хлористым метиленом (3×15 мл) и сушили в вакууме (0.01 мм. рт. ст.) при 30 °С.

n-Фторфенил(α-фтор)метиленбисфосфоновая кислота (III в). Получена из соединения II в (1.00 г, 2.90 ммоль), $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ (3.11 г, 20.30 ммоль), 50 мл CH_2Cl_2 , 30 мл CH_3OH . Выход 0.75 г (89 %), т.пл. 194 °С. ИК-спектр, KBr, ν , см^{-1} : 1246 (P=O), 3395 (OH). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 7.2–7.6 м (4H, $H_{\text{аром}}$), 9.0 уш. (4H, OH). Спектр ЯМР ^{31}P (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 9.8 д ($^2J_{\text{PF}} = 68$ Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F (DMSO- d_6 , δ , м.д.): –187.6 т ($^2J_{\text{FP}} = 68$ Гц, $FC_{\text{алиф}}$), –116.3 с ($FC_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 95.4 тд ($^1J_{\text{CP}} = 148.8$ Гц, $^1J_{\text{CF}} = 188.3$ Гц, CF), 114.2 дм ($^2J_{\text{CF}} = 21.7$ Гц, $C_{\text{аром}}$), 127.6 м ($C_{\text{аром}}$), 131.5 дм ($^2J_{\text{CF}} = 18.6$ Гц, $C_{\text{аром}}$), 161.7 дм ($^1J_{\text{CF}} = 243.6$ Гц, $FC_{\text{аром}}$). MS: m/z (%): 288 (100) [M^+].

Найдено, %: C 29.18, H 2.80, P 21.50. $\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_2\text{O}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: C 29.77, H 3.12, P 21.03.

n-Толил(α-фтор)метиленбисфосфоновая кислота (III г). Получена из соединения II г (0.30 г, 0.88 ммоль), $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ (0.95 г, 6.20 ммоль), 20 мл CH_2Cl_2 , 10 мл CH_3OH . Выход 0.22 г (92 %), т.пл. > 260 °С. ИК-спектр, KBr, ν , см^{-1} : 1217 (P=O), 3388 (OH). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 2.3 с (3H, CH_3), 7.2–7.5 м (4H, $H_{\text{аром}}$), 9.9 уш. (4H, OH). Спектр ЯМР ^{31}P (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 10.1 д ($^2J_{\text{PF}} = 68$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (DMSO- d_6 , δ , м.д.): –189.2 т ($^2J_{\text{FP}} = 68$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 20.6 с (CH_3), 95.5 тд ($^1J_{\text{CP}} = 148.8$ Гц, $^1J_{\text{CF}} = 187.1$ Гц, CF), 125.3 тд ($^3J_{\text{CP}} = 3.8$ Гц, $^3J_{\text{CF}} = 10.5$ Гц, $C_{\text{аром}}$), 127.7 м ($C_{\text{аром}}$), 132.0 дм ($^2J_{\text{CF}} = 18.2$ Гц, $C_{\text{аром}}$), 136.2 м ($C_{\text{аром}}$). MS: m/z (%): 282.9 (100) [M^+].

Найдено, %: C 33.82, H 3.90, P 21.80. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{FO}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: C 33.69, H 4.28, P 21.93.

Получение арил(α-хлор)метиленбисфосфоновых кислот (IV б–г). Метод А. Тетраметиловый эфир арил(α-фтор)метиленбисфосфоновой кислоты (II б–г) кипятили с избытком концентрированной соляной кислоты (для IV б 30 ч, IV в 35 ч и IV г 6 ч) при 110 °С. Растворитель отгоняли в вакууме (0.01 мм. рт. ст.) при 60 °С, остаток арил(α-хлор)метиленбисфосфоновой кислоты (IV б–г) сушили в вакууме (0.01 мм. рт. ст.) при 60 °С.

n-Хлорфенил(α-хлор)метиленбисфосфоновая кислота (IV б). Получена из соединения II б (0.10 г, 0.38 ммоль), 15 мл 36 % HCl. Выход 0.10 г (95 %), т.пл. 241 °С. ИК-спектр, KBr, ν , см^{-1} : 1225 (P=O), 3385 (OH). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 7.4–8.0 м (4H, $H_{\text{аром}}$), 9.3 уш. (4H, OH). Спектр ЯМР ^{31}P (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 11.7 с. Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 65.8 т ($^1J_{\text{CP}} = 137.9$ Гц, CCl), 127.4 с ($C_{\text{аром}}$), 130.7 т ($^3J_{\text{CP}} = 4$ Гц, $C_{\text{аром}}$), 132.3 с ($C_{\text{аром}}$), 133.9 с ($C_{\text{аром}}$). MS: m/z (%): 320.9 (100) [M^+].

n-Фторфенил(α-хлор)метиленбисфосфоновая кислота (IV в). Получена из соединения II в (0.50 г, 1.45 ммоль), 22 мл 36 % HCl. Выход 0.43 г (97 %). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 7.1–8.0

м (4Н, $H_{\text{аром}}$), 8.6 уш. (4Н, ОН). Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 12.0 с. Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): -116.2 с ($FC_{\text{аром}}$). MS: m/z (%): 303 (100) [M^+].

Метод Б. В ампулу помещали 0.30 г (0.89 ммоль) тетраметилового эфира *n*-толил(α -гидроксид)метиленисфосфоновой кислоты (V г) и 20 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь нагревали в герметичной ампуле в течение 35 ч при 110 °С. Растворитель отгоняли в вакууме (0.01 мм. рт.ст.) при 60 °С, остаток *n*-толил(α -хлор)метиленисфосфоновой кислоты (III г) сушили в вакууме 0.01 мм. рт.ст. при 60 °С. Выход 0.25 г (94 %).

***n*-Толлил(α -хлор)метиленисфосфоновая кислота (IV з).** Метод А и Б. Получена из соединения II г (0.40 г, 1.18 ммоль), 5 мл 36 % HCl. Выход 0.26 г (77 %), т.пл. > 260 °С. ИК-спектр, KBr, ν , см^{-1} : 1231 (P=O), 3377 (OH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 2.3 с (3Н, CH_3), 7.1–7.9 м (4Н, $H_{\text{аром}}$), 9.7 уш. (4Н, ОН). Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 12.1 с. Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 20.4 с (CH_3), 65.8 т ($^1J_{\text{CP}} = 137.6$ Гц, CCl), 127.7 с ($C_{\text{аром}}$), 128.5 т ($^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Гц, $C_{\text{аром}}$), 131.4 т ($^3J_{\text{CP}} = 3.8$ Гц, $C_{\text{аром}}$), 136.4 м ($C_{\text{аром}}$). MS: m/z (%): 299 (100) [M^+].

Найдено, %: С 31.97, Н 3.69, Cl 11.80, Р 20.61. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: С 31.58, Н 3.61, Cl 10.93, Р 20.68.

Получение тетрахлорангидридов арил(α -фтор)метиленисфосфоновых кислот (VII а, б). В реакционную колбу, заполненную сухим аргонном, прибавляли 1 молярный эквивалент тетраметилового эфира арил(α -фтор)метиленисфосфоновой кислоты (II а, б) и POCl_3 в качестве растворителя. Реакционную смесь охлаждали до 0 °С и небольшими порциями присыпали 4.2 молярных эквивалента свежеисублимированного пентахлорида фосфора. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником на протяжении 4 ч при 110 °С. Растворитель отгоняли в вакууме (0.01 мм. рт.ст.) при 30 °С, остаток тетрахлорангидрида арил(α -фтор)метиленисфосфоновой кислоты (VII а, б) сушили в вакууме (0.01 мм. рт.ст.) при 30 °С.

Тетрахлорангидрид фенил(α -фтор)метиленисфосфоновой кислоты (VII а). Получен из соединения II а (3.95 г, 12.11 ммоль), PCl_5 (10.62 г, 50.98 ммоль), 8 мл POCl_3 . Выход 3.72 г (89 %). ИК-спектр,

KBr, ν , см^{-1} : 1288 (P=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.5–7.9 м (5Н, $H_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6 , δ , м.д.): 30.3 д ($^2J_{\text{PF}} = 95$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (C_6H_6 , δ , м.д.): -166.9 т ($^2J_{\text{FP}} = 95$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 102.2 тд ($^1J_{\text{CP}} = 116.4$ Гц, $^1J_{\text{CF}} = 235.1$ Гц, CF), 126.4 м ($C_{\text{аром}}$), 126.8 дм ($^2J_{\text{CF}} = 18.4$ Гц, $C_{\text{аром}}$), 129.3 м ($C_{\text{аром}}$), 131.6 м ($C_{\text{аром}}$).

Найдено, %: С 24.45, Н 1.47, Р 18.01, Cl 41.24. $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_4\text{FO}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: С 24.59, Н 1.67, Р 17.59 Cl 41.20.

Тетрахлорангидрид *n*-хлорфенил(α -фтор)метиленисфосфоновой кислоты (VII б). Получен из соединения II б (0.30 г, 0.83 ммоль), PCl_5 (0.77 г, 3.70 ммоль), 1.5 мл POCl_3 . Выход 0.30 г (95 %). т.пл. 80 °С. ИК-спектр, KBr, ν , см^{-1} : 1286 (P=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.5–7.8 м (4Н, $H_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6 , δ , м.д.): 29.7 д ($^2J_{\text{PF}} = 95$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (C_6H_6 , δ , м.д.): -166.4 т ($^2J_{\text{FP}} = 95$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 101.9 тд ($^1J_{\text{CP}} = 117.1$ Гц, $^1J_{\text{CF}} = 236.2$ Гц, CF), 125.4 д ($^2J_{\text{CF}} = 18.3$ Гц, $C_{\text{аром}}$), 128.0 м ($C_{\text{аром}}$), 129.8 м ($^3J_{\text{CF}} = 2.4$ Гц, $C_{\text{аром}}$), 138.3 м ($^3J_{\text{CF}} = 4.9$ Гц, $C_{\text{аром}}$).

Авторы выражают благодарность В.В.Трачевскому (Центр коллективного пользования "ЯМР спектроскопия" Института металлофизики им. Г.В.Курдюмова НАНУ) за помощь в снятии ЯМР-спектров.

РЕЗЮМЕ. В результаті гідролізу тетраметил-ових естерів арил(α -фтор)метиленисфосфонових кислот соляною кислотою отримано раніше невідомі арил(α -фтор)- та арил(α -хлор)метиленисфосфонові кислоти, відносні кількості яких визначаються природою пара-замісника у бензольному кільці. Тетрахлорангидриди арил(α -фтор)метиленисфосфонових кислот утворюються із відповідних тетраметил-ових естерів при дії п'ятихлористого фосфору.

SUMMARY. Hydrolyses of tetramethyl aryl(α -fluoro)methylene bisphosphonates with hydrochloric acid depends on the nature of the substituent in benzene ring and leads to previously unknown aryl(α -fluoro) and aryl(α -chloro)methylenebisphosphonic acids. Treatment of aryl(α -fluoro)methylenebisphosphonic acids with phosphorus pentachloride gave corresponding tetrachlorides in high yields.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reszka A.A., Rodan G.A. // Mini-Rev. Med. Chem. -2004. -4, № 7. -Р. 711—717.

-
2. *Russell R.G.G., Rogers M.J.* // *Bone*. -1999. -**25**, № 1. -P. 97—106.
 3. *Reszka A.A., Rodan G.A.* // *Curr. Osteoporosis Rep.* -2003. -**1**, № 2. -P. 45—52.
 4. *Hagmann W.K.* // *J. Med. Chem.* -2008. -**51**, № 15. -P. 4359—4369 (and references therein).
 5. *Coxon F.P., Thompson K., Rogers M.J.* // *Curr. Opin. Pharm.* -2006. -**6**, № 3. -P. 307—312.
 6. *Dunford J.E., Thompson K., Coxon F.P. et al.* // *J. Pharmacol. Exp. Ther.* -2001. -**296**, № 2. -P. 235—242.
 7. *Ebetino F.H., Francis M.D., Rogers M.J., Russell R.G.G.* // *Rev. Contemp. Pharmacother.* -1998. -**9**, № 4. -P. 233—243.
 8. *Gittens S.A., Bansal G., Zernicke R.F., Uludag H.* // *Adv. Drug Delivery Rev.* -2005. -**57**, № 7. -P. 1011—1036.
 9. *Fleisch H.A.* // *Breast Cancer Res.* -2002. -**4**, № 1. -P. 30—34.
 10. *Fleisch H.A.* // *Endocr. Rev.* -1998. -**19**, № 1. -P. 80—100.
 11. *Francis R.M.* // *Curr. Ther. Res.* -1995. -**56**, № 9. -P. 831—851.
 12. *Guzyr O.I., Zasukha S.V., Vlasenko Yu.G. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* -2013. -**24**. -P. 4154—4158.

Институт органической химии
НАН Украины, Киев

Поступила 12.07.2013

УДК 541.64: 541.49+541.65/.654+541.67

І.О.Савченко, В.Г.Сиромятніков

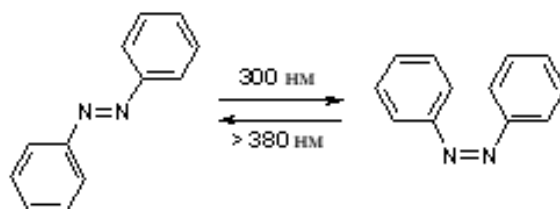
АЗОБЕНЗОЛЬНІ ПОЛІМЕРИ: СУЧАСНІ НАПРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ

Огляд наукової літератури в галузі хімії азовмісних полімерів присвячено їх фотофізичним та фотохімічним властивостям та напрямкам використання, які обумовлені особливостями fotocутливості азобензольного фрагменту. Такі полімери використовуються як нові перспективні фотоактивні середовища для різноманітних систем з оптичною пам'яттю, для запису і зберігання інформації, в дисплейній технології, в оптоелектроніці, голографії, системах телекомунікацій та ін. Обговорюються також результати власних досліджень авторів.

ВСТУП. Сучасні технології значною мірою базуються на досягненнях оптоелектроніки. Це вимагає розробки як спеціальної апаратури, що використовує нові фізичні принципи, так і новітніх матеріалів, які здатні їх реалізувати. До них належать фотоактивні полімери. Розробка фотоактивних полімерів з регульованою супрамолекулярною структурою і оптичними властивостями викликає потребу в розвитку нових розділів полімерної науки. Такі полімери можуть бути використані як нові перспективні фотоактивні середовища для різноманітних систем з оптичною пам'яттю, для реверсивного запису і зберігання інформації, в оптоелектроніці, голографії, системах телекомунікацій та ін. Нині роботи по вивченню фотоактивних властивостей, зокрема азополімерів, активно продовжуються в різноманітних напрямках, таких як створення командних поверхонь для орієнтації рідких кристалів і одержання нанорозмірного поверхневого рельєфа за рахунок опромінення тонких полімерних плівок за допомогою інтерферуючих лазерних пучків. Саме азополімери стали виключно зручними моделями для створення механофотохімічних пристроїв, які дозволяють одержувати "саморухоючі" плівки за рахунок світлостимульованих реакцій *транс-цис*-ізомеризації.

Фотохімічні властивості азобензольного фрагмента. Азобензоли існують в двох ізомерних формах: *цис*- і *транс*-, які можна легко розрізнити за спектрами поглинання. Хартлі (1937 р.) був першим, хто встановив вплив світла на конфігурацію подвійного зв'язку N=N. Азобензол і майже всі його монопохідні в *транс*-формі ма-

ють інтенсивні π - π^* -смуги поглинання в УФ-області, а їх жовтий колір зумовлений слабким n - π^* -поглинанням в області близько 450 нм. При переході від *транс*- до *цис*-азобензолу π - π^* -перехід стає більш гіпсохромним і менш інтенсивним. Фотоізомеризація азобензолів приводить до фотостационарного стану, в якому відношення *цис*-/*транс*-ізомерів залежить від довжини хвилі світла, що використовується. Опромінення незаміщеного азобензолу світлом з $\lambda = 313$ нм дає майже 80 % *цис*-ізомера, тоді як при $\lambda = 365$ нм утворюється лише 40 % *цис*-ізомера. Тобто азобензоли можуть виконувати функцію молекулярних перемикачів при використанні світла з різними довжинами хвиль:



Квантовий вихід фотопереходу *цис-транс* (Φ_{c-t}) для розчину азобензолу не залежить від довжини хвилі діючого світла і при 298 К дорівнює 0.4—0.48. Квантовий вихід переходу *транс-цис*, навпаки, залежить від типу індукованого електронного переходу. При збудженні світлом з довжиною хвилі смуги π - π^* -переходу при 313 нм $\Phi_{c-t} = 0.09$ —0.11, а при $\lambda = 436$ нм (n - π^* -перехід) $\Phi_{c-t} = 0.24$ —0.25. Розрахунки показують, що в азобензолі *цис-транс*-переходи обумовлені інверсією атома азоту в площині подвійного зв'язку, а не обертанням навколо неї фрагментів молекули [1].

Основними проблемами, які перешкоджають використанню азобензолів у якості молекулярних перемикачів, є зворотна термічна ізомеризація *цис*-ізомеру в більш стабільний *транс*-ізомер і близькість положень максимумів смуг поглинання *цис*- і *транс*-ізомерів. Можливість стабілізації *цис*-конфігурації описана у статті [2].

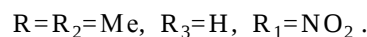
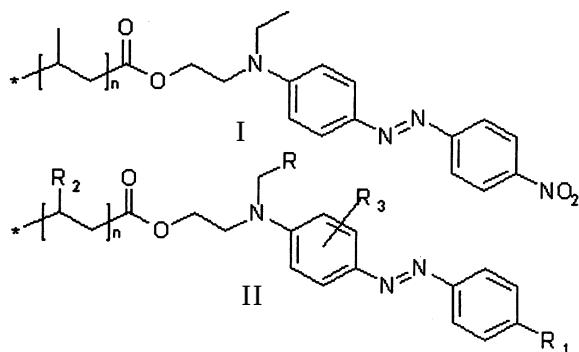
Полімери, що містять азобензольний фрагмент, все частіше застосовуються в електроніці і оптиці завдяки структурним та функціональним властивостям, якими можна керувати за допомогою світла. Найбільш популярними хромофорами, які надають полімерам фоточутливість, є азо- і азометинові барвники з делокалізованою π -електронною системою та полярними донорно-акцепторними замісниками. Їм притаманні великі значення нерезонансних нелінійних оптичних (НЛО) значень, а також здатність до оборотної *транс-цис*-фотоізомеризації (ГЦІ), що приводить до значних змін фізико-хімічних властивостей.

Перший фотохромний полімер [3], який був використаний для оптичного запису, містив азобарвник (метиленовий червоний), для цієї системи спостерігався дихроїзм та подвійне променезаломлення (ППЗ). Швидкість реагування дає підстави для створення швидкодіючих систем обробки інформації. Особливого значення набули полімери з другим та третім порядком розгалуження, для яких характерна фотоемісія при дії електричного поля. Наприклад, супряжені полімери використовують в електроніці в якості батарей, здатних до перезарядки, різноманітних сенсорів та антикорозійних покриттів, а нелінійні оптичні полімери — для обробки і збереження інформації та джерела світла [4].

Фотоіндукована *транс-цис*-ізомеризація обумовлює оборотні зміни фізичних та хімічних властивостей речовини: в'язкості (молекули як напівгнучкі стержні при переході до *цис*-форми утворюють більш щільну упаковку, що називають фотов'язкісним ефектом), провідності, рН, розчинності (зміна дипольного моменту молекули приводить до зміни розчинності полімеру з азобензольним фрагментом), поверхневої енергії (зміна поверхневої активності) та механічних (стиснення і розширення зразку) властивостей полімеру [5].

Рухливість молекул азополімеру при фотоізомеризації вища, ніж при температурі склуван-

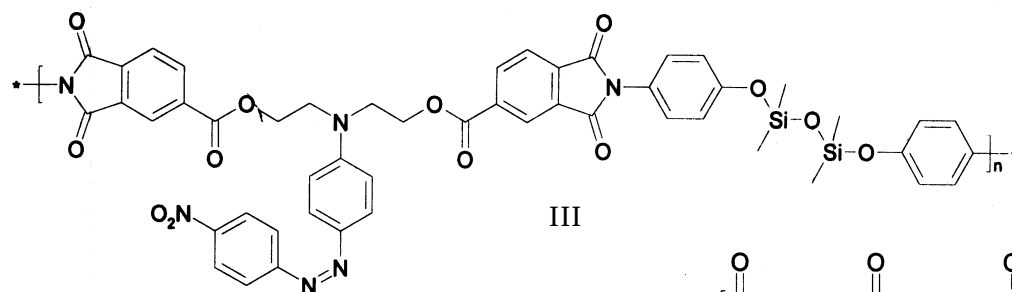
ня T_g . Так, була досліджена [6] дія високоточного лазерного променя на азополімер:



Деформації, що виникають, залежать від поляризації та z -положення фокусу опромінення.

Опромінення системи ПММА—I [7] радіально, азимутально чи циркулярно поляризованими Беселевими променями приводить до поверхневих деформацій, які пропорційні повздовжній компоненті електричного поля, що можна використати в нанофотоніці.

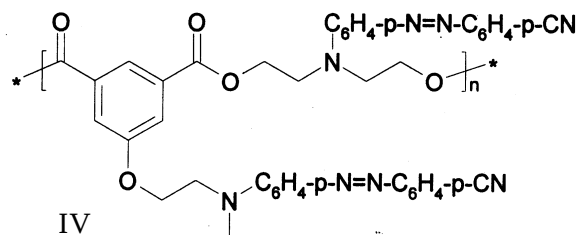
Азополімери з нелінійно-оптичними властивостями. До недавнього часу як нелінійні оптичні середовища, здатні до перетворення (подвоєння або потроєння) частоти падаючого світла, використовувались, головним чином, неорганічні кристали (дигідрофосфат калію, ніобат літію та ін.). Вони володіють високими оптичними характеристиками. В той же час існують певні проблеми при їх вирощуванні, а також недоліки, пов'язані з труднощами виготовлення зразків великих розмірів і складної форми. Це направило дослідників до пошуку нових матеріалів з нелінійними оптичними властивостями, зокрема полімерів, які містять хромофорні групи. Існують два принципових підходи до створення полімерних середовищ з нелінійними оптичними властивостями. По-перше, це одержання композиційних матеріалів (тобто полімерів, допованих хромофорами); по-друге, це синтез полімерів, які містять хромофори, ковалентно приєднані до полімерного ланцюга. Композиційні полімерні системи для нелінійної оптики прості у виготовленні, однак мають низьку температурно-часову стабільність оптичних властивостей. Полімери, які містять ковалентно приєднані хромофорні групи, не мають цих недоліків. Відомі два способи одержання таких полімерів. Перший — синтез хро-



моформісних мономерів, які полімеризують звичайними методами. Цей шлях пов'язаний з труднощами при синтезі і очистці хромоформісних полімерів. Інший спосіб включає синтез полімерів з бічними реакційноздатними функціональними групами і приєднання хромофорів реакціями в ланцюгах.

До полімерів, в яких $T_g > T_{\text{кім}}$, відносять поліакрилат і поліметакрилат (I). Введення хромофору в полімерну матрицю є системою „гість-господар” зі значним пониженням T_g та деструкцією при нагріванні, проте для них характерна дешевизна, легкість формування плівок та низька діелектрична стала.

Збільшення кількості хромофорних груп та хімічна модифікація полімерного ланцюга приводить до гомогенного матеріалу з повільною ТЦІ та можливим формуванням надтонких плівок. Було показано [8], що НЛО-коефіцієнти для диціановінілового кополімеру ДЦК—ММА ($R = R_2 = R_3 = m\text{-Me}$, $R_1 = \text{C}(\text{CN})\text{C}(\text{CN})_2$) вищі, ніж для системи „гість-господар” ДЦК—ПММА. Введення азобарвників у полімерний матеріал не сприяє утворенню стабільної фотоіндукованої анізотропії (ФІА), тільки 35 % зберігається через 1 рік після опромінення), натомість ковалентно зв'язана азогрупа дає стійку ФІА (80 % зберігається) [9]. Присутність азохромофорної групи у головному ланцюзі полімеру, на відміну від бічного розташування, потребує високої сегментальної рухливості для повної переорієнтації та релаксації макромолекули, особливо при $T_g > T$. Таким чином, підвищується стабільність орієнтованої системи, для конформаційних змін якої потрібні вищі температури $T > T_g$ [10]. Чим вища T_g , тим більша стабільність записаного матеріалу, руйнування зображення відбувається при нагріванні вище T_g чи при опроміненні циклічно-поляризованим світлом. Полімери з високою T_g мають суттєві переваги, оскільки процес переорієнтації у деяких випадках триває до 10 років. Їм притаманні низькі оптичні втрати,



термодинамічність дипольної орієнтації та відносно високі показники НЛО.

Сучасним методом одержання полімерів з високою термо- і НЛО-стабільністю є реакції кополімеризації. Так, введення [11] диметилсилоксанових фрагментів у головний ланцюг полімеру (III) приводить до підвищення розчинності та термічної стабільності без втрати корисних фізичних властивостей.

Використовуючи азополімери на основі полієстерів [12], досліджували оптичні властивості при опроміненні лінійно-поляризованим світлом за кімнатної температури. Полімер орієнтувався з допомогою дії електричного поля за $T > T_g$, записані зображення були стійкими до температури нематично-ізотропного переходу. Нові типи полієстерів IV, що містять високу концентрацію активних хромофорів у головному ланцюзі [13], мають високу тимчасову стабільність НЛО другого порядку за кімнатної температури.

Полімери, що містять об'ємні групи у бічному ланцюзі, повільніше релаксують за вищих температур, ніж ті, що містять довгі бічні ланцюги. Тому введення у макромолекулу конформаційно жорстких замісників сприяє стабільності НЛО-властивостей.

Полімерні матеріали на основі полістиролу [14] потенційно придатні для використання в НЛО, причому азобензольну групу вводять безпосередньо в полімер. Полістирол ($M_w = 10000$) хлорують (ступінь хлорметилування 0.31) та алкілюють $\text{N-MeNH-C}_6\text{H}_5$. Реакцією діазосполучення $\text{N-метиланілінполістиролу}$ з 4-нітроаніліном одержують азополімер з 13.8 %-м вмістом хромофорних груп.

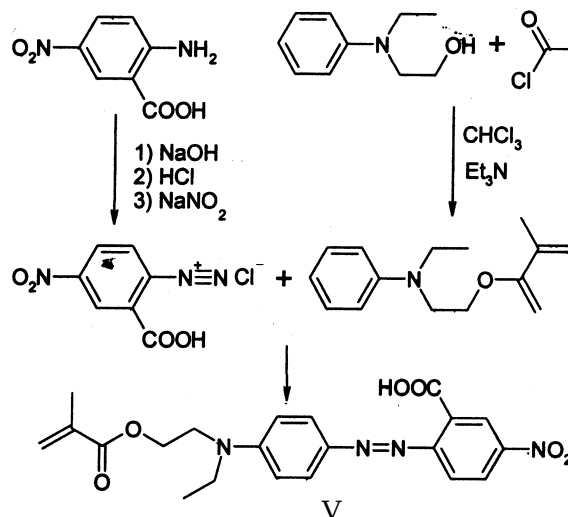
Одержані кополімери ефірів метакрилової кислоти [15], у бічних ланцюгах яких присутній фторовмісний алкільний ланцюг та хромофорний азобензольний фрагмент, у деяких випадках замінений на гетероциклічний. Присутність атомів фтору знижує фотоіндуковане ППЗ за рахунок збільшення жорсткості ланцюгу, а наявність бензотіазолу — відсутність ППЗ. Структури, у яких ускладнені процеси фотоіндукованої ТЦІ і переорієнтації, є перспективними для НЛО.

Можливість генерації третьої гармоніки у метакрилових кополімерах, що містять азобензольний фрагмент, досліджена у роботі [16]. Було синтезовано ряд кополімерів з різними замісниками, що надавали сполукам наступних властивостей: *втор*-алкільні радикали забезпечували можливість отримання структурно впорядкованих плівок методом Ленгмюра–Блоджетт; фрагменти коричневої кислоти здатні створювати дрібно-сітчасту структуру при УФ-опроміненні і стабілізувати орієнтацію НЛО-хромофора; електроноакцепторні імідні та електронодонорні (похідні 2-фенілбензімідазола) фрагменти в головних ланцюгах можуть проявляти фотопрвідникові властивості.

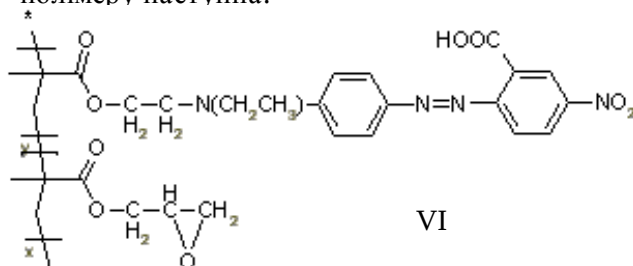
У статті [17] наведений перелік стабільних полімерів, що містять азобензольні фрагменти і проявляють нелінійні оптичні властивості. Огляд починається з короткого опису принципів і походження нелінійної оптики і різних видів полімерних матеріалів, що використовуються, включаючи системи „гість–господар”, розгалужені та нерозгалужені полімери, їх переваги та недоліки; розглянуто експериментальні методи досліджень нелінійних оптичних властивостей полімерів. У роботі також обговорюються різноманітні стабільні полімерні матеріали, які містять азобензол, і можливі способи їх застосування.

Відомо, що супряжені молекули з високим дипольним моментом проявляють гарні нелінійні оптичні властивості. Для створення таких молекул плоский супряжений фрагмент розташовують між сильними електронодонорними і електроакцепторними замісниками і прищеплюють до полімерної матриці. При накладанні сильного електричного поля до таких матеріалів при температурі, близькій до T_g , з'являються НЛО-властивості [18]. Головною проблемою застосування цих матеріалів є зниження ступеня їх поляризації з часом через релаксацію. Виходом мо-

же бути використання полімерів з високими температурами склування або зшитих полімерів із прищепленими азофрагментами. Однак і в цих випадках спостерігався спад НЛО-ефекту. Був запропонований новий метод збереження орієнтації шляхом зшивання безпосередньо через азохромофор [19]. З цією метою змодельований і синтезований біфункціональний азобарвник V:



Метакрилатна група дає можливість введення молекули в кополімер, карбоксильна — закріплення структури після поляризації шляхом зшивання. Нітро- і третинна амінна групи обрані як ефективні донор і акцептор електронів. У положеннях 4, 4' вони створюють максимальний дипольний момент. Кополімеризацію проводили за вільнорадикальним механізмом з 2-оксиранилметил-2-метилакрилатом в присутності АІБН при температурі 60 °С. Структура отриманого кополімеру наступна:



Епоксидна група другого мономера здатна до зшивання з карбоксильною групою першого. Поляризацію здійснювали за допомогою коронного розряду під дією електричного поля напруженістю близько 5 кВ протягом 15 хв при температурі

70 °C, дещо вищій, ніж температура склування ($T_g = 65$ °C). Наступний етап — фіксація структури. Було вивчено кінетику зшивання і показано, що зшивка не відбувається при 70 °C і відбувається майже повністю за 20 хв при температурі близько 150 °C. У результаті фіксації в полімері утримується високий рівень нелінійних оптичних властивостей в діапазоні температур до 120 °C. Інші дослідження показали високий електрооптичний коефіцієнт отриманого матеріалу, стабільний при 85 °C протягом кількох тижнів.

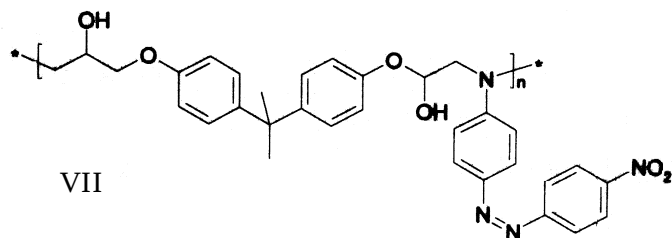
Досягнути НЛО-ефекту можна також шляхом опромінення дипольярних хромофорних фрагментів поляризованим світлом при температурі, нижчій за T_g [20]. Фотоізомеризація азофрагментів приводить до перерозподілу вільного об'єму в полімері, що полегшує орієнтацію диполів у електричному полі. Однак такий підхід пов'язаний з деякими труднощами: хромофори повинні легко піддаватись фотоізомеризації і водночас мати НЛО-властивості.

У роботі [21] розглядають кополімер, що містить нітроазобензольний фрагмент у бічному ланцюгу як матеріал для запису оптичної інформації. Наведено детальну схему синтезу даного кополімеру і показано, що плівки з цього кополімеру можуть використовуватися в якості носіїв інформації. Вказується на можливість використання таких плівок у різних областях фотоніки, зокрема для зберігання голографічних зображень. Авторами не виключається можливість використання таких кополімерів у нелінійній оптиці.

У статті [22] йдеться про синтез кополімерів, що містять азобензольні групи і проявляють нелінійно-оптичні властивості. Показана можливість зшивки таких кополімерів із збереженням НЛО-властивостей. Зшивка дає можливість використовувати такі матеріали при більш високих температурах, оскільки T_g зшитого кополімеру складає 157 °C. Розглядається можливість широкого використання кополімерів у створенні електрооптичних модюляторів, які застосовуються в комунікаційних оптичних мережах. Основна проблема, яка обмежує використання подібних матеріалів в оптоелектричних системах, — це розпад з часом ефекту НЛО через релаксацію дипольного вирівнювання.

Азополімери для оптичного запису інформації. Під дією лазера полімерним зразком притаманна поверхнева деформація. Цю здатність макромолекул можна використовувати для оптичного збереження інформації та виготовлення нанопрстроїв. Для полімерних молекул, що містять фрагмент азобензолу, характерна фотоселективна ТЦІ та переорієнтація молекули, які відіграють основну роль у деформаційних процесах. Співвідношення кількості ТЦІ ланок у ланцюзі залежить від довжини хвилі, що поглинається і визначається за допомогою УФ-спектроскопії [23]. Стійка форма *транс*-азобензолу орієнтується перпендикулярно до напрямку поляризації лінійно поляризованого світла, утворюючи стійку орієнтовану систему. Завдяки анізотропним властивостям системи з'являється локальна зміна заломлюючої здатності. Фотоізомеризація бічного ланцюга з азокомпонентом не впливає на конформацію головного. Одним з недоліків азосистем є низька стабільність *цис*-форми [24]. Полімерні системи, що містять азобензольні хромофори, які забезпечують внутрішню асиметрію молекули, утворюють стійкі диполі з подальшими нелінійними релаксаціями другого порядку. Для них досліджено [25] фотоіндуковану ТЦІ, яка відбувається при опроміненні світлом з довжиною хвилі 365—400 нм. Було встановлено, що ТЦІ темної реакції азобензольних фрагментів відбуваються з однаковими швидкостями як для гум, так і полімерів у розчині. Для склоподібного стану характерний аномально швидкий перехід ТЦІ, що автори [26] пояснюють через зміну та нерівномірний розподіл вільного об'єму.

Азополімер VII та подібні структури [27] можна використовувати як модифікатори поверхні для складних оптичних пристроїв.



Застосування нового методу актуальне через зменшення кількості стадій обробки поверхні матеріалу. Дія лазерного випромінювання утворює стійкі деформації полімеру при $T < T_g$,

які можна стерти нагріванням до $T > T_g$.

Полімерні матеріали, яким притаманні властивості провідників, можна використати у виробництві сонячних батарей, світлозаломлюючих та випромінюючих приладів. У бісазополімерних плівках хромофори під дією електричного поля здатні до утворення рідкокристалічних фаз з орієнтацією хромофорів „голова–до-хвоста”, що підвищує електропровідність і може бути використане в електрооптиці. Полімер [28] (I, с. 5, $R = H$, $R_1 = p-N=N-C_6H_4(o-Me)-N=N-C_6H_4-p-CN$) містить йонні домішки, які зумовлюють провідність. При нагріванні зразка до T_g знижується провідність за рахунок релаксаційних процесів, а в рідкокристалічному стані мають місце два конкуруючих процеси — уповільнення руху йонів та підвищення провідності мікрокристалітів. Домінуючий процес обумовлює електропровідність.

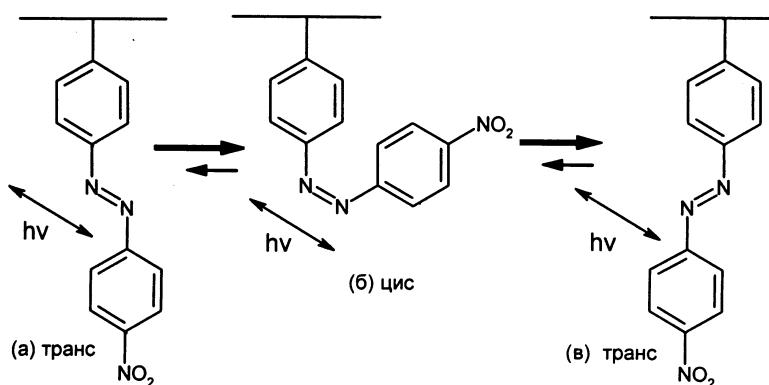
Можливість фотостимульованого ППЗ було показано у роботі [29]. Були синтезовані полімери, бічні ланцюги яких містили азобензольні групи. ППЗ було реалізоване під дією випромінення слабкої потужності. Оборотно́сть процесу сягала більше 90 %. Цей показник є ідеальним для всіх оптичних перемикачів і модуляторів світла в області оптичних технологій обробки інформації та комунікацій.

Вплив температури на показник фотостимульованого подвійного променезаломлення значною мірою залежить від T_g полімеру [30]. У роботі досліджено фотооптичні властивості поліуретанів типу VIII. Ці сполуки містять біс-азогрупу, завдяки чому мають V-подібну форму.

Азополімери мають велике значення для зворотного запису і зберігання інформації [31]. Полі[4'-((2-(акрилоїлокси)етил)аміно)-4-нітроазобензол] використовувався в якості прикладу для демонстрації здатності аморфних полімерів з азоароматичними угрупованнями і високою температурою склування до зберігання інформації. Процеси запису, зчитування і стирання про-

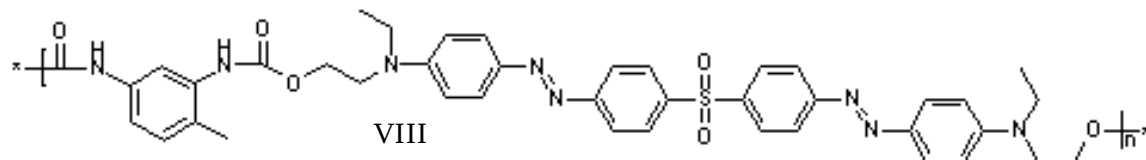
дились за допомогою лазерного променя. Рідкокристалічний стан не є обов'язковим для зберігання інформації. Стирання може бути виконане оптичним шляхом, що виключає необхідність прогрівання зразка.

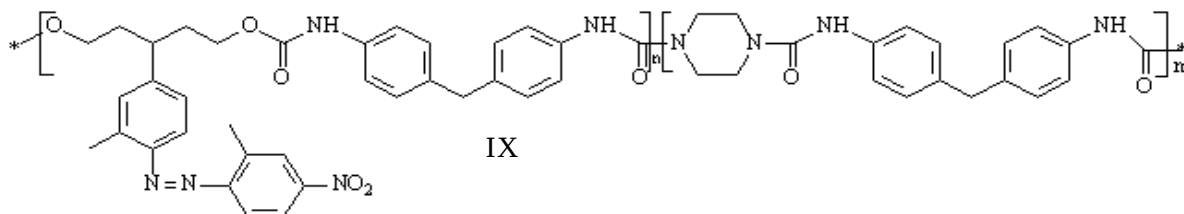
Відомо, що *цис-транс*-ізомеризація відбувається під дією плоскополяризованого синього або зеленого світла. *Транс*-ізомер (а) поглинає світло, поляризоване паралельно дипольному моменту азо-групи, утворюється *цис*-ізомер (б), який в свою чергу також поглинає синє або зелене світло з утворенням знову *транс*-ізомера:



У результаті цього процесу можливе утворення або вихідного (а), або інвертованого ізомеру (в), вісь якого обернена на кут близько 90° у порівнянні з вихідним. Такий ізомер поглинає набагато менше світла, оскільки вісь дипольного моменту його азогрупи перпендикулярна до напрямку поляризації світла. Таким чином, при тривалому опроміненні зростає кількість інвертованого ізомеру, що приводить до анізотропії розподілу індексу рефракції. На цьому ґрунтується розроблений у роботі [32] новий метод запису інформації на багатошарових (3D) носіях. Запис відбувається пучком плоскополяризованого світла лише на тих ділянках носія, де азогрупи розташовані відповідним чином. Зчитування інформації здійснювали за допомогою конфокального мікроскопа. Для дослідження використовували поліуретанові кополімери з азобензольними фрагментами у бічних ланцюгах (IX).

Для порівняння можливостей фотоізомери-





зації були синтезовані рідкокристалічний кополімер, що містить 4-метоксіязобензол в якості бічного ланцюга і метилметакрилатні ланки, і аналогічний кополімер, але без мезофази [33]. Опромінення обох кополімерів неполяризованим світлом з довжиною хвилі 365 нм приводило до ізомеризації і збільшення кількості *цис*-ізомеру. Подальше опромінення зразків плоскополяризованим світлом з довжиною хвилі 633 нм викликало оптичну анізотропію на всіх *цис*-ізомерах, спричинену зворотною *цис-транс*-фотоізомеризацією. Якщо кополімер не проявляв рідкокристалічних властивостей, величина оптичної анізотропії поступово зростала, поки 60—80 % *цис*-ізомерів не переходили в *транс*-форму, далі — спадала, тоді як на рідкокристалічних зразках спостерігалось постійне зростання. Селективна щодо напрямку поляризації світла *цис-транс*-ізомеризація спричинила виникнення оптичної анізотропії і збільшення кількості мезофази у зразку. У роботі [34] було показано, що при температурі, вищій за T_g , в аморфних полімерах анізотропія зникає, а в рідкокристалічних підвищується завдяки термотропній самоорганізації.

Олігонуклеотиди, що містять азобензол в якості фрагменту головного ланцюга, можуть бути використані як фоточутливі системи у відношенні до нуклеїнових кислот [35]. Було синтезовано кілька олігонуклеотидів (по 7—8 залишків нуклеїнових кислот у кожному), з'єднаних по два через азобензол. Як і очікувалось, олігонуклеотидні послідовності, що не здатні до утворення комплексу, не ізомеризувались, в інших випадках утворювався стабільний при низьких температурах і в темряві *цис*-ізомер. Синтез азосполуки (4-гідроксиетил-4-гідроксіязобензолу) здійснювався шляхом реакцій діазотування 4-амінофенетилового спирту і азосполучення з фенолом.

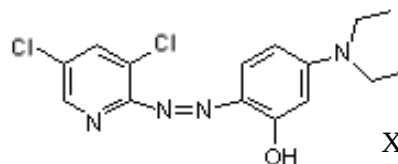
У статті [36] наведений детальний огляд досліджень поліпептидів з хромофорними групами. При наявності у бічному ланцюзі хромо-

форних груп, зокрема, хромофорів, пов'язаних з білками, спостерігаються різні ефекти, такі як фотостимульовані агрегації і дезагрегації, фотомеханічні ефекти та ін. Експериментальні дослідження показали, що поліпептиди працюють як підсилювачі та передавачі фотохімічних процесів, що відбуваються у бічних ланцюгах, це дає можливість їх використання як матеріалів для фотооптичних технологій.

Оптичний запис інформації на плівках азосполучених полімерів базується на впорядкуванні полімерних ланцюгів внаслідок переорієнтації азобензольних груп. У статті [37] досліджено фотоіндуковане подвійне променезаломлення у двох станах акрилових азополімерів — в аморфному та в рідкокристалічному. Показано, що кількість світлової енергії, необхідна для запису, може бути значно знижена при підвищених температурах. Так, оптимальна температура для рідкокристалічного полімеру становила 52–55, а для аморфного — 50–60 °C.

Рівноважна концентрація *цис*-азобензольних фрагментів в азополімерах, яка встановлюється під дією лінійно-поляризованого світла, збільшується при зниженні мольної частки хромофорних мономерних ланок [38]. Для досліджень були синтезовані чотири метакрилові кополімери з різним вмістом азомономера (5, 23, 50, 100 %).

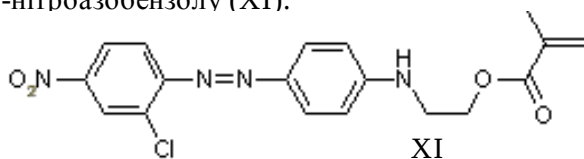
Авторами роботи [39] був синтезований новий полімер X на основі ПММА з прищепленими азобарвниками наступної будови:



Оптичний запис проводився під дією аргонного лазера (514.5 нм). Було показано, що максимального контрасту (30 %) можна досягнути при опроміненні зразка імпульсами тривалістю 600 нс і потужністю 13.3 мВт.

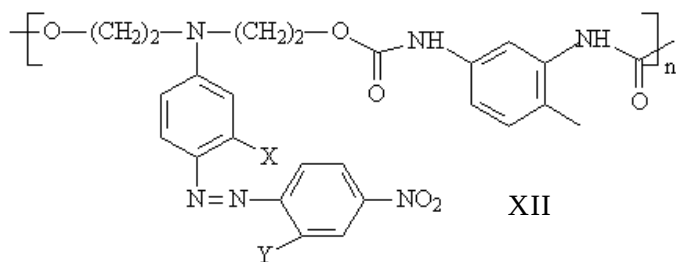
Робота [40] присвячена властивостям азобензольовмісних наноструктурованих плівок, створених за методами послідовних шарів або плівок

Ленгмюра–Блоджет. Значна увага приділялась оптичному запису інформації та формуванню рельєфного зображення на поверхні плівок. Досліджено кілька факторів, які впливають на оптичні властивості азозмісних матеріалів, в тому числі електростатичні взаємодії та водневі зв'язки. Описано "ефект води" для кополімеру МАК та 4-[[2-(метакрилоїлокси)-етил]етиламіно]-2'-хлор-4'-нітроазобензолу (XI):



Ефект полягав у тому, що після занурення кополімера у воду на кілька хвилин запис відбувався набагато швидше. Інша цікава властивість плівок Ленгмюра–Блоджет полягає у сильному надлишковому сигналі двопроменезаломлення, величина якого для плівок азобарвника з поліелектролітом складала від 60 до 90 %, а в окремих випадках навіть вище 100 % [41] у залежності від хімічної будови.

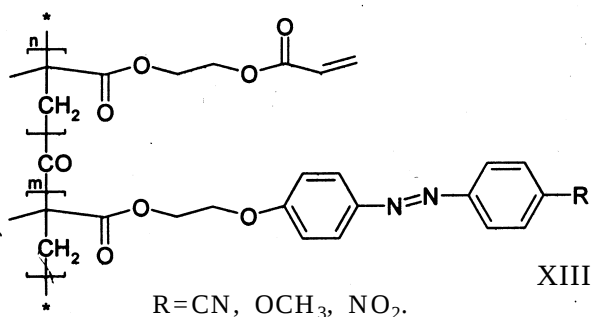
Величина фотоіндукованого ППЗ значно залежить від будови азобарвника, а саме від наявності замісників в *орто*-положеннях, які можуть створювати стеричні ускладнення при *транс-цис*-ізомеризації. Для досліджень [42] синтезовано три фоточутливих полімери з різною будовою прищеплених азобарвників:



Полімер 1: X=H, Y=H; полімер 2: X=H, Y=CH₃; полімер 3: X=CH₃, Y=CH₃.

Зразки мали однакові молекулярні маси, дисперсність, температури склування, в'язкість та спектри поглинання, але показали різні значення двопроменезаломлення при опроміненні поляризованим світлом. Полімер 3 проявив найнижчу чутливість до світла, що пов'язано з найнижчою ефективністю *транс-цис*-ізомеризації. Найнижчий рівень насичення подвійного променезаломлення був у полімері 2.

У роботі [43] шляхом термічної полімеризації синтезований ряд полімерів з різним ступенем зшивання наступної будови:

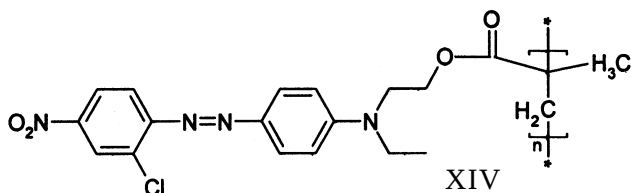


Дослідження показали, що зі збільшенням зшитості полімеру підвищується рівень фотоіндукованої організації під дією лінійно-поляризованого світла. Цей феномен вказував на те, що в зшитих полімерах подавляється рух основних ланцюгів та прищеплених бічних азобензольних залишків. Шляхом зшивання можна отримати голографічну дифракційну ґратку на молекулярному рівні без необхідності створення рельєфного зображення на поверхні.

Полі-2-гідроксиетилметакрилати, що містять у бічних ланцюгах β-бензил-*L*-аспартам та β-*p*-фенілазобензил-*L*-аспартам [44], проявляють круговий дихроїзм та фоточутливі властивості.

У роботі [45] представлені порівняльні дослідження характеристик оптичного запису змішаних плівок Ленгмюра–Блоджет з азополімеру та стеарату кадмію. Амплітуда ППЗ залежить як від вмісту азобензольних фрагментів, так і від швидкості *транс-цис*-ізомеризації. Суттєву роль у процесі запису інформації також відіграє жорсткість основного ланцюга. Плівки Ленгмюра–Блоджет, вивчені з кополімеру ПММА та стеарату кадмію, показали такі ж значення двопроменезаломлення, як і плівки гомополімеру полі[4-(*N*-етил-*N*-(2-метакрилоксиетил)аміно-2'-хлор-4'-нітроазобензолу] (XIV), синтезованого шляхом радикальної полімеризації з переносом атома.

Фактично, контрольована будова даного

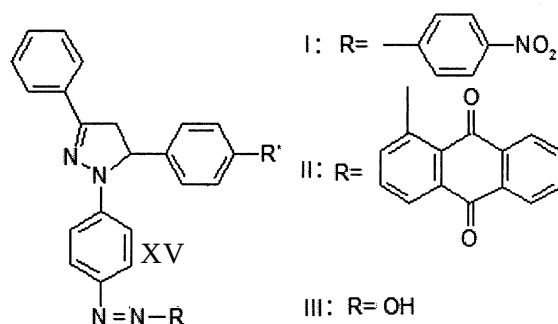


полімеру вела до можливості отримання плівок з більш щільною упаковкою, ніж в аналогічних полімерах, отриманих шляхом звичайної радикальної полімеризації. Однак вдосконалена організація призвела до зменшення вільного об'єму, що в свою чергу негативно відобразилось на можливості фотоізомеризації та зменшило показники ППЗ. Перспективними є дослідження в області синтезу полімерів зі щільною упаковкою з подальшим контролем вільного об'єму, необхідним для ізомеризації.

Бістабільне переключення електричної провідності, багатократні ефекти зчитування і запам'ятовування були продемонстровані в пристрої на основі сендвічевої структури Al/полімер/ІТО. Ці пристрої зроблені з двох похідних полівінілкарбазолу зі структурами "донор–пастка–акцептор". Електрична бістабільність, яка спостерігається, пов'язана з індукованим полем взаємодіями з переносом заряду між карбазольними електронодонорними ланками і електрон-акцепторними ланками і приєднаними пастками зарядів проміжних азобензольних хромофорів. Вплив ефекту пастки зарядів азобензольних медіаторів пов'язаний надалі з вивченням електронних властивостей двох різних похідних полівінілкарбазолу (контрольних зразків), в яких нітро- і ціаноакцепторні групи сполучені безпосередньо з карбазольними електронодонорними похідними [46].

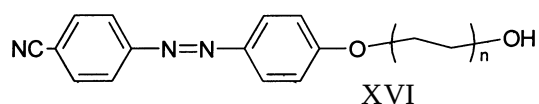
Можливість зворотного оптичного запису інформації на плівках з полівінілового спирту і диспергованого в ньому азобарвника (метилового оранжевого) вперше описано в 1983 році [47]. При опроміненні поляризованим світлом азогрупи, розташовані неперпендикулярно поляризації променя, зазнають чисельних *транс-цис*- і *цис-транс*-ізомеризацій, поки не попадуть у площину, перпендикулярну площині поляризації. Властивості таких систем, в яких між азобарвником і матрицею немає ковалентного зв'язку, вирішальним чином залежать від жорсткості полімерного ланцюга і будови азосполуки.

У роботі [48] досліджено вплив розміру азобарвника на величину ППЗ як функції від часу та температури. В якості зразків використовували матриці ПММА з добавками азобарвників (XV). Температурні залежності ППЗ для зразків XV-I і XV-III близькі, але відрізняються від XV-II. Зразок XV-II також виявив найнижчу



чутливість до світла і швидкість ізомеризації. Це пов'язано з різною будовою азобарвників. Очевидно, головною причиною низького рівня ППЗ є великий розмір і, відповідно, низька рухливість сполуки XV-II. Було теж описано стабільність фотоіндукованого двоприменезаломлення. При фіксованій інтенсивності світла з підвищенням температури швидкість *транс-цис*-ізомеризації залишається майже незмінною, тоді як зворотна реакція значно пришвидшується. *Цис*-ізомер термічно нестабільний, тому при підвищенні температури рівень оптичної анізотропії значно знижується.

Для отримання згаданих вище систем полімеризацію проводять у присутності необхідного азобарвника. Хімічно незв'язаний азобарвник володіє значно вищою рухливістю, ніж прищеплені, і, тим більше, ніж азобарвники у головному ланцюзі. У роботі [49] досліджувались зразки ПММА з азохромофором наступної будови :



Будова зразків була доведена за допомогою спектрів координаційного розсіювання (Раман-спектроскопія). ППЗ індукувалося поляризованим світлом з довжиною хвилі 532 нм. Очевидно, в процесах росту і спаду ступеня орієнтації молекул азобарвників під дією світла присутні два механізми — швидкий і повільний. Швидкий ріст залежить від локальної рухливості азо-фрагменту і відповідає різкому збільшенню концентрації *цис*-ізомеру (величина t_d); повільний — від рухливості полімерного ланцюга (величина t_b , $t_b > t_d$). Більше того, швидкість запису великою мірою залежала від температури і T_g полімеру. Оскільки квантовий вихід фотоізомеризацій нижче одиниці, частина енергії світла розсіюється у вигляді тепла. Таким чином, відбувається ло-

кальний нагрів зразка. Зі збільшенням часу опромінення температура зростає до T_g , рухливість полімерного ланцюга різко підвищується, проявляється повільний механізм.

Процес спаду орієнтації після вимкнення світла відбувається через зворотну *цис-транс*-ізомеризацію, оскільки *транс*-ізомер більш термічно стабільний. Тут також можна виділити два механізми — швидкий та повільний, які (аналогічно з ростом) залежать від рухливості азохроморофу та полімерного ланцюга відповідно. Відносні амплітуди ($A_n = A/(A+B)$, $B_n = B/(A+B)$, $C_n = C/(C+D+E)$, $D_n = D/(C+D+E)$, $E_n = E/(C+D+E)$) залежать від потужності світла, що використовується. Зі збільшенням потужності відносна амплітуда швидкого процесу (A_n для росту і C_n для спаду) зростає, тоді як повільного (B_n) нелінійно спадає і стабілізується приблизно при 10 мВт. Причиною цього може бути фотохімічний перехід фаз [50]. Значення E_n , яке характеризує залишкову орієнтацію, спадає майже до нуля при збільшенні потужності до 7 мВт. Це свідчить про те, що записана інформація більшою мірою зберігається при використанні низькоенергетичного пучка світла. Зі збільшенням потужності домінуючими стають швидкі процеси.

У статті [51] описано температурну залежність фотоіндукованого подвійного променезаломлення для змішаних плівок Ленгмюра–Блоджет двох типів: гомополімер полі[4'-[2-(метакрилоїлокси)етил]етил-аміно]-2-хлор-4-нітро-азобензолу] зі стеаратом кадмію (1) і кополімер 4-[N-етил-N-(2-гідроксиетил)аміно-2'-хлор-4'-нітроазобензолу] зі стеаратом кадмію (2). Максимум ППЗ був досягнутий при підвищених температурах. Криві ППЗ були підігнані під біекспоненціальні функції (аналогічно [49]), які чітко відображали два різних механізми. Перший швидкий процес є термоактивованим і описується функцією Арреніуса. Спад двоприменезаломлення після вимкнення лазера описувався функцією Кольрауша–Вільямса–Ваттса, яка враховує розподіл часів релаксації в полімерній системі. Криві підвищення подвійного променезаломлення досить схожі для обох полімерів, тоді як спад

виявився повільнішим для полімеру 2.

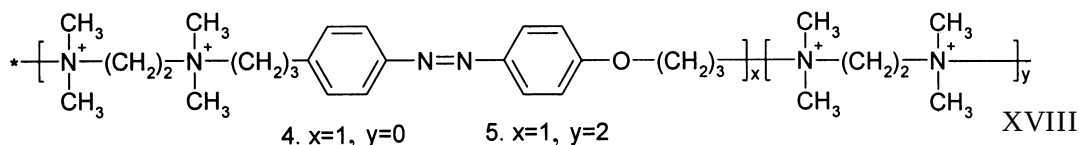
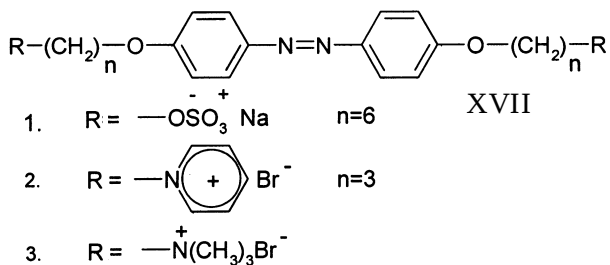
Показано можливість оборотного перемикання коефіцієнта заломлення в плівках азополімерів під дією світла з певною довжиною хвилі, а також вплив поверхневого тиску на резонансний кут [52]. Об'єкт досліджень — полі{2-гідроетилметакрилат}-ко-{6-[4-(2-метил-1-оксикарбонілфенілазо)феноксигексил-метакрилат]}. Моношар наносився на золоту плівку і опромінювався світлом з λ 360 і 450 нм.

Піразолізаміщені азополімери виявили вищу ефективність, стабільність і швидкість оптичного запису, ніж аналогічні азополімери без піразолонового фрагменту [53]. Значення ППЗ підвищилось у 4 рази. Відносна стабільність фотоіндукованого ППЗ таких полімерів знижується з підвищенням температури.

Агрегація в азополімерах впливає на оптичні властивості плівок Ленгмюра–Блоджет. У роботі [54] досліджено ППЗ в азополімерах на основі поліуретанів різної будови. Агрегація виникала внаслідок утворення водневого зв'язку; наявність агрегатів простежувалася методами УФ-спектроскопії. Водневі зв'язки виключали фотоізомеризацію; максимум ППЗ спостерігався при значно вищій потужності лазера, яким опромінювався зразок.

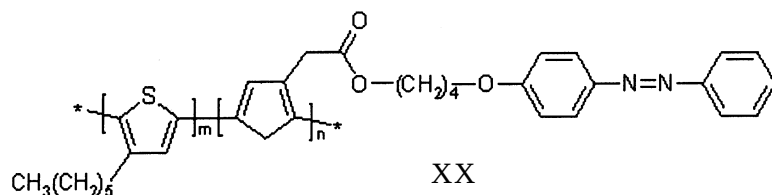
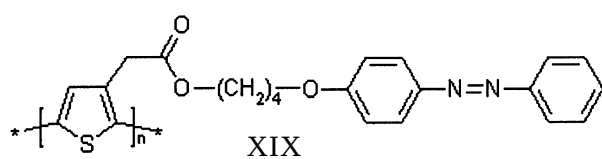
У статті [55] досліджено фотоізомеризацію та фото(ре)орієнтацію під дією лінійно-поляризованого світла сполук (XVII), (XVIII).

У більшості систем спостерігався значний азимутальний дихроїзм, спричинений орієнтацією азобензольних фрагментів перпендикулярно до вектора напруженості електричного поля. Наприклад, для зразка 1 дихроїзм становив близько 0.34, для інших — до 0.17. Фотовпорядкування



ня і ефективність фотоорієнтації залежали від початкової надмолекулярної структури плівок, тобто від орієнтації, упаковки і агрегації азобензольних фрагментів, довжини спейсера, а також від умов опромінення — довжини хвилі та потужності світла. За умов щільної упаковки фотоорієнтація не відбувалась. Результати досліджень показали, що при збільшенні довжини спейсера ефективність фотоізомеризації підвищується.

У статті [56] досліджено вплив *цис-транс*-ізомеризації фотоактивних хромофорів на фотолюмінесценцію наступних полімерів:



Для полімеру XIX при збільшенні часу дії опромінення ($\lambda = 360$ нм) спостерігалось підвищення інтенсивності фотолюмінесценції. Цей процес оборотний: при повторному опроміненні зразків поляризованим світлом з довжиною хвилі 410 нм інтенсивність фотолюмінесценції поверталась до початкового значення. Таким чином, оптичні властивості функціоналізованих політіофенів можна контролювати ізомеризацією азохромофорів, ковалентно зв'язаних з тіофеном. Для кополімеру XX аналогічний ефект майже не спостерігався. Це може бути пов'язано з високим ступенем кристалічності через наявність гексильних груп або з низьким вмістом хромофорних груп у порівнянні з XIX, що свідчить про те, що на фотолюмінесценцію впливає лише фотоізомеризація азофрагментів. Для полімеру XIX термохромний ефект не спостерігався через сильні взаємодії між бічними ланцюгами, на відміну від XX, в якому, окрім жорстких азобензольних, присутні досить гнучкі гексильні групи.

Азополімери для голографії. Фоточутливі органічні полімери можна використати для динамічного голографічного запису [57] та інтегрованих оптичних пристроїв завдяки високому показнику заломлення. Молекули азобарвників

проявляють анізотропні властивості: поглинання фотону відбувається, якщо світло поляризоване вздовж молекулярної осі. Тобто після опромінення і циклів ТЦІ молекула розвертається перпендикулярно до поляризованого світла, що приводить до зміни індексу заломлення та анізотропії. Голограми записуються за допомогою двох інтерферуючих променів, лінійна або циркулярна поляризація яких є перпендикулярною, на відміну від звичайних голографічних ґраток, де обидва промені мають паралельну поляризацію. Поляризаційна голографія на 35 % ефективніша, ніж звичайна, через високі абсорбційні властивості фотохромів, яка обмежує проникнення світла у глибину плівки. Для полімеру ПММА-I [58] циркулярно поляризоване світло усуває ППЗ.

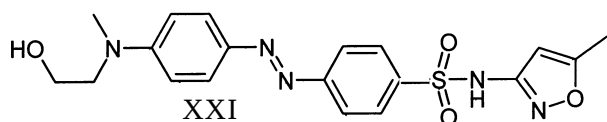
У роботі [59] була вивчена кінетика термічної ізомеризації 4-фтор-4'-метоксіязобензолу в пентилціанобіфенілі. Зміну концентрації ізомерів спостерігали за допомогою спектрофотометра. Енергія активації була нижчою, ніж у звичайних розчинниках (гептан, ДМСО, додекан). Рідкокристалічні розчини 4-фтор-4'-метоксіязобензолу виявили здатність до зворотного (при певній інтенсивності світла) запису голографічного зображення під дією двох когерентних світлових потоків. Була встановлена лінійна залежність між коефіцієнтом дифракції та інтенсивністю світла, яким проводиться опромінення. На графіку залежності коефіцієнта дифракції від зовнішньої напруги спостерігався максимум, який можна віднести до стану рідкого кристалу, в якому молекули мають найбільшу рухливість. Також було показано залежність коефіцієнта дифракції від кута між променями, якими проводився запис голограм.

Під дією світла на зразок полімеру з азобензольними фрагментами у бічних ланцюгах можливе утворення на поверхні рельєфного зображення (дифракційної ґратки з періодом порядку 0.3 мкм). У статті [60] було встановлено залежність глибини рельєфу від вмісту функціональних азобензольних груп. Крива залежності має S-подібний характер. При певних значеннях концентрації хромофорів настає насичення, після якого рельєф не змінюється. Це явище автори статті трактують за допомогою моделі Сумару з механіки рідких тіл. Теоретична модель прийнята для високої концентрації азобензольних

груп і майже не пояснює поведінку молекул при низькій їх концентрації. Така невідповідність може бути пов'язана з тим, що хромофор при опроміненні діє як пластифікатор, тоді як після досягнення певної його концентрації полімер веде себе як індивідуальна речовина. Було також встановлено, що насичення настає при менших концентраціях хромофору для полімерів з нижчою температурою склування.

Утворення поверхневої рельєфної дифракційної ґратки значною мірою залежить від поляризації записуючих променів. У роботі [61] зміни форми поверхні були провоковані дією поляризованого Ag^+ лазерного променя при 488 або 514 нм. Глибина модуляції поверхні складала близько 1300 Å. Також було досліджено залежність коефіцієнта дифракції від часу опромінення.

У статті [62] вивчено вплив світлового випромінювання на закріплені на полісилоксановій матриці похідні азобензолу. Такі системи проявляють властивості дифракційних ґраток при опроміненні. В якості об'єкта дослідження використовували сполуку XXI:



Сульфонамідовмісний азохромофор може бути легко включений у структуру матриці хімічними зв'язками. При використанні записуючого пучка світла з довжиною хвилі 485 нм максимальне значення дифракції досягалося за 10—15 с, тоді як при 532 нм — майже миттєво. Були також проведені додаткові дослідження *цис-транс*-ізомеризації методом еліпсометрії, які показали, що коефіцієнт заломлення світла зразком зменшується при опроміненні.

Процес *транс-цис*-ізомеризації передбачає зміну форми — від довгастої *транс*- до сферичної *цис*-конформації. Таким чином, при дії поляризованого світла можна отримати рельєф на поверхні полімеру, а в спеціальних умовах — і голографічну дифракційну ґратку [63]. На плівках азополімерів ґратки проявляють досить високу стабільність за нормальних умов і легко стираються при дії світла або тепла. Можливість утворення таких ґраток шляхом опромінення світловими імпульсами з довжиною хвилі 532 нм на протязі кількох наносекунд вперше описано в

1997 році [64]. Спочатку вважалося, що утворення рельєфу пов'язане з випалюванням поверхні полімеру лазером, але в 1999 році [65] доведено, що причиною є *транс-цис*-ізомеризація.

У роботі [66] описано утворення ґраток на поверхні поліметакрилату з азобензольними бічними групами під дією одиночного імпульсу двох когерентних пучків світла. Було визначено залежність глибини рельєфу від енергії імпульсу та поляризації. При низьких енергіях зміни відбувались лише в освітленій області, тоді як при високих спостерігалось утворення канавок як наслідок абляції.

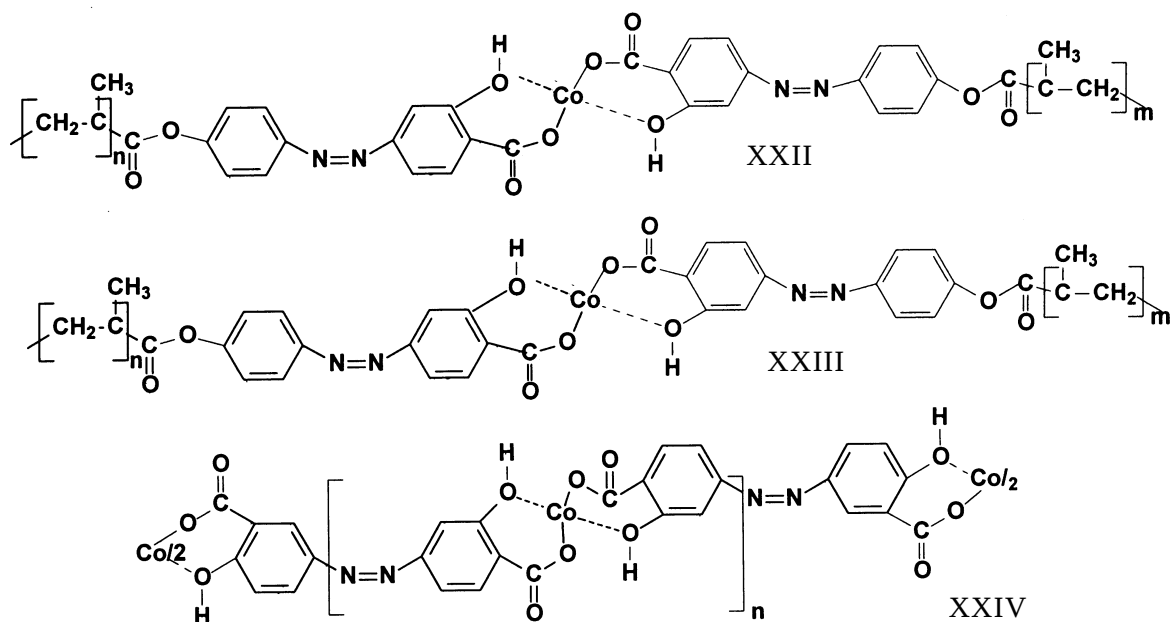
У статтях [67, 68] розкрито можливості утворення голографічних дифракційних ґраток без використання когерентних пучків світла (на відміну від [66, 69, 70]). Чіткий рельєф на поверхні азополімеру може утворюватись у результаті одночасної дії низькоенергетичного когерентного лазерного променя і некогерентного високоенергетичного. Перший несе інформацію, другий — ініціює утворення рельєфу. Для досліджень використовувався 3-[[4-[(Е)-(4-[(2,6-диметилпіримідин-4-іл)аміно]сульфоніл]феніл]діазеніл]феніл]-метил]аміно]пропіл-2-метилакрилат [71].

Досліджено нові полімери на основі матриці ПММА з прищепленими азобарвниками [72]. Вивчено можливість запису голограм, ефективність дифракції та її зміну з часом (ефект старіння), зміну оптичних властивостей при збільшенні або зменшенні товщини плівки, концентрації азобарвника.

Динамічний запис голограм у режимі реального часу на плівках нового азополімеру на основі ПММА товщиною 10 мкм показав максимальну ефективність дифракції 0.2 і 5 % для поляризованого та неполяризованого світла відповідно з довжиною хвилі 488 нм [73]. Після численних циклів запису/зчитування/стирання не виявлено жодних ознак виснаження матеріалу. В поляризаційній голографії спостерігався незначний ефект пам'яті при відносно короткому інтервалі (2–5 с) між опроміненнями. Максимальна ефективність — 7–8 повних циклів запису/зчитування/стирання за 50 с.

У плівках полікомплексу XXII одержано запис голограм [74–77] для паралельної і ортогональної орієнтації поляризації світлових променів.

Плівки синтезованих полікомплексів з мета-



лами можуть бути використані для запису та довготривалого зберігання поляризаційних голограм, і механізм запису пов'язаний не з фотогенерацією носіїв заряду, а зі зміною концентрації *транс*- і *цис*-ізомерів.

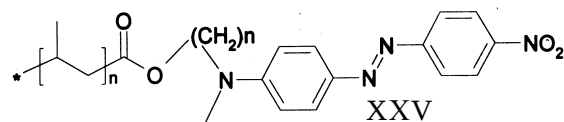
Також були досліджені можливості запису голограм і електрооптичний ефект для полімерних плівок з азобензольними хромофорами, координація йонів металів яких відбувається між полімерними ланцюгами XXIII і всередині основного полімерного ланцюга XXIV [78, 79].

Формування голографічних дифракційних ґраток і двопротенезаломлення в полімерних плівках XXIII, XXIV виникають у результаті фотоіндукованої оптичної анізотропії дипольних моментів ізомерів азобензольних груп. Йони кобальта, координовані в основному полімерному ланцюгу, створюють більше стеричних ускладнень при фотоізомеризації і при повороті дипольних моментів у зовнішньому електричному полі в порівнянні із впливом на ці процеси йонів кобальту, координованих між полімерними ланцюгами. Відповідно, характерні часи електрооптичного ефекту і формування голографічних дифракційних ґраток більші для полімеру з внутрішньоланцюговою координацією металу.

Фотоорієнтація рідких кристалів (РК). Радикальною полімеризацією одержано поліметакрилати похідних азобензолу, які є хіральними рідкокристалічними кополімерами [80]. У більшості

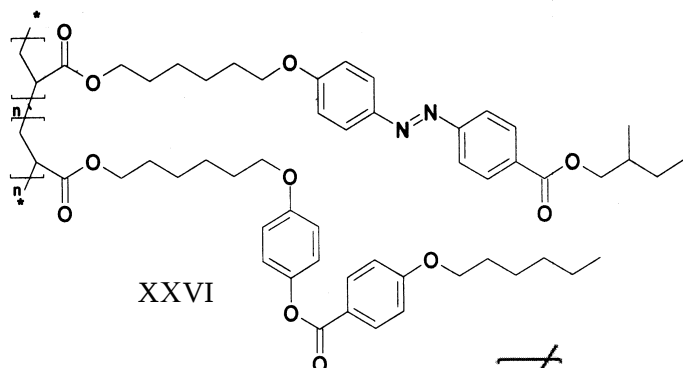
випадків для них характерний смектичний стан, збільшення концентрації полімеру приводить до зменшення термічної стабільності холестеричного, а стійкість смектичного рідкокристалічного зростає. Температура переходу смектичного стану лінійно знижується із зростанням концентрації полімеру, $T_{\text{перех}}$ можна підвищити введенням в азобензольну частину макромолекули довгих алкоксильних груп.

Синтезовано серію полімерів, що містять спейсерні групи різної довжини, та вивчено залежність рідкокристалічних фаз полімеру XXV від довжини метиленового ланцюга. З'ясовано, що при $n = 1-2$ присутні смектична та нематична, тоді як при $n = 3-10$ спостерігається лише смектична фаза [81, 82]:

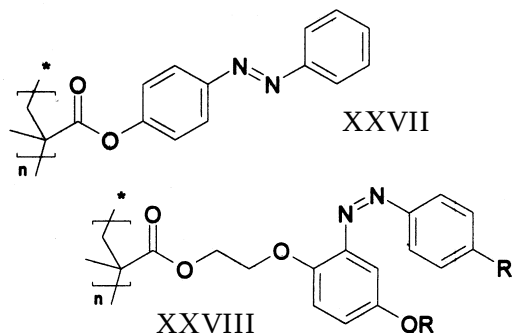


Опроміннювання хромофорів лінійно поляризованим світлом викликає дихроїзм через кутоселективну фотохімічну конверсію — це ефект Вейгера, на якому заснований принцип фотопам'яті матеріалу. При використанні невеликих опромінюючих доз для полімерів необхідне термічне підсилення фотоорієнтації. Також можливе проведення тривимірної орієнтації макромолекул, зображених нижче, за допомогою опро-

мінення зразка під певним кутом [83].



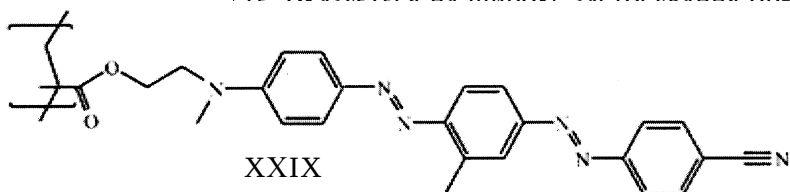
Комбінування рідкокристалічних та хромофорних властивостей у полімерах відіграє суттєву роль у стійкості фотоіндукованої лінійно-площинної орієнтації рідких кристалів. Фактично, стабільність фотоіндукованої гомогенної орієнтації значно підвищується з використанням тонких плівок поліметакрилатів із латерально розташованими азобензольними бічними ланцюгами (XXVII, XXVIII). Цим полімерам притаманна стабільність у темряві, для XXVIII потрібна вища енергія переорієнтації



порівняно з XXVII. Хоча фотодихроїзм хромофору у полімерній плівці термічно нестійкий (за 30 хв втрачається 25 % орієнтації), проте при зберіганні в темряві гомогенна орієнтація практично не втрачається через можливе утворення на поверхні надмолекулярних структур. Поверхнева орієнтація рідких кристалів за допомогою таких азополімерних плівок знайшла застосування у новій галузі створення оптичних поляризаторів [84, 85]. Нанесення тонкої полімерної плівки на рівний субстрат та опромінення блакитним світлом з подальшим переведенням у водний розчин приводить до ліотропної рідко-

кристалічної фази [86]. Видалення молекул розчинника фіксує орієнтацію макромолекул.

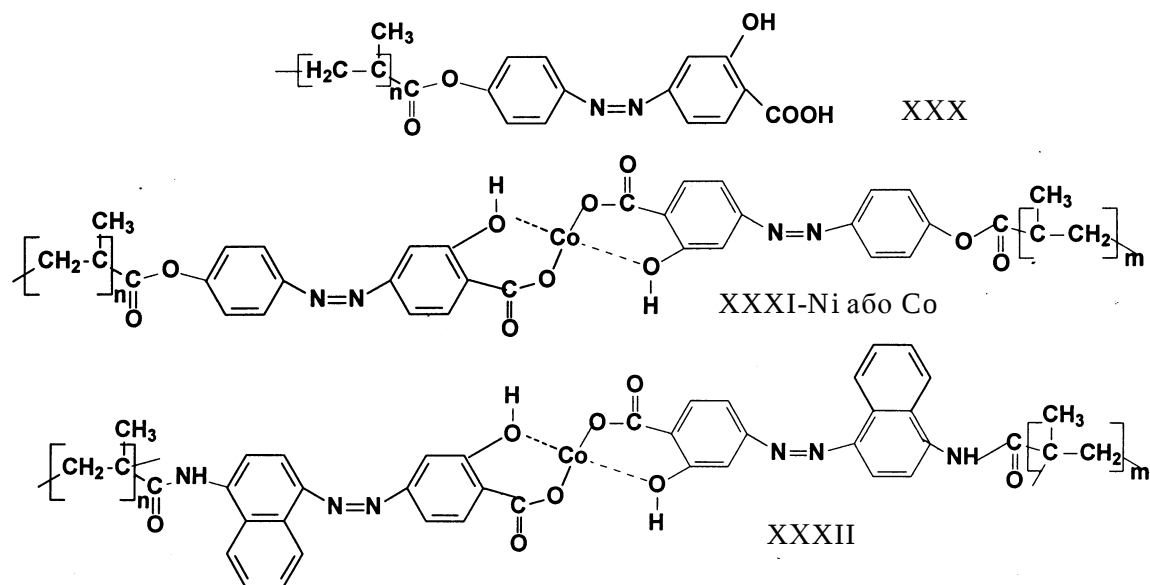
Електрооптичні властивості азобензольних полімерів. У роботі [87] досліджені електрооптичні властивості полімерних плівок XXIX. Розглядається провідність даного матеріалу при різних температурах. Автори показують, що при нагріванні цього полімеру значно зростає температура склування відбувається його перехід у рідкокристалічну фазу і в результаті провідності значно збільшується його про-



ганічних матеріалів, що мають здатність до провідності в світловипромінюючих приладах. Вивчений вплив орієнтації хромофорів на провідні властивості. Показано, що велике значення для провідних властивостей плівок цього полімеру має розчинник, з якого їх відливають. Так, наприклад, у плівок, відлитих з тетрагідрофурану, значення провідності низьке і непостійне, тоді як у плівок, відлитих з циклопентанону, значення провідності на декілька порядків вищі, ніж у відлитих з ТГФ. Розглянуто також вплив температурного фактору і показано, що в цілому з підвищенням температури провідність зростає.

Під дією лінійно поляризованого світла в полімерних плівках з'являється наведена поляризація, яка при кімнатній температурі може зберігатися достатньо довго. Зміна наведеної поляризації можлива зовнішньою тепловою або механічною дією, при опроміненні світлом, при накладанні зовнішнього електричного або магнітного поля. У зовнішньому електричному полі відбувається поворот дипольних моментів і іноді спостерігається ефект фотопровідності, обумовлений фотогенерацією носіїв заряду, що дозволяє використовувати такі матеріали в ксерографії [88]. Для посилення впливу магнітного поля полімерні композиції виготовляють або на основі металовмісних мономерів [89], або з добавкою магнітних наночастинок [90].

Були синтезовані полі-4-метакрилоїлокси-(4'-карбокси-3'-окси)азобензол (XXX) і полікомп-



лекси 4-метакрилоїлокси-(4'-карбокси-3'-окси)-азобензола з нікелем (XXXI-Ni) і кобальтом (XXXI-Co) [91—93].

На підставі проведених досліджень зроблено висновок про те, що зразки нового оптичного середовища повною мірою реалізують ідею створення оптичних середовищ для оптоелектроніки, в яких світлочутливий шар при кімнатній температурі змінює свої оптичні характеристики під дією зовнішнього електричного та магнітного поля, і за рахунок цього збільшується величина електрооптичного і магнітооптичного ефектів зразків електромагнітооптичного середовища з великою поверхнею і простою технологією приготування.

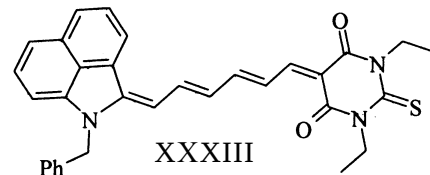
Досліджувався [94—97] вплив замісників різної електронної природи в азобензольному хромофорі та наявність нафтильного замісника на фотофізичні властивості синтезованих полімерів і поліметалокомплексів і для цієї мети були синтезовані полімери з азобензольними хромофорами, що містять донорні і акцепторні групи, 2-гідрокси-4-[4-(метакрилоїламіно)-1-нафтил]діазеніл бензойна кислота (XXXII), а також полікомплекс з кобальтом на їх основі.

Збільшення дипольного моменту азобензольних хромофорів за рахунок введення електронакцепторних замісників в азохромофор зменшує вплив йонів кобальту на електрооптичні властивості полікомплексів та збільшує величину електрооптичного ефекту, введення нафтильного ядра в хромофор зменшує цей ефект

через деякі стеричні ускладнення.

Вивчено [98, 99] вплив температури на електрооптичний ефект у створених полімерних матеріалах у залежності від наявності в азохромофорі електронодонорних або електронакцепторних груп та спейсера, який зв'яже азохромофор з основним полімерним ланцюгом. Підвищення температури приводить до збільшення рухливості бічних полімерних груп і, як наслідок, зростає величина електрооптичного ефекту.

Досліджувалися спектри поглинання [100, 101] до і під час включення електричного поля плівок XXX, XXXI-Co без добавок і з добавками мероціанінового барвника 5-[(2E,4E,6E)-6-(1-бензилбензо[cd]індол-2(1H)-іліден)гекса-2,4-дієніліден]-1,3-діетил-2-тіоксодигідропіримідин-4,6(1H,5H)-діона (XXXIII) (1 % мас.), спектр поглинання якого знаходиться у близькому ІЧ-діапазоні.



Однак у літературі не обговорювалося питання про можливий механізм сенсibilізації електрооптичного ефекту в ПК з мероціаніновими барвниками, в яких електрооптичний ефект спостерігається не тільки в довгохвильовій області поглинання ізомерів азобензольних хромофорів, але і в області поглинання мероціані-

нового барвника. Відповідно, електрооптичні властивості плівок таких ПК обумовлені просторовою переорієнтацією дипольних моментів азо-бензольних груп у зовнішньому електричному полі, які ініціюють повороти молекул барвника, тобто відбувається сенсibilізація електрооптичного ефекту.

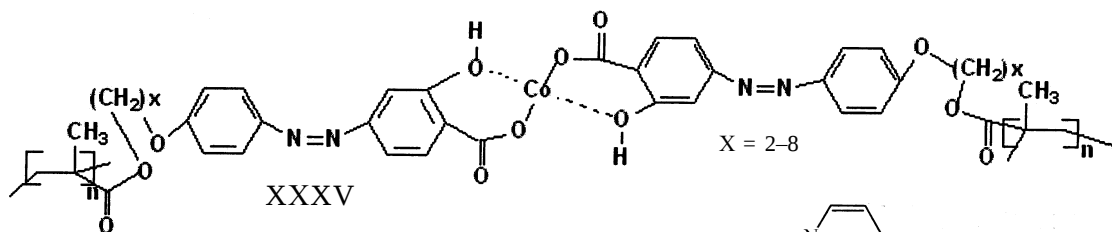
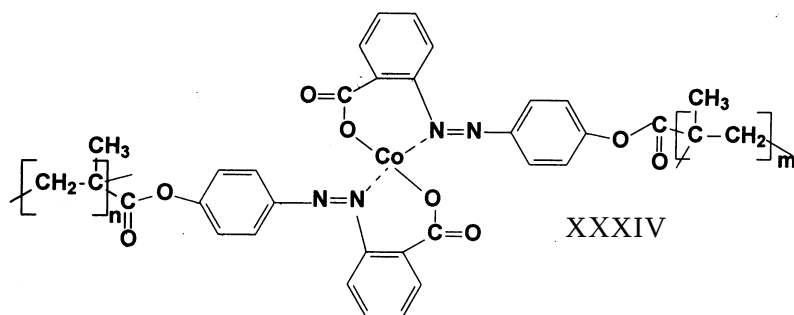
Створені полікомплекси [102] похідних азо-бензолу з кобальтом, координація атомів якого змінює структурну жорсткість фотоізомерів азо-бензолу — XXXI та XXXIV, в якому йон металу координований за рахунок зв'язку безпосередньо з азогрупою. Відповідно, збільшення структурної жорсткості хелатного вузла при фотоізомеризації азобензольних груп зменшує величину електрооптичного ефекту.

Для дослідження впливу довжини спейсера [103] на фотофізичні властивості одержаних полімерних систем були синтезовані полімери і полікомплекси XXXV з різною довжиною спейсе-

різної концентрації, і залежність цих властивостей від наявності у складі хромофорів йона металу і замісників різної природи. Для досліджень були синтезовані кополімери — бутилметакрилат : нонілметакрилат (БМА : НМА), бутилметакрилат : вінілбутиловий етер (1:1); азобарвники — 5-фенілазо-8-гідроксихінолін (M1), 5-(4'-метоксифеніл)-азо-8-гідроксихінолін (M2), 5-(4'-нітрофеніл)азо-8-гідроксихінолін (M3) та комплекси з кобальтом (M1-Co), (M2-Co), (M3-Co) (XXXVI, XXXVII).

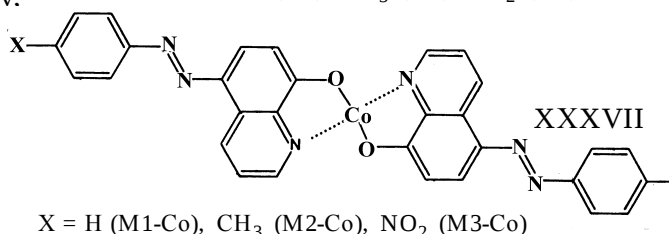
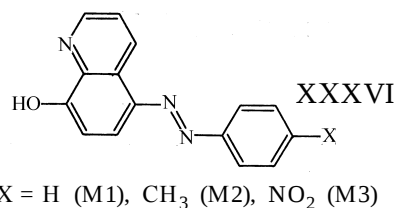
Збільшення дипольного моменту азобарвників, які вводяться в полімерну матрицю, за рахунок введення донорного чи акцепторного замісника або координованого йона кобальту, посилює електрооптичний ефект. Збільшення концентрації азобарвників до 5 % приводить до зростання електрооптичного ефекту, але при більших концентраціях погіршується оптична однорідність плівок ПК, тобто така концентрація є оптимальною для використання даних ПК в електрооптичних модуляторах світла.

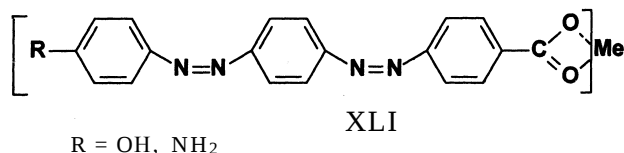
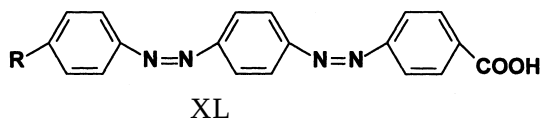
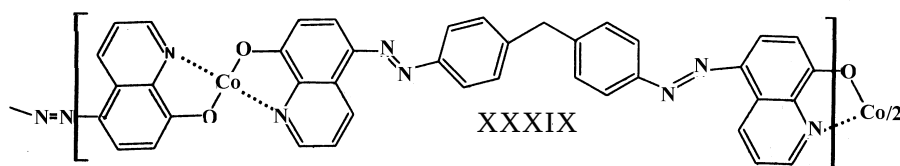
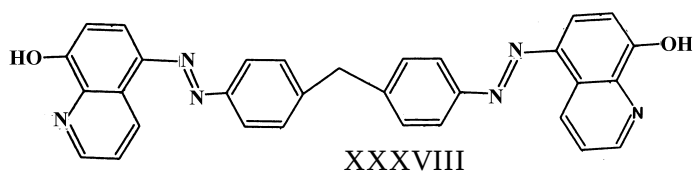
Проведене дослідження впливу природи полімерної матриці [105] на електрооптичні властивості одержаних ПК. Для цього був синтезований ряд нових полімерних композитів на основі полімерних матриць різноманітної природи з добавками азобарвника і його металокомплексу, а також для порі-



ра — від 2, 4, 6 до 8 метиленових груп у бічному ланцюгу. Встановлено, що агрегація азохромофорів з достатньо довгими спейсерами для розглянутого ряду речовин сприяє зменшенню часу і збільшенню величини електрооптичного ефекту, що є важливим для розробки нових фотоактивних середовищ.

Проведений синтез ПК і вивчення електрооптичних характеристик [104] плівок кополімерів з низьким значенням в'язкості і високою еластичністю, які містять добавки азобарвників на основі 8-гідроксихіноліну





вняння — відповідний координаційний азо-полімер з кобальтом, який містить хромофори в основному ланцюгу — 5,5'-{метилєнбіс[4,1-фєнілен(E)-діазо-2,1]}-8-гїдроксїнолін (XXXIX). Як полімерні матриці одержані наступні кополімери: кополімер БМА з НМА, акрилонїтрилу з НМА, 4-фталїмїдофєнілметакрилату з ММА, хлоретилвінілового етеру з БМА. Вибір мономерів для кополімеризації був орієнтований на одержання матриць із різними властивостями — з низьким значенням в'язкості, високою еластичністю, різною величиною вільного об'єму та полярністю.

Показано, що природа полімерної матриці значно впливає на електрооптичні властивості даних ПК. Найкращими з точки зору цих властивостей виявились ПК, де як матрицю використовували кополімер з гнучкими макромолекулами, що містять у своєму складі полярні групи, які в свою чергу сприяють процесу орієнтації диполів молекул азобарвника у зовнішньому електричному полі. Електрооптичний ефект у таких системах може досягати значної величини, недовіком їх є великий час відклику у порівнянні з азополімерами і полікомплексами.

Синтезовано полімерні композити [106] і досліджено електрооптичні властивості плівок на основі кополімеру АН : ОМА (октилметакрилат), які містять добавки бісазобарвників, і

залежність цих властивостей від наявності у складі хромофорів йона металу і замісників. Були отримані бісазобарвники: 4-[(E)-{4-[(E)-(4-гїдроксїфєніл)діазєніл]фєніл}діазєніл]бензойна кислота (XL) і 4-[(E)-{4-[(E)-(4-амїнофєніл)діазєніл]фєніл}діазєніл]бензойна кислота та їх комплекси з кобальтом (XLI).

Незвичайно великі значення електрооптичного ефекту (більше 80 %) в досліджуваних ПК з добавками бісазобарвників та їх металокомплексів на основі кополімеру ОМА : АН можна пояснити наявністю двох азогруп, які фотоізомеризуються, і полярних нїтрильних груп акрилонїтрилу в полімерній матриці, які додатково збільшують дипольний момент. Не можна також виключати і можливість посилення ефекту завдяки процесу перебудови структурно-м'якої полімерної матриці, який супроводжує орієнтацію диполів азобарвника і полярних нїтрильних груп. Одержані полімерні композити на основі кополімеру ОМА : АН з добавками бісазобарвників та їх металокомплексів, в яких спостєрігається значний електрооптичний ефект і відносно малий час відклику.

РЕЗЮМЕ. Обзор научной литературы в области химии азосодержащих полимеров посвящен их фотофизическим и фотохимическим свойствам и направлениям использования, которые обусловлены особенностями фоточувствительности азобензольного фрагмента. Такие полимеры применяются как новые перспективные фотоактивные среды для разнообразных систем с оптической памятью, для записи и сохранения информации, в дисплейных технологиях, в оптоэлектронике, голографии, системах телекоммуникаций и др. Обсуждаются также результаты собственных исследований авторов.

SUMMARY. A review of scientific literature in the field of chemistry of azocontaining polymers devoted to its photophysical and photochemical properties and directions of application which are due to the peculiarities of photosensitivity of azobenzene fragment. Such polymers are used as new perspective photoactive media for various systems with optical memory, for recording and storing information, in display technology, optoelectronics, holography, telecommunication systems, etc.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nanasawa M., Nishiyama T., Kamogawa H. // Polym. J. -1991. -**23**, № 2. -P. 127—134.
2. Громов С.П. // Фотохромные свойства органических молекул. -М.: Химия, 2008.
3. Todorov T., Nikolova L., Tomova N. // Appl. Opt. -1984. -**23**, № 23. -P. 4309—4312.
4. Delaire J., Nakatani K. // Chem. Rev. -2000. -**100**, № 5. -P. 1817—1845.
5. Camorani P., Cristofolini L., Fontana M.P. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2009. -**500**, № 1. -P. 1—9.
6. Ishitobi H., Tanabe M. // Optics Express. -2007. -**15**, № 2. -P. 652—659.
7. Grosjean T., Courjon D. // Ibid. -2006. -**14**, № 6. -P. 2203—2210.
8. Katz H., Singer K. // J. Amer. Chem. Soc. -1987. -**109**, № 20. -P. 6561—6565.
9. Надтока О., Яроцук О., Бедная Т. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -2010. -**52**, № 3. -С. 414—425.
10. Hagen R., Zobel O., Sahr O. et al. // J. Appl. Phys. -1996. -**80**, № 6. -P. 3162—3166.
11. Yesodha S., Sadashiva C., Pillai N. // Prog. Polym. Sci. -2004. -**29**, № 1. -P. 45—74.
12. Shishido A., Kanazawa A., Shiono T. et al. // J. Mater. Chem. -1999. -**9**. -P. 2211—2213.
13. Nemoto N., Miyata F., Nagase Y. // Macromolecules. -1996. -**29**, № 7. -P. 2365—2369.
14. Eelkema R. // Liquid Crystals as Amplifiers of molecular chirality. -Groningen: Wohrmann Print Service, 2006.
15. Лебедева Г.К., Иванова В.Н., Иванов С.Ф. и др. // Физика тв. тела. -2004. -**46**, вып. 3. -С. 549—553.
16. Лебедева Г.К., Лорецян Н.Л., Иванова В.Н. и др. // Там же. -2002. -**44**, вып. 2. -С. 379—382.
17. Yesodha S., Pillai C.K., Tsutsumi N. // Progress in Polym. Sci. -2004. -**29**, №1. -P. 45—74.
18. Eich M., Looser H., Yoon D. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. -1989. -**B. 6**. -P. 1590—1594.
19. Bosc D., Foll F., Boutevin B. et al. // J. Appl. Polym. Science. -1999. -**74**, № 4. -P. 974—982.
20. Ishow E., Ling Q., Delaire J. et al. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. -2002. -**4**, № 2. -P. 197—201.
21. Takase H., Natansohn A., Rochon P. // Polymer. -2003. -**44**, № 24. -P. 7345—7351.
22. Banerjee P., Kar S., Bhaumik A. et al. // J. Inorg. Chem. -2007. -**46**, № 3. -P. 835—845.
23. Epsstov A.V. Organic photochromes. -New York: Plenum Press, 1971. -Vol. 3.
24. Feringa L., Delden R. // Chem. Rev. -2000. -**100**, № 5. -P. 1789—1816.
25. Green M., Peterson N., Sato T. // Science. -1995. -**268**, № 5219. -P. 1860—1866.
26. Yu W.C., Sung Ch.S. // Macromolecules. -1988. -**21**, № 2. -P. 365—371.
27. Tripathy S., Kim D. // Pure&Appl. Chem. -1998. -**70**, № 6. -P. 1267—1270.
28. Apitz D., Bertram R. // Chem.Phys.Chem. -2006. -**7**, № 2. -P. 468—472.
29. Zhu H., Wu Sh., Zeng F. et al. // React.& Func. Polymers. -2006. -**66**, № 8. -P. 888—892.
30. Wu Y., Natansohn A., Rochon P. // Macromolecules. -2001. -**34**, № 22. -P. 7822—7828.
31. Natansohn A., Xie S. // Ibid. -1992. -**25**, № 8. -P. 2268—2273.
32. Kawata S., Kawata Y. // Chem. Rev. -2000. -**100**, № 5. -P. 1777—1788.
33. Rodriguez F.J., Sanchez C., Villacampa B. et al. // Polymer. -2004. -**45**, № 17. -P. 6003—6012.
34. Rodriguez F.J., Sanchez C., Villacampa B. et al. // Ibid. -2004. -**45**, № 7. -P. 2341—2348.
35. Yamana K., Kan K., Nakano H. // Bioorg. and Med. Chem. -1999. -**7**, № 12. -P. 2977—2983.
36. Pieroni O., Fissi A., Popova G. // Progress in Polym. Sci. -1998. -**23**, № 1. -P. 81—123.
37. Ilieva D., Ivanov M., Petrova M. et al. // The Int. Conf. "Holography '05" at the Int. Center "Frederick Joliot-Curie", Varna, 2005. -P. 12—17.
38. Mancheva I., Petrova Ts., Dragostinova V. et al. // The Int. Conf. "Holography '05" at the Int. Center "Frederick Joliot-Curie", Varna, 2005. -P. 48—54.
39. Wang G., Hou L., Gan F. // Phys. Stat. Sol. (a). -1999. -**174**, № 1. -P. 269.
40. Oliveira Jr., Santos Jr., Balogh D. et al. // Adv. Colloid and Interface Science. -2005. -**116**, № 1—3. -P. 179—192.
41. Zucolotto V., Strack P. J., Santos F. R. et al. // Thin Solid films. -2004. -**453—454**. -P. 110—113.
42. Hasegawa M., Ikawa T., Tsuchimori I. et al. // J. Appl. Polym. Science. -2002. -**86**, № 1. -P. 17—22.
43. Shen J., Huang J., Luo Ya. et al. // Chinese J. Chem. Phys. -2008. -**21**, № 5. -P. 493—501.
44. Masato A., Akira Y., Jun W. // Macromolecules. -1990. -**23**, № 5. -P. 1458—1462.
45. Pavinatto F., Barletta J., Sanfelicea R. et al. // Polymer. -2009. -**50**, № 2. -P. 491—498.
46. Zhang B., Liu G., Chen Yu. et al. // Chem. Phys. Chem. -2012. -**13**, № 1. -P. 74—81.
47. Todorov T., Tomova N., Nikolova L. // Opt. Commun. -1983. -**47**, № 2. -P. 123—126.
48. Pan L., Yang Q., Jing M. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2004. -**37**, № 7. -P. 1002—1006.
49. Xingsheng X., Hai M., Qijing Zh. et al. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. -2002. -**4**, № 3. -P. 237—242.
50. Ho M.S., Natansohn A., Rochon P. // Macromolecules. -1995. -**28**, № 18. -P. 6124—6127.
51. Silva J., Dall'Agnol F., Oliveira Jr. et al. // Polymer. -2002. -**43**, № 13. -P. 3753—3757.
52. Gua J., Lianga B., Liua L. et al. // Thin Solid Films. -1998. -**327—329**. -P. 427—430.
53. Jina M., Yangb Q., Lu R. et al. // Materials Chem. and Phys. -2003. -**82**, № 1. -P. 246—252.
54. Dos Santos D., Mendonca C., Balogh D. et al. // Polymer. -2002. -**43**, № 16. -P. 4385—4390.
55. Ziegler A., Stumpe J., Toutianoush T. et al. // Colloids and Surfaces, Physicochem. and Eng. Aspects. -2002.

- 198–200. -P. 777–784.
56. Zhao X.Y., Wang M. // Express Polym. Lett. -2007. -1, № 7. -P. 450–455.
57. Ouskova E., Aryasova N., Boichuk V. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2010. -527, № 1. -P. 43/[199]–52/[208].
58. Rodrigues A., Vitrant G. // Rev. Mex. Fis. -2006. -52, № 2. -P. 135–138.
59. Matczyszyn K., Bartkiewicz S., Sahraoui B. // Opt. Materials. -2002. -20, № 1. -P. 57–61.
60. Fukuda T., Matsuda H. // Macromolecules. -2000. -33, № 11. -P. 4220–4225.
61. Kim D., Li L., Jiang X. et al. // Ibid. -1995. -28, № 26. -P. 8835–8839.
62. Kucharski S., Janik R. // Opt. Materials. -2005. -27, № 10. -P. 1637–1641.
63. Rochon P. // The Int. Conf. "Holography '05" at the Int. Center "Frederick Joliot-Curie", Varna, 2005. -P. 31–38.
64. Schmitt K., Benecke C., Schad M. // Appl. Opt. -1997. -36, № 21. -P. 5078–5082.
65. Ramanujam P.S., Pedersen M., Hvilsted S. // Appl. Phys. Lett. -1999. -74, № 21. -P. 3227–3229.
66. Rodriguez F.J., Sanchez C., Villacampa B. et al. // The Int. Conf. "Holography '05" at the Int. Center "Frederick Joliot-Curie", Varna, 2005. -P. 18–22.
67. Baldus O., Leopold A., Hagen R. et al. // J. Chem. Phys. -2001. -114, № 3. -P. 1344–1349.
68. Ahmadi Kandjani S., Barille R., Dabos-Seignon S. et al. // The Int. Conf. "Holography '05" at the Int. Center "Frederick Joliot-Curie", Varna, 2005. -P. 53–56.
69. Cojocariu C., Rochon P. // Pure Appl. Chem. -2004. -76, № 7–8. -P. 1479–1497.
70. Hubert C., Fiorini-Debuisschert C., Maurin I. et al. // Adv. Materials. -2002. -14, № 10. -P. 729–732.
71. Ortyl E., Janik R., Kurcharski S. // Eur. Polym. J. -2002. -38, № 9. -P. 1871–1879.
72. Pham V., Manivannan G., Lessard R. // Thin Solid Films. -1995. -270, № 1–2. -P. 295–299.
73. Pham V., Manivannan G., Lessard R. et al. // Opt. Materials. -1995. -4, № 4. -P. 467–475.
74. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Попенака А.Н. и др. // Журн. прикладн. спектроскопии. -2007. -74, № 6. -С. 830–832.
75. Davidenko N., Savchenko I., Davidenko I. et al. // Techn. Phys. -2007. -52, № 4. -P. 451–455.
76. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. и др. // Опт. журн. -2008. -75, № 8. -С. 65–69.
77. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. и др. // Теорет. и експеримент. хімія. -2009. -45, № 1. -С. 46–49.
78. Davidenko I., Savchenko I., Popenaka A. et al. // Ferroelectrics. -2007. -353, № 1. -P. 158–163.
79. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И. и др. // Журн. техн. фізики. -2007. -77, № 4. -С. 60–64.
80. Chiellini E., Angeloni A., Laus M. // J. Amer. Chem. Soc. -1991. -113, № 1. -P. 241–250.
81. Freiberg S., Lagugne-Labarthe F. // Macromolecules. -2003. -36, № 3. -P. 2680–2688.
82. Cojocariu C., Rochon P. // Ibid. -2005. -38, № 23. -P. 9526–9538.
83. Ichimura K. // Chem. Rev. -2000. -100, № 5. -P. 1847–1873.
84. Kim S., Shiozawa T. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2009. -498, № 1. -P. 40–48.
85. Ichimura K., Momose M., Kudo K. et al. // Langmuir. -1995. -11, № 7. -P. 2341–2343.
86. Obi M., Morino Sh., Ichimura K. // Chem. Materials. -1999. -11, № 5. -P. 1293–1301.
87. Apitz D., Bertram R.P., Benter N. et al. // Chem. Phys. Chem. -2006. -7, № 2. -P. 468–474.
88. Xueqin Z., Hongjun R., Hongzheng C. et al. // Appl. Polym. Sci. -1999. -73, № 10. -P. 1913–1920.
89. Noonan K., Gates D. // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. -2007. -103. -P. 407–427.
90. Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. // Высокомолекуляр. сполучення. Сер. А. -2004. -46, № 3. -С. 461–471.
91. Popenaka A., Savchenko I., Davydenko I. // Trends in Optics and Photonics Ser. Photorefractive Effects, Materials, and Devices. -2005. -99. -P. 313–318.
92. Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Савченко И.А. и др. // Журн. прикладн. спектроскопии. -2005. -72, № 4. -С. 499–503.
93. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И. и др. // Оптика и спектроскопия. -2006. -101, № 6. -С. 966–973.
94. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И. // Хімія високих енергій. -2007. -41, № 1. -С. 1–7.
95. Davidenko N., Davidenko I., Savchenko I. et al. // Optics and Spectroscopy. -2006. -101, № 6. -P. 906–913.
96. Davidenko N., Savchenko I., Davidenko I. // High Energy Chem. -2007. -41, № 1. -P. 37–42.
97. Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Савченко И.А. и др. // Опт. журн. -2008. -75, № 8. -С. 70–73.
98. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. и др. // Теорет. и експеримент. хімія. -2008. -44, № 3. -С. 153–157.
99. Savchenko I., Davidenko N., Krupka O. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2011. -536, № 1. -P. 107–114.
100. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. и др. // Хімія високих енергій. -2008. -42, № 2. -С. 154–157.
101. Davidenko N., Davidenko I., Savchenko I. et al. // High Energy Chemistry. -2008. -42, № 2. -P. 123–126.
102. Savchenko I., Davidenko N., Davidenko I. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2008. -485, № 1. -P. 254–262.
103. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. и др. // Теорет. и експеримент. хімія. -2009. -45, № 6. -P. 336–340.
104. Davidenko N., Davidenko I., Savchenko I. et al. // Func. materials. -2009. -16, № 3. -P. 1–4.
105. Савченко И.А., Синюгина А.Т., Давиденко Н.А. и др. // Укр. хім. журн. -2011. -77, № 3. -С. 53–59.
106. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. и др. // Журн. прикладн. спектроскопии. -2012. -79, № 3. -С. 505–509.

И.М.Ткаченко, С.Н.Остапюк, А.В.Сидоренко, О.В.Шекера, В.В.Шевченко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННОГО В ЯДРО СУЛЬФОСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАРИЛОВОГО ЭФИРА

Разработан способ синтеза ароматического полиэфира на основе декафторбифенила и 1,4-бис(3-гидроксифенокси)тетрафторбензола с использованием для генерации фенолят-ионов NaH. Предложен метод введения сульфогрупп в синтезированный полимер путем полимераналогичных превращений с помощью хлорсульфоновой кислоты. Исследованы механические свойства и термоокислительная стабильность полученных сульфированных полимеров.

ВВЕДЕНИЕ. Фторированные в ядро полиариловые эфиры (ФПАЭ) обладают рядом уникальных свойств [1]. Их дальнейшая функционализация, осуществляемая как путем использования мономеров, содержащих в своем составе различные функциональные группы и фрагменты, так и полимераналогичными превращениями, позволяет придать новый спектр свойств и расширить области практического применения ФПАЭ [1]. Наличие в составе ФПАЭ диацетиленовых и малеимидных групп дает возможность использовать их как негативные фоторезисты [2, 3], а введение в их состав различных хромофорных групп — в качестве нелинейно-оптических систем [4]. Сенсорными свойствами по отношению к анионам фтора в растворе обладают ФПАЭ, содержащие оксадиазольные циклы [5]. Благодаря выбору различных функциональных групп можно также целенаправленно регулировать оптические свойства — показатели преломления и двойного лучепреломления, оптические потери, а также растворимость полимеров, их адгезию к различным поверхностям [6, 7].

Особый интерес представляют ФПАЭ, содержащие в своем составе сульфогруппы, что связано с возможностью создания на их основе протонпроводящих мембран для топливных элементов [1, 8–11]. Известны ФПАЭ, получаемые реакцией декафторбифенила (ДФБ) с различными по строению бисфенолами, которые являются объектами последующего введения сульфогрупп методом полимераналогичных превращений [1, 8–10]. Такие бисфенолы, как правило, нефторированные, либо же содержат перфторалкильные фрагменты, чаще всего, трифторметильную группы [1, 8].

Нами развивается направление синтеза, ис-

следования структуры и свойств ФПАЭ полученных реакцией ДФБ с изомерными бисфенолами, содержащими в своем составе перфторароматические фрагменты, а также разработка методов их функционализации [12–15]. Цель этой работы — синтез данного типа ФПАЭ, содержащих сульфокислотные группы, вводимые путем полимераналогичных превращений, а также изучение свойств полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ДФБ синтезировали в соответствии с работой [16], а 1,4-бис(3-гидроксифенокси)тетрафторбензол получали согласно методике [17]. Хлорсульфоновую кислоту (Merck) и NaH (60 %-я суспензия в масле, Merck) использовали без предварительной очистки, HCl (36 %) и КОН — марки х.ч. Растворители очищены известными методами [18].

Синтез ФПАЭ. 1 г (0.00273 моль) 1,4-бис(3-гидроксифенокси)тетрафторбензола растворяли в 5 мл диметилформамида (ДМФА) и порциями при комнатной температуре вносили 0.157 г (0.26 г — 60 %) NaH (0.00655 моль). После прекращения выделения водорода добавляли 0.912 г (0.00273 моль) ДФБ в 6.5 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивали 0.5 ч при комнатной температуре, 4 ч при 80 °С и высаждали 1 %-м водным раствором уксусной кислоты. Выделенный полимер промывали горячим метанолом, затем водой и сушили в вакууме при 80 °С в течение 8 ч. Выход 90 %. ¹H ЯМР: δ, м.д.: 7.36 (т, 2H, J = 7.81 Гц, Ar), 7.1 (с, 2H, Ar), 6.96 (д, 2H, J = 7.32 Гц, Ar), 6.88 (д, 2H, J = 6.84 Гц, Ar). ИК-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1603 (Ar–F), 1481 (Ar), 1246 (Ar–O–Ar), 1070, 980 (C–F).

Синтез сульфосодержащих ФПАЭ (СФПАЭ).
СФПАЭ-1. К суспензии 0.5 г (0,76 ммоль)

ФПАЭ в 9.5 г метилхлорида при перемешивании и комнатной температуре по каплям добавляли 0.177 г (1.51 ммоль) ClSO_3H в 1 М растворе метилхлорида. Затем реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 2 ч. Выпавший сульфированный полимер отфильтровывали, промывали гексаном, водой и сушили при 60 °С 4 ч. Далее на стеклянной подложке из 10 %-го раствора ДМФА получали пленку синтезированного полимера, которую затем выдерживали 12 ч в 3 %-м растворе KOH и сутки в 5 %-м растворе HCl . Полученную таким образом пленку СФАПЭ-1 тщательно промывали водой и сушили в вакууме при 60 °С 8 ч. ^1H ЯМР: δ , м.д.: 7.79 (с, Ar), 7.34 (с, Ar), 7.24 (с, Ar), 6.99 (с, Ar), 6.88 (с, Ar). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1597 (Ar–F), 1487 (Ar), 1238 (Ar–O–Ar), 1191 (SO_3H), 1012 (C–F).

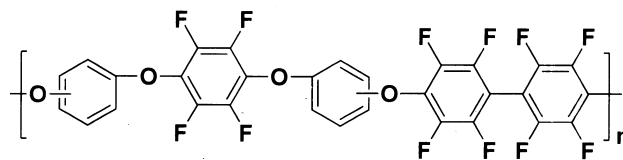
СФАПЭ-2. Получали аналогично СФАПЭ-1. Хлорсульфоновая кислота взята в 5-кратном мольном избытке (0.442 г, 3.79 ммоль) по отношению к молекулярной массе (ММ) элементарного звена ФПАЭ. ^1H ЯМР: δ , м.д.: 7.78 (с, Ar), 7.34 (с, Ar), 7.24 (с, Ar), 6.98 (с, Ar), 6.88 (с, Ar). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1599 (Ar–F), 1489 (Ar), 1238 (Ar–O–Ar), 1196 (SO_3H), 1014 (C–F).

СФАПЭ-3. Сульфировали аналогично СФАПЭ-2 на протяжении 4 ч. ^1H ЯМР: δ , м.д.: 7.78 (с, Ar), 7.35 (с, Ar), 7.25 (м, Ar), 6.98 (с, Ar), 6.88 (с, Ar). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1599 (Ar–F), 1489 (Ar), 1238 (Ar–O–Ar), 1194 (SO_3H), 1024 (C–F).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. Спектры ^1H сняты на спектрометре Bruker Avance DRX 500 на частоте 500 МГц при 25 °С в $\text{DMSO}-d_6$. Внутренний стандарт — тетраметилсилан. ИК-спектры полимеров регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье преобразованием TENSOR 37 в области поглощения 400—4000 см^{-1} . Для ФПАЭ ИК-спектры снимали в таблетке KBr , а для сульфированных полимеров — в растворе ДМФА. Характеристическую вязкость ($[\eta]$) растворов сульфированных полимеров определяли с помощью вискозиметра Убеллоде как в растворе ДМФА, так и в смеси ДМФА/ LiCl (0.05 М) при 30 °С. Оценку прочности на разрыв (σ) и относительного удлинения (ϵ_r) проводили на разрывной машине 2166 Р-5 при одноосном растяжении со скоростью движения зажима 50 мм/мин. Температуру стеклования определяли методом дифференциальной сканирующей кало-

риметрии (ДСК) на приборе Q-2000 TA Instruments (США). Нагрев вели в атмосфере воздуха со скоростью 20 град/мин в области температур 25—250 °С, погрешность измерений не превышала 3 %. Термостабильность полимеров исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе Q-50 TA Instruments (США) на воздухе при скорости нагревания 20 °С/мин в области температур 25—700 °С. Содержание сульфогрупп в полученных полимерах определяли методом обратного титрования [19], а водопоглощение (W) — по изменению массы полимеров до и после набухания при комнатной температуре [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Ранее [12] нами был получен ряд ФПАЭ на основе ДФБ и изомерных фторированных в ядро бисфенолов:



Показано, что несмотря на одинаковый химический состав ФПАЭ, их структурная организация и физико-химические свойства отличаются за счет введения изомерных фрагментов. В частности, полиэфиры на основе бисфенолов с OH -группами в *орто*- или *пара*-положении были выделены в виде порошков, которые не способны к формированию пленочных материалов. Тогда как ФПАЭ на основе ДФБ и бисфенола с OH -группами в *мета*-положении образовывал пленки с прочностью 1.2 МПа. Именно поэтому указанный полимер выбран в качестве объекта для дальнейшей его модификации. Однако такой показатель механической прочности уступает большинству известных в литературе ФПАЭ, в том числе и сульфированным [8, 10], что связано с более высокой молекулярной массой последних.

При синтезе ФПАЭ, описанных в работе [12], для генерации фенолят-ионов был использован K_2CO_3 , который наиболее широко применяется для получения полиэфиров данного типа [1]. В то же время известно, что использование для генерации фенолят-ионов при синтезе ФПАЭ более сильных оснований, таких как CsF , NaNH , CaH_2 , дает возможность получить полимеры с большими значениями молекулярной массы (ММ) и с

меньшей степенью разветвленности [20—22].

Данный подход применен нами для увеличения ММ полиэфира на основе ДФБ и 1,4-бис-(3-гидроксифенокси)тетрафторбензола и, соответственно, прочностных показателей его пленок. В отличие от синтеза ФПАЭ в присутствии K_2CO_3 при использовании NaN сначала получали соль бисфенола в среде ДМФА, к которой добавляли ДФБ. Применение NaN позволило увеличить выход полимера и значение характеристической вязкости $[\eta]$, которое составило 0.36 дЛ/г. В работе [12] для определения ММ полимеров, содержащих перфторированные моно- и бифениленовые ядра, было выведено уравнение Марка–Куна–Хаувинка ($[\eta] = KM^\alpha$, где $K = 4.27 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0.54$). Согласно этому уравнению, синтезированный ФПАЭ имеет значение средневязкостной ММ, равное 261991, тогда как это значение для ФПАЭ, полученного с использованием K_2CO_3 , составило 183078 [12]. Увеличение ММ полимера связано с более мягкими условиями его синтеза, что в свою очередь уменьшает вероятность побочных реакций в процессе поликонденсации.

Увеличение ММ синтезированного полимера значительным образом улучшает прочностные характеристики ФПАЭ. Так, при относительном удлинении 9 % его прочность на разрыв составила 38 МПа, что более чем в 30 раз выше такового показателя ФПАЭ, полученного при использовании K_2CO_3 [12].

Сульфосодержащие ФП-АЭ (СФПАЭ) получены сульфированием данного полимера хлорсульфоновой кислотой при их различном соотношении в метилхлориде при комнатной температуре:

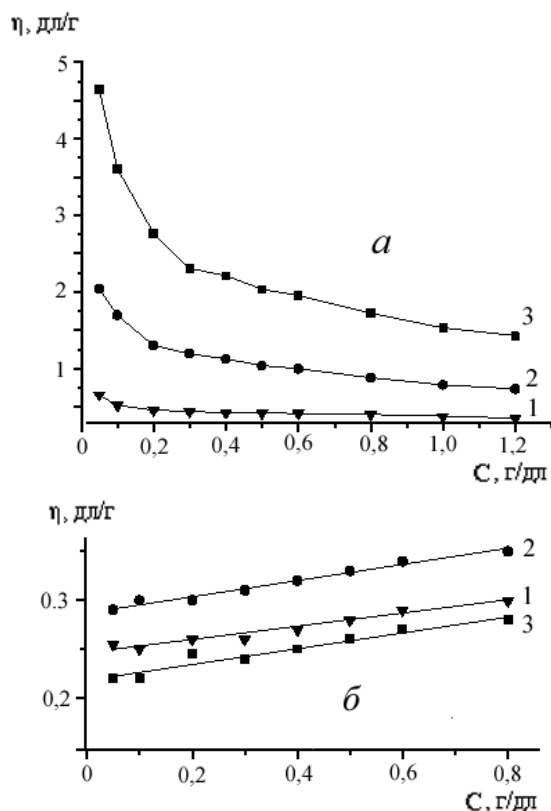
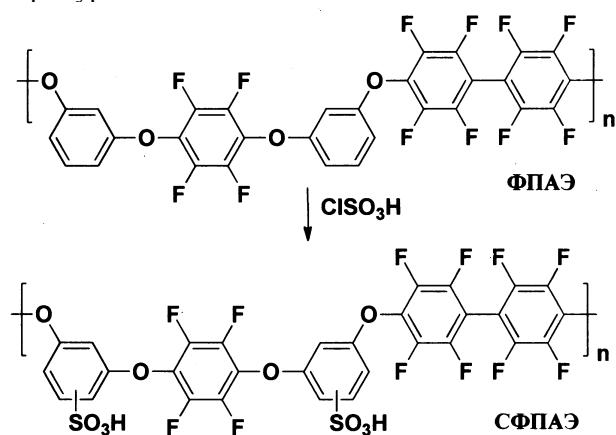


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости (η) от концентрации СФПАЭ в растворе ДМФА без LiCl (а) и в его присутствии (б). 1 — СФПАЭ-1; 2 — СФПАЭ-2; 3 — СФПАЭ-3.

Таким образом, были получены СФПАЭ-1 — при двукратном мольном избытке ClSO_3H по отношению к ММ элементарного звена ФПАЭ и продолжительности реакции 2 ч, СФПАЭ-2 и СФПАЭ-3 — при пятикратном мольном избытке ClSO_3H по отношению к ФПАЭ и продолжительности реакции 2 и 4 ч соответственно (таблица).

Сульфированные полимеры растворимы в ДМФА, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне. При измерении характеристической вязкости для всех синтезированных СФПАЭ наблюдался полиэлектролитный эффект (рис. 1), для исключения которого в растворы СФПАЭ был добавлен низкомолекулярный полиэлектролит — LiCl. Более низкие значения характеристической вязкости (таблица) всех СФПАЭ в сравнении с исходным ФПАЭ, видимо, обусловлены возможными деградиационными процессами полимерной цепи, протекающими в ре-

Условия синтеза и свойства ФПАЭ и СФПАЭ

Поли- мер	Условия сульфирования		Содержание SO ₃ H-групп, %			[η], дл/г	σ, МПа	ε _p	W
	Время, ч	ФПАЭ/ClSO ₃ H, моль	Вычислено	Най- дено					
ФПАЭ	4	—	—			0.36	38	9	3
СФПАЭ-1	2	1/2	9.55*	19.1**	10.2	0.23	30	11	64
СФПАЭ-2	2	1/5	9.55	19.1	11.9	0.28	30	34	96
СФПАЭ-3	4	1/5	9.55	19.1	14.6	0.21	37	9	180

* Теоретическое содержание SO₃H-групп в полимере из расчета, что в элементарном звене ФПАЭ содержится одна SO₃H-группа; ** — две SO₃H-группы.

зультате реакции сульфирования [10]. Тем не менее, как указано в работе [23], прямое сравнение ММ несulfированного и sulfированного полимеров затруднено. Так, указывается, что на ММ sulfосодержащих полимеров влияют внутри- и межмолекулярные ионные, гидрофобные взаимодействия, а также образование водородных связей [23].

В связи с нерастворимостью ФПАЭ в метилхлориде его sulfирование проводили в суспензии. Несмотря на то, что во время реакции СФПАЭ выпадает из реакционной смеси, степень sulfирования можно контролировать изменением времени реакции и количеством взятого sulfирующего агента (таблица). Как видно из таблицы, увеличение времени реакции с 2 ч (СФПАЭ-2) до 4 ч (СФПАЭ-3) при сохранении соотношения реагентов приводит к возрастанию содержания количества sulfоокислотных групп в полимере. Аналогичная картина наблюдается и при изменении соотношения полимер/хлорсulfоновая кислота (ср. СФПАЭ-1 и СФПАЭ-2, таблица). Согласно данным таблицы, все полученные СФПАЭ содержат в своем составе более чем одну, но менее чем две статистически распределенные sulfоокислотные группы на элементарное звено полимера. Однако отметим, что процентное содержание sulfогрупп в составе полученных СФПАЭ в целом больше, чем у мембран типа Nafion, в которых оно находится в диапазоне от 6.8 до 10 % [24].

В ИК-спектрах всех СФПАЭ (рис. 2) присутствуют аналогичные полосы поглощения, что и для исходного полимера. Но в результате sulf-

фирования для всех СФПАЭ появляется новая полоса поглощения в области 1196—1191 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям sulfоокислотной группы —SO₂— [25].

¹H ЯМР спектры СФПАЭ сложно интерпретировать из-за статистического sulfирования и, соответственно, нерегулярного строения звеньев полимера. Однако изменение в спектрах СФПАЭ расположения химических сдвигов, а также их смещение в

более слабую область в сравнении с исходным ФПАЭ свидетельствует об образовании конечных полимеров (рис. 3).

Введение sulfогрупп в состав полимера несколько понижает их механическую прочность, которая, однако, остается достаточно высокой и практически не влияет на относительное удлинение СФПАЭ (таблица). Исключение составляет СФПАЭ-2, значение относительного удлинения которого почти в три раза превышает таковые значения СФПАЭ-1 и СФПАЭ-3, а также несulfированного полимера. Такое расхождение, очевидно, связано с более высокой ММ СФПАЭ-2, а также с местом расположения sulfогрупп и

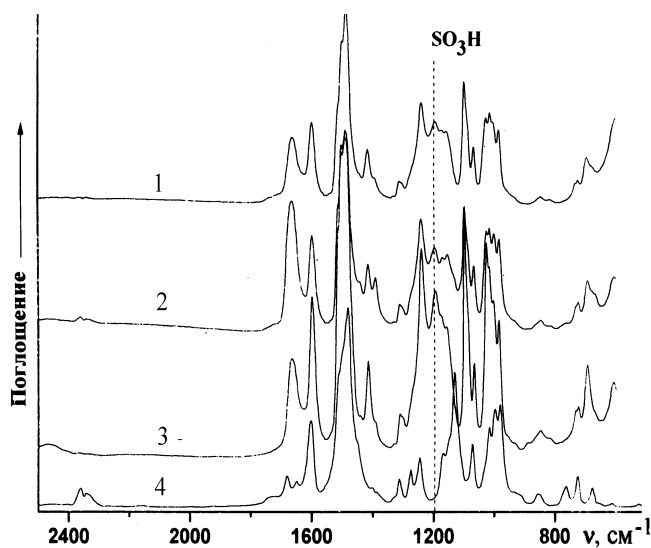


Рис. 2. ИК-спектры: 1 — СФПАЭ-1; 2 — СФПАЭ-2; 3 — СФПАЭ-3; 4 — ФПАЭ.

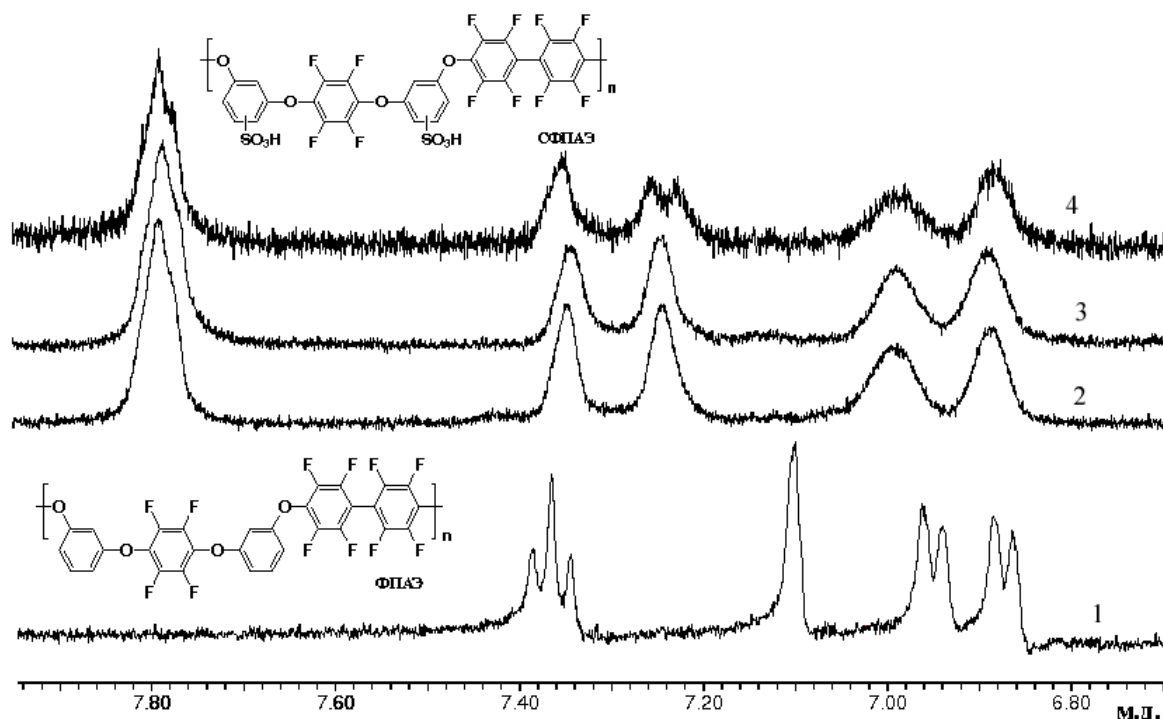


Рис. 3. ^1H ЯМР спектры ФПАЭ (1), СФПАЭ-1 (2); СФПАЭ-2 (3); СФПАЭ-3 (4).

их плотностью в полимере. Как отмечалось выше, СФПАЭ-3 имеет наименьшее значение $[\eta]$, однако его пленка характеризуется наилучшим значением прочности на разрыв в сравнении с СФПАЭ-1 и СФПАЭ-2. Это связано с присутствием в его структуре наибольшего количества SO_3H -групп и соответственно с более развитой сеткой водородных связей, которые и придают механическую прочность полимеру.

Водопоглощение полученных СФПАЭ увеличивается с ростом содержания в их структуре сульфокислотных групп (таблица). Для известных в литературе СФПАЭ водопоглощение находится в широких пределах, и в зависимости от степени сульфирования может достигать более 1000 % [8] или даже приобретать способность к растворению в воде [9].

Температура стеклования СФПАЭ по данным ДСК не была обнаружена вплоть до 250 °С. Из литературных данных известно, что повышенная полярность сульфированных полимеров приводит к увеличению их значений T_g [8, 26], которые часто превышают температуру разложения данных соединений [8, 9].

Результаты ТГА показывают (рис. 4), что для

синтезированных СФПАЭ характерен трехстадийный механизм потери массы, подобно другим СФПАЭ, описанным в работе [11].

На первой стадии до 150 °С происходит потеря связанной влаги, которая содержится в СФПАЭ (рис. 4). Потеря массы в диапазоне температур от 250 до 400 °С связана с деградацией сульфокислотных групп полимеров [11], а дальней-

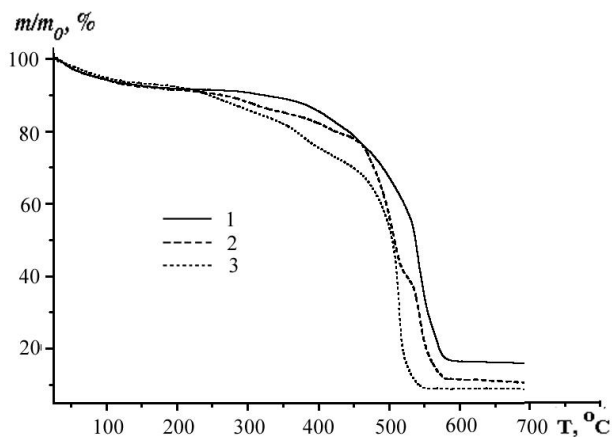


Рис. 4. Кривые термогравиметрического анализа синтезированных СФПАЭ: 1 — СФПАЭ-1; 2 — СФПАЭ-2; 3 — СФПАЭ-3.

шая интенсивная потеря массы после 400 °С отвечает разрушению собственно полимерной цепи. Очевидно, что главной стадией, определяющей термостабильность синтезированных соединений, является стадия отщепления SO₃H-групп. Поэтому с увеличением степени сульфирования понижается и термостабильность СФПАЭ, которая, однако, не уступает таковой для описанных в литературе СФПАЭ [8–11].

Таким образом, показано, что применение для синтеза ФПАЭ на основе ДФБ и 1,4-бис(3-гидроксифенокси)тетрафторбензола в качестве основания NaNH, позволяет получить полимер с высокой ММ в мягких условиях синтеза. Этот полимер характеризуется лучшей механической прочностью в сравнении с ФПАЭ, который синтезирован с применением K₂CO₃. Полимераналогичными превращениями в синтезированный ФПАЭ введены сульфогруппы, количество которых можно контролировать изменением времени реакции и количества взятого сульфировющего агента. Установлено, что достигнутый уровень растворимости, содержания сульфокислотных групп, механической прочности, водопоглощения и термостабильности полученных СФПАЭ представляет интерес для их использования как ионообменных сред, а также протонпроводящих мембран для топливных элементов.

РЕЗЮМЕ. Розроблено спосіб синтезу ароматичного поліетеру на основі декафторбіфенілу та 1,4-біс(3-гідроксифенокси)тетрафторбензолу з використанням для генерації фенолят-іонів NaNH. Запропоновано метод введення сульфогруп у синтезований полімер шляхом полімераналогічних перетворень за допомогою хлорсульфонової кислоти. Досліджено механічні властивості та термоокислювальну стабільність отриманих сульфонованих полімерів.

SUMMARY. The method of synthesis of the aromatic polyether based on decafluorobiphenyl and 1,4-bis(3-hydroxyphenoxy)tetrafluorobenzene was developed with using NaNH to generate phenoxide ions. Sulfogroups were incorporated by polymeranalogical transformations into the synthesized polymers using chlorosulfonic acid. The mechanical properties and the thermal oxidation stability of the synthesized sulfonated polymer were investigated.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. Shevchenko V.V., Tkachenko I.M., Shekera O.V. // Polymer Sci. Ser. B.- 2010. -52, № 7–8. -P. 408–430.
2. Vainer A.Ya., Dyumaev K.M., Ioffe R.M. et al. // Dokl. Phys. Chem. -2003. -391, № 4–6. -P. 199–202.
3. Vainer A.Ya., Dyumaev K.M., Aronshtam N.E. et al. // Dokl. Chem. -2007. -412, Pt 2. -P. 38–41.
4. Lu Z., Shao P., Li J. et al. // Macromolecules. -2004. -37, № 19. -P. 7089–7096.
5. Ding J., Day M. // Ibid. -2006. -39, № 18. -P. 6054–6062.
6. Lee K.-S., Kim J.-P., Lee J.-S. // Polymer. -2010. -51, № 3. -P. 632–638.
7. Tie W., Zhong Z., Wen P. et al. // Mat. Lett. -2009. -63, № 16. -P. 1381–1383.
8. Lee H.C., Hong H.S., Kim Y.-M. et al. // Electrochim. Acta. -2004. -49, № 14. -P. 2315–2323.
9. Miyatake K., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Pt A: Polym. Chem. -2001. -39, № 19. -P. 3211–3217.
10. Kim D.S., Robertson G.P., Kim Y.S., Guiver M.D. // Macromolecules. -2009. -42, № 4. -P. 957–963.
11. Kim D.S., Robertson G.P., Guiver M.D., Lee Y.M. // J. Membr. Sci. -2006. -281, № 1–2. -P. 111–120.
12. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Гомза Ю.П. и др. // Полимер. журн. -2010. -32, № 3. -С. 243–250.
13. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Шекеера О.В. // Там же. -2010. -32, № 4. -С. 355–361.
14. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Мужев В.В. и др. // Там же. -2011. -33, № 1. -С. 71–75.
15. Ткаченко И.М., Шекеера О.В., Шевченко В.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер.Б. -2013. -55, № 6. -С. 704–711.
16. Синтезы фторорганических соединений / Под ред. И.Л.Кнунянца, Г.Г.Якобсона. -М.: Химия, 1973.
17. Каменева Т.М., Маличенко Б.Ф., Шелудько Е.В. и др. // Журн. орган. химии. -1989. -25, № 3. -С. 576–582.
18. Органикум: в 2-х т. / Пер. с нем., 4-е изд. -М.: Мир, 2008. -Т. 2.
19. Kim D.S., Park H.B., Rhim J.W., Lee Y.M. // Solid State Ionics. -2005. -176, № 1–2. -P. 117–126.
20. Ding J., Day M., Robertson G.P., Roovers J. // Macromol. Chem. Phys. -2004. -205, № 8. -P. 1070–1079.
21. Qi Y., Ding J., Day M. et al. // Chem. Mat. -2005. -17, № 3. -P. 676–682.
22. Miyatake K., Oyaizu K., Tsuchida E., Hay A.S. // Macromolecules. -2001. -34, № 7. -P. 2065–2071.
23. Schonberger F., Chromik A., Kerres J. // Polymer. -2010. -51, № 19. -P. 4299–4313.
24. Souzy R., Ameduri B., Boutevin B. et al. // Solid State Ionics. -2005. -176, № 39–40. -P. 2839–2848.
25. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
26. Jeong M.-H., Lee K.-S., Hong Y.-T., Lee J.-S. // J. Membr. Sci. -2008. -314, № 1–2. -P. 212–220.

Поступила 01.06.2013