НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В. И. ВЕРНАДСКОГО
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 80
март
2014

Научный журнал | Основан в январе 1925 года | Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

ТРУНОВА О.К., РУСАКОВА Н.В., ШОВКОВА Г.В., ГАЙДАЙ Я.М., КОРОВІН О.Ю., МАЛІНКА О.В. Синтез та дослідження гетерометалічних комплексів Nd(III) та Zn(II) з етилендіамінді-янтарною кислотою 3

ГУСЄВ О.М., ШУЛЬГІН В.Ф. Фотолюмінесценція гетеролігандних координаційних сполук європію (III) з 3-(піридин-2-їл)-1Н-1,2,4-триазолами 11

КОЗІН Л.Х., ВОЛКОВ С.В., ГОНЧАРЕНКО С.Г., ПЕРМЯКОВ В.В., ДАНИЛЬЦЕВ Б.І. Кінетика та механізм взаємодії з водою алюмінію і магнію, активованих вісмутом і модифікованих цинком . 17

ФІЛЕП М.Й., САБОВ М.Ю., СОЛОМОН А.М., БАРЧІЙ І.Є., ПЕРЕШ Є.Ю. Фізико-хімічна взаємодія у системі на основі халькогенідів талію (I) 28

Органічна хімія

ЧЕРНЕГА О.І., КАЧКОВСЬКИЙ О.Д., ЯГУПОЛЬСЬКИЙ Л.М., ЯГУПОЛЬСЬКИЙ Ю.Л. Синтез хіноціанінових барвників з атомами фтору в поліметиновому ланцюзі 31

ПАНАСЕНКО Н.В., МЕЛЬНИЧЕНКО Н.В., БРАТЕНКО М.К., ВОВК М.В. N^3-феніл-(4-піразол)карбоксамідразони: синтез та циклізація в 3-(4-піразоліл)-4*H*-1,2,4-триазоли 42

Хімія високомолекулярних сполук

ЧОРНА В.М., МЕНЖЕРЕС Г.Я., ТОДОСІЙЧУК Т.Т. Вплив полярності полімерів різної молекулярної маси на кінетику адсорбції 47

БРАТИЧАК М.М., СТРАП Г.М., БРУЖДЗЯК П., ГАПОНЮК Й. Структурування епокси-олігомерних сумішей у присутності модифікованих феноло-формальдегідних смол 54

ЯРОВА Н.В. Кінетика тверднення і теплофізичні характеристики оптично прозорого фотозатвердженого компаунду 61

Дискусії. Інформація. Хроніка

СТЕЦИК В.В. Розширена класифікація кислот та основ за силою 67

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ТРУНОВА Е.К., РУСАКОВА Н.В., ШОВКОВАЯ А.В., ГАЙДАЙ Я.Н., КОРОВИН А.Ю., МАЛИНКА Е.В. Синтез и исследование гетерометаллических комплексов Nd(III) и Zn(II) с этилендиаминдиянтарной кислотой 3

ГУСЕВ А.Н., ШУЛЬГИН В.Ф. Фотолюминесценция гетеролигандных координационных соединений европия (III) с 3-(пиридин-2-ил)-1Н-1,2,4-триазолами 11

Бібліотека Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України
Інв. №

© Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 2014

КОЗИН Л.Ф., ВОЛКОВ С.В., ГОНЧАРЕНКО С.Г., ПЕРМЯКОВ В.В., ДАНИЛЬЦЕВ Б.И. Кинетика и механизм взаимодействия с водой алюминия и магния, активированных висмутом и модифицированных цинком 17

ФИЛЕП М.И., САБОВ М.Ю., СОЛОМОН А.М., БАРЧИЙ И.Е., ПЕРЕШ Е.Ю. Физико-химическое взаимодействие в системе на основе халькогенидов таллия (I) 28

Органическая химия

ЧЕРНЕГА О.И., КАЧКОВСКИЙ А.Д., ЯГУПОЛЬСКИЙ Л.М., ЯГУПОЛЬСКИЙ Ю.Л. Синтез хиноцианиновых красителей с атомами фтора в полиметиновой цепи 31

ПАНАСЕНКО Н.В., МЕЛЬНИЧЕНКО Н.В., БРАТЕНКО М.К., ВОВК М.В. N^3-фенил-(4-пиразол)карбоксамидразоны: синтез и циклизация в 3-(4-пиразолил)-4*H*-1,2,4-триазолы 42

Химия высокомолекулярных соединений

ЧОРНАЯ В.Н., МЕНЖЕРЕС Г.Я., ТОДОСИЙЧУК Т.Т. Влияние полярности полимеров различной молекулярной массы на кинетику адсорбции 47

БРАТЫЧАК М.Н., СТРАП Г.Н., БРУЖДЗЯК П., ГАПОНЮК И. Структурирование эпокси-олигомерных смесей в присутствии модифицированных феноло-формальдегидных смол . . 54

ЯРОВАЯ Н.В. Кинетика отверждения и теплофизические характеристики оптически прозрачного фотоотверждаемого компаунда 61

Дискуссии. Информация. Хроника

СТЕЦИК В.В. Расширенная классификация кислот и оснований по силе 67

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

TRUNOVA Ye.K., RUSAKOVA N.V., SHOVKOVAYA A.V., GAIDAI Ya.N., KOROVIN A.Yu., MALINKA Ye.V. Synthesis and study of Nd(III) and Zn(II) heterometallic complexes with ethylenediaminedisuccinate acid 3

GUSEV A.N., SHULGIN V.F. Photoluminescence of heteroligand europium (III) coordination compounds with 3-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazoles 11

KOZIN L.F., VOLKOV S.V., GONCHARENKO S.G., PERMYAKOV V.V., DANILTSEV B.I. Kinetics and mechanism of interaction of bismuth-activated and zinc-modificated aluminium and magnesium with water 17

FILEP M.I., SABOV M.Yu., SOLOMON A.M., BARCHII I.Ye., PERESH Ye.Yu. Physico-chemical interaction in system based on thallium (I) chalcogenides 28

Organic Chemistry

CHERNEGA O.I., KACHKOVSKII A.D., JAGUPOLSKII L.M., JAGUPOLSKII Yu.L. The synthesis of quinocyanine dyes with fluorine atoms in polymethine chain 31

PANASENKO N.V., MELNICHENKO N.V., BRATENKO M.K., VOVK M.V. N^3-Phenyl-(4-pyrazol)carboxamidrazones: synthesis and cyclization to 3-(4-pyrazolyl)-4*H*-1,2,4-triazoles 42

Chemistry of High-Molecular Compounds

CHORNAJA V.N., MENZHERES G.Ya., TODOSIJCHUK T.T. Effect of different molecular weights polymers on the adsorbtion kinetics 47

BRATYCHAK M.N., STRAP G.N., BRUZHDZYAK P., GAPONYUK I. Cross-linking of epoxy-oligomeric mixtures in the presence of modified phenol-formaldehyde resins 54

YAROVAYA N.V. Curing kinetics and thermophysical characteristics of optically-clear photocurable additive 61

Discussions. Information. News Items

STETSIK V.V. The extended classification of acids and bases according to their strength 67

УДК 54-386:546.47:546.657

О.К.Трунова, Н.В.Русакова, Г.В.Шовкова, Я.М.Гайдай, О.Ю.Коровін, О.В.Малінка

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ Nd(III) ТА Zn(II) З ЕТИЛЕНДІАМІНДІЯНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ

Вперше синтезовано нові гетерометалічні комплекси неодиму та цинку з етилендіаміндіянтарною кислотою. Показано, що синтез *f-d*-гетероядерних комплексів доцільно проводити на основі *d*-металь-ного блоку. Визначено області існування різних форм комплексів у залежності від pH розчинів, оцінена їх стійкість. Встановлено, що в ГМК іон Nd^{3+} зв'язаний з двома α- і однією β-карбоксильними групами та атомом азоту NH-групи ліганду, а координаційна сфера іона Zn^{2+} сформована атомами кисню β-карбоксильної групи молекули edds, яка виконує місткову функцію, та молекулами води. На основі співставлення спектрофотометричних і люмінесцентних характеристик моноядерного та гетероядерного комплексів неодиму показано, що в ГМК координаційний вузол *f*-металу не змінюється, але зменшується інтенсивність та квантовий вихід люмінесценції.

ВСТУП. В останнє двадцятиріччя дослідниками приділяється велика увага пошуку шляхів створення нових комплексних сполук, які містять в одній внутрішній координаційній сфері два метали (гетерометалічні комплекси, ГМК) різної природи. Для комплексонів поліамінокарбоксильного ряду, до якого відноситься етилендіаміндіянтарна кислота (H_4EDDS, H^4L), поряд з моноядерними, можливе утворення гетероядерних комплексів [1—3, 5]. Їх утворення обумовлено тим, що полідентатний комплексон у деяких випадках не реалізує повністю дентатність по відношенню до одного іона металу і в таких комплексах залишається вакантною одна з функціональних груп. Таким чином створюється можливість отримання ГМК, які являють собою комплекси, в яких два різних метала приєднані до ліганду через місткові групи (як правило, карбоксилатні або воду).

У більшості робіт, присвячених вивченню ГМК на основі комплексонів, будова комплексів визначена методом РСА. Для найбільш поширеного і широко вивченого комплексону етилендіамінтетрацетату (H_4EDTA) було отримано ряд ГМК *s*- і *d*-елементів складу $M_I[M_{II}(HEDTA)(H_2O)]_2 \cdot nH_2O$ (M = Ca, Mg, Sr, Ba; M_{II} = Cr, Co, Cu) [6—8]. Синтезовано ряд бігетерометалічних комплексів (*d-d*, *d-f*) на основі H_4EDDS та діетилентриамінпентаацетату (H_5DTPA) [9, 10]. У роботах [11—15] синтезовано та досліджено монокристалічні сполуки $[Ni(S,S)EDDSCa(H_2O)_5] \cdot H_2O$, $Zn[NiEDDS] \cdot 8H_2O$, ГМК (S,S)-EDDS міді, кобальту та ванадію, в яких другим катіоном є іон магнію, барію, гідроксонію чи калію.

Що стосується досліджень ГМК у розчині, то їх дуже мало. У роботах [16—30] вивчені різнометальні комплекси металів Cu(II), Zn(II), Ni (II), Co(II), Mo(V), W(V) з H_4EDTA, H_4EDDS, імінодіацетатом, нітрилотриацетатом.

Практично у всіх роботах встановлено будову гетерометалічних комплексів з нерівноцінною координацією металів-комплексоутворювачів до функціональних груп лігандів: один з центральних атомів (як правило, *d*-метал) входить до складу гетерометалічного комплексу у вигляді металхелатного ліганду $(ML)^{2-}$ з незмінним складом внутрішньої сфери, а інший зв'язується через карбоксильні групи ліганду, які грають роль містка (комплекси "згорнутої" будови). Утворення ГМК саме за такою схемою обумовлено більшою стійкістю моноядерних сполук перехідних металів, ніж відповідних комплексів лужно-земельних елементів [21, 22].

Останнім часом гетерометалічні комплек-

* Роботу виконано відповідно до проекту "Нові типи нанокомпозитних систем поліфункціональної дії на основі лантанідвмісних інфрачервоних випромінювачів" Державної цільової науково-технічної програми "Нанотехнології та наноматеріали" на 2010—2014 роки.

© О.К.Трунова, Н.В.Русакова, Г.В.Шовкова, Я.М.Гайдай, О.Ю.Коровін, О.В.Малінка , 2014

си лантанідів з такими елементами як Ge, Bi з поліамінокарбоновими кислотами вивчаються як прекурсори для синтезу надтонких порошків оксидів металів та металічних наночастинок [23]. У роботах [24, 25] синтезовано та досліджено гетероядерні тербій (неодим) — германієві (або вісмутові) сполуки з H_4EDTA та H_5DTPA. Вивчено їх спектральні та люмінесцентні характеристики та показано, що у всіх гетероядерних сполуках спостерігається 4*f*-люмінесценція іонів лантанідів.

Робіт по дослідженню гетерометалічних комплексів *d*-*f*-металів з етилендіаміндіянтарною кислотою немає взагалі, хоча відомо, що гетерометалічні комплекси неодиму можуть використовуватись в якості лікарських препаратів при онкологічних захворюваннях, імунодефіциті та захворюваннях крові [26, 27].

Мета даної роботи — синтез та дослідження спектральних та люмінесцентних властивостей гетерометалічних комплексів Nd(III) та Zn(II) з етилендіаміндіянтарною кислотою для створення нового покоління люмінесцентних лантанідвмісних матеріалів різного призначення.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу гетероядерних комплексонатів в якості вихідних сполук використовувались нітрати неодиму $Nd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (х.ч.) та цинку $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (х.ч.). Етилендіаміндіянтарна кислота отримана реакцією конденсації малеїнової кислоти з етилендіаміном [28].

Розчини солей та етилендіаміндіянтарної кислоти необхідної концентрації готували по точно взятій наважці. Концентрацію металів у розчинах визначали комплексонометричним титруванням (0.01 М) з індикаторами — мурексид (для іонів Zn^{2+}) та арсеназо 1 (для іонів Nd^{3+}).

pH середовища створювали, використовуючи розчини лугу KOH (0.01 М) (х.ч.) та нітратної кислоти HNO_3 (х.ч.).

Дослідження комплексоутворення у водних розчинах проводили методами електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) та pH-потенціометричного титрування при еквімолярному співвідношенні компонентів та $C_M = 1{\cdot}10^{-3}$ М. Електронні спектри записували на спектрофотометрі Specord M-40 в області 50000—10000 $см^{-1}$. Величину pH контролювали pH-метром (р-150 МА).

Тверді зразки комплексів досліджували методом ІЧ- та люмінесцентної спектроскопії. Гідратний склад синтезованих комплексів визначали термогравіметричним методом. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі Specord M-80 в області 4000—400 $см^{-1}$ у таблетках з KBr, термограмами — на дериватографі Q-1500 D F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey в інтервалі температур 20—500 °С зі швидкістю нагрівання 5 °/хв у платиновому тиглі в присутності носія Al_2O_3 (безводний).

Спектри збудження та 4*f*-люмінесценції комплексів EDDS з іонами Nd(III) та Zn(II) реєстрували на спектрофлуорометрі Fluorolog FL 3-22 (Horiba Jobin Yvon, безозонова лампа Xe-450 W), забезпеченим фотоелектронним помножувачем R928P (Hamamatsu, Японія) для видимої області спектру та охолоджуваним до 77 К фотоопором InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems Inc., США) — для ІЧ-області.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез гетерометалічних комплексів NdZnEDDS проводили взаємодією протонованих монокомплексів одного з металів с неорганічною сіллю іншого металу. Вибір схеми синтезу ГМК визначали за термодинамічними константами стійкості моноядерних комплексів. Менш стійкий монометальний комплексонат виступає як "будівельний блок" для одержання гетеробіядерної сполуки шляхом екзокоординації додаткових іонів металів. Для синтезу ГМК був використаний цинквмісний "блок", одержаний у сильно кислому середовищі для уникнення дисоціації COOH-груп ліганду, що дозволило отримати гетероядерний комплекс складу 1:1:1.

Дослідження процесів комплексоутворення неодиму та цинку з EDDS при їх еквімолярному співвідношенні проводилось методом pH-метричного титрування (рис. 1). Крива титрування еквімолярної системи Nd—Zn—H_4EDDS відрізняється як від кривої титрування чистого ліганду, так і від кривої титрування системи Nd—H_4EDDS. У першій буферній області ($0<a<2$, де $a = n(NaOH)/n(H_4EDDS)$) криві титрування моно- та гетерометалічної систем знаходяться в більш кислій області pH відносно кривої титрування H_4EDDS, що пояснюється утворенням комплексів різного протонного складу. Але крива титрування для біметальної системи має два чітко виражені стрибки, зміщені в більш кислу область порівняно з системою Nd—H_4EDDS, що обумовлено впливом іонів цинку. Так, для ГМК спостерігається невелике збільшення pH при до-

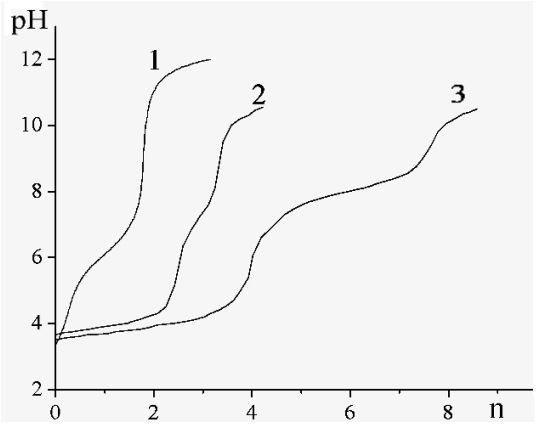


Рис. 1. Криві потенціометричного титрування H_4EDDS (*1*), NdEDDS (*2*), NdZnEDDS (*3*). $C_{Nd(III)}= 1\cdot10^{-3}$ М.

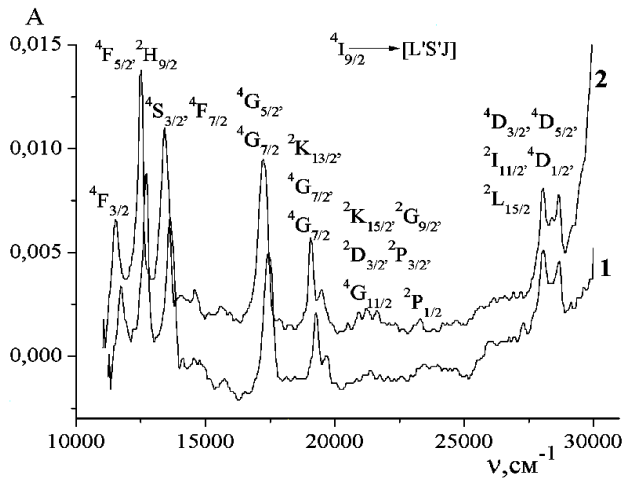


Рис. 2. ЕСП монометалльного (*1*) та гетерометалічного (*2*) комплексів неодиму (III) та цинку (II) з H_4EDDS. pH 8, $C_{Nd}=C_{Zn}=C_{EDDS}=1\cdot10^{-3}$ М.

даванні двох еквівалентів лугу та різкий стрибок при додаванні 3.75 еквівалентів КОН. Такий характер кривої зумовлений утворенням ГМК NdZnEDDS при pH ~ 4.

Остання буферна область (рис. 1, крива *3*) $4<a<8$ відповідає утворенню депротонованого гетеробіядерного комплексу, який існує в достатньо широкому кислотному діапазоні, оскільки додавання лугу до pH ~ 10.5 майже не змінює хід кривої титрування.

Гетерометалічні комплекси етилендіаміндіянтарної кислоти з цинком та неодимом були досліджені методом ЕСП (рис. 2, табл. 1).

В ЕСП моно- та гетероядерного комплексів неодиму спостерігається набір смуг, які відповідають *f-f*-переходам іона Nd^{3+} з основного стану $^4I_{9/2}$ (табл. 1). При збільшенні pH інтенсивність поглинання цих смуг збільшується, а при pH 0.5—2.0 зміщується в низькочастотну область (28240 → 28150 $см^{-1}$) у порівнянні з акваіоном Nd^{3+}, що викликано зменшенням взаємного відштовхування електронів (нефелоксетичний ефект). Однак у сильно кислому середовищі для ГМК майже не спостерігається зсуву максимумів поглинання відносно моноядерної системи Nd—EDDS, хоча збільшується інтенсивність поглинання. Це може бути пов'язано з утворенням тільки монометальних етилендіаміндисукцинатів неодиму різного протонного складу.

При pH>4.0 спектри поглинання водних розчинів гетероядерних неодимвмісних комплексів у порівнянні з монокомплексами характеризуються зміщенням смуг відповідних *f-f*-переходів у довгохвильову область ($\Delta\nu_{max} \approx 150$—$200$ $см^{-1}$) з суттєвим збільшенням інтенсивності поглинання. Цей факт свідчить про утворення гетерометалічних комплексів, які містять у внутрішній координаційній сфері обидва метали та аніони $[H_nEDDS]^{-m}$ ($n = 3$–0; $m = 1$–4).

У спектрах 4*f*-поглинання комплексів неодиму смуги, які відповідають надчутливим переходам (НЧП), схильні до найбільшого впливу поля ліганду. Тому для досліджуваних комплексів були обрані дві смуги НЧП, які відповідають переходам $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ (ν_{max} 23254 $см^{-1}$) та $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ (ν_{max} 17196 та 19017 $см^{-1}$ відповідно). У гетероядерному комплексі спостері-

Т а б л и ц я 1

Енергії переходів ($см^{-1}$) **в ЕСП комплексів неодиму (III) з H_4EDDS при pH 7** ($C_{Nd}=1\cdot10^{-3}$ М)

Перехід	Nd_{aq}^{3+}	NdEDDS	NdZnEDDS	$\nu_{NdL}-\nu_{NdZnL}$
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$	23064	23470	23254, 23093	216
$^4I_{9/2} \rightarrow 4G_{9/2}$	19560	19662	19502	160
$^4I_{9/2} \rightarrow 4G_{7/2}$	19160	19234	19017	217
$^4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$	17360	17408	17196	212
$^4I_{9/2} \rightarrow 4F_{9/2}$	14720	14781	14621	160
$^4I_{9/2} \rightarrow 4F_{7/2}$	13480	13548	13388	160
$^4I_{9/2} \rightarrow 4H_{9/2}$	12560	12743	12475	268
$^4I_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$	11560	11726	11567	159

Т а б л и ц я 2

Спектральні характеристики комплексів Nd(III) з етилендіаміндіянтарною кислотою

Комплекс	$^4I_{9/2} \to {}^2P_{1/2}$			$^4I_{9/2} \to {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$		
	$P_{Nd} \cdot 10^{-6}$	β	$b^{1/2} \cdot 10^{-2}$	$P_{Nd} \cdot 10^{-6}$	β	$b^{1/2} \cdot 10^{-2}$
NdEDDS	8.10	0.9983	0.29	34.47	0.9931	0.59
NdZnEDDS	1.68	1.0000	0.0	14.06	0.9977	0.33

гається розщеплення смуги $^4I_{9/2} \to {}^2P_{1/2}$, що є наслідком зниження симетрії координаційного поліедру Nd(III) у ГМК. Про це свідчить і зменшення величин сил осциляторів НЧП (табл. 2). Значення параметра $b^{1/2}$, який характеризує ступінь ковалентности зв'язку Nd—ліганд, свідчить про зменшення ковалентної складової при переході від моно- до гетероядерного комплексу.

Розраховані величини нефелоксетичного параметру β близькі до 1 (табл. 2), що може свідчити про високу іонність зв'язку Nd–O як в монометальному, так і в гетерометалічному комплексах, але незначне збільшення значень β в ГМК пов'язано як з підсиленням іонності зв'язку, так і зі зменшенням координаційного числа неодиму у порівнянні з монометальним комплексом [29].

За допомогою математичної програми CLINP [30] було розраховано константи стійкості утворюваних гетерометалічних комплексів та побудовано діаграму розподілу комплексних форм у розчині (табл.3, рис. 3).

Гетерометалічні комплекси на кілька порядків стійкіші відповідних монометальних комплексів за рахунок утворення додаткових зв'язків, а відповідно, і металоциклів, з донорними атомами ліганду. Вища стійкість ГМК, порівняно з бінарними сполуками, які містять однакові протонні форми ліганду, пов'язана з утворенням зв'язків двох катіонів з донорними атомами EDDS, тобто зростання стійкості комплексонату відбувається внаслідок його "зшивання".

Т а б л и ц я 3

Значення констант стійкості та області існування комплексів Nd(III) та Zn(II) з H_4EDDS

Форма комплексу	$\lg K_{ст}$	Область pH
ZnH_2L	2,97 ± 0,08	1.5–5.2
$[ZnHL]^{1-}$	7.96 ± 0.04	2.3–7.5
NdHL	9.89 ± 0.2	3.2–8.5
$[NdZnHL]^{2+}$	13.4 ± 0.08	4.2–8.7
$[NdL]^-$	18.4 ± 0.05	4.5–10
$[ZnL]^{2-}$	13.81 ± 0.05	4.5–9.5
$[NdZnL]^+$	19.6 ± 0.07	>5.0

Утворення гетерометалічних комплексів починається в області pH >4.0. При низьких pH (1–4) у системі домінують стійкі монометальні комплекси неодиму та цинку з різними протонованими формами EDDS. При pH 4–9 у системі Zn(II)—Nd(III)—EDDS відбувається утворення не тільки ГМК складу $[NdZnHL]^{+2}$ та $[NdZnL]^+$, але й монокомплексів NdL і ZnL. Такий розподіл комплексних форм у потрійній системі визначається, в першу чергу, стійкістю співіснуючих комплексів, а також концентраційним фактором. При утворенні гетероядерних комплексів еквімолярного складу в розчині будуть знаходитися незв'язані L^{4-}-аніони, що створює можливість утворення комплексів незмішаного типу (моноядерних). Переважаючою формою ГМК є депротонований комплекс NdZnL, який домінує в області pH >7.

Якщо порівняти значення $\lg K_{ст}$ комплексів NdL, ZnL і NdZnL, то різниця у стійкості ГМК і неодимвмісного комплексу на декілька порядків нижче відповідної різниці ГМК і цинкової сполуки ($\Delta\lg K_{NdZnL-NdL} = 1.2$; $\Delta\lg K_{NdZnL-ZnL} = 6.2$). Імовірно, це обумовлено тим, що в гетерометалічному комплексі іон цинку утворює значно менше зв'язків (або циклів) з донорними атомами EDDS, ніж іон неодиму. Тобто NdZnL є комплексом "згорнутого" типу, в якому ZnEDDS при формуванні гетерометалічних комплексів будуть виконувати роль екзокоординованих лігандів, а координаційна сфера Zn^{2+} у ГМК буде сформована тільки атомами кисню місткових β-карбоксильних груп та молекулами води.

Твердий гетерометалічний комплекс Nd : Zn : EDDS = 1:1:1 було виділено з розчинів за допомогою ізотермічного методу (висолювання етанолом з водних розчинів) при pH 8 (максимальне накопичення депротонованих компле-

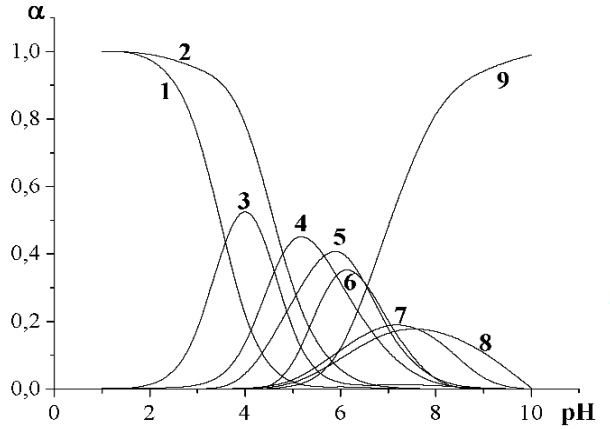


Рис. 3. Діаграми розподілу комплексних форм у системі Nd(III) : Zn(II) : EDDS = 1:1:1 (C_M=1·10^{-3} M): *1* – Zn^{2+}_{aq}; *2* – Nd^{3+}_{aq}; *3* – ZnH_2L; *4* – ZnNdHL; *5* – ZnHL; *6* – NdHL; *7* – ZnL; *8* – NdL; *9* – ZnNdL.

ксів згідно з діаграмами розподілу). Комплексонат висаджується у вигляді дрібнодисперсного рентгеноаморфного порошку. Елементним аналізом встановлено склад гетерометалічного комплексу, який відповідає формулі NO_3[NdZn($C_{10}N_2O_8H_{12}$)·7H_2O]·2H_2O (знайдено/ розраховано, %: Nd – 19.84/19.86; Zn – 8.95/8.96; C – 16.57/16.55; N – 5.81/5.79; H – 4.18/4.14). Для встановлення його гідратного складу та визначення шляхів термічного розкладу були записані термогравіграми. Показано, що для сполуки NO_3[NdZn-EDDS)·7H_2O]·2H_2O на першій стадії термоліза в інтервалі температур 80—100 °C відбувається відщеплення двох зовнішньосферних молекул води, яке супроводжується незначним ендотермічним ефектом. При більш високих температурах ≈ 120 і 150—190 °C видаляються 7 внутрішньосферних молекул H_2O, які відіграють різну структурну роль. Імовірно, 5 молекул води, які відщеплюються при нижчій температурі, зв'язані з катіоном Zn, а дві молекули H_2O зв'язані з іоном Nd, доповнюючи його координаційну сферу до КЧ = 7. В області $t \approx 225$—300 °C відбувається деструкція органічного ліганду з видаленням карбоксильних і аміногруп EDDS у вигляді CO_2 і NO_2 відповідно, яка супроводжується рядом ендо- і екзоефектів. Повний розклад сполуки закінчується при $t > 410$ °C.

Для встановлення характеру зв'язування іонів металів з функціональними групами комплексону були зняті їх ІЧ-спектри (табл. 4).

В ІЧ-спектрах комплексів ZnEDDS та NdZn-EDDS відсутні смуги при 1719 і 1700 см$^{-1}$, які відповідають ν коливанням некоординованих COOH-груп, тому можна припустити, що ці комплекси мають будову димеру, в яких біядерна структура комплексу сформована за рахунок координації атома кисню β-карбоксильної групи EDDS сусіднім атомом металу.

У спектрах монометальних комплексонатів смуги $\nu_{as}(COO^-)$ і $\nu_s(COO^-)$ в області 1310—1404 та 1550—1600 см$^{-1}$ суттєво зсунуті в область низьких частот відносно чистого ліганду, що вказує на утворення зв'язку іонів металів з дисоційованими карбоксильними групами. Розщеплення сигналів обумовлене відмінністю в координації α- і β-COO груп EDDS за рахунок утворення 5- і 6-членних циклів [31].

Частоти поглинання $\nu_{as}(COO^-)$ і $\nu_s(COO^-)$ (~1600 і 1380 см$^{-1}$ відповідно) і ν(M–N) у гетерометалічному комплексі зміщені в високочастотну область порівняно з монокомплексами, що свідчить про менший вклад ковалентної складової в іонний зв'язок у гетерометалічному комплексі. Смуги ν коливань COO-груп проявляються у вигляді дублетних чи триплетних смуг, а різниця в їх положенні ($\Delta\nu_1$ ~ 200 см$^{-1}$, $\Delta\nu_2$ ~ 168—190 см$^{-1}$) свідчить як про наявність монодентатно координованих COO^-, так і про містковий характер їх зв'язування [32]. Тому можна припустити, що в гетерометалічному комплексі іон цинку зв'язаний з комплексним іоном $[NdEDDS]^-$ через атоми кисню β-карбоксильної групи, яка

Таблиця 4

Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах комплексів NdEDDS, ZnEDDS та NdZnEDDS (см$^{-1}$)

Групи	NdEDDS	ZnEDDS	NdZnEDDS
ν(COOH)	1719	—	—
ν_{as}(COO)	1592	1600	1635
ν_s(COO)	1405, 1331, 1310	1400, 1312	1410, 1339, 1321
ν(CH)	2878	2948	2952
$\delta(N^+H_2)$	815, 877	807, 878	810, 876
ν(M–O)	566, 598, 666	576, 625, 684	680, 612, 557, 500
ν(M–N)	456	481	460
$\nu(H_2O)_{внут}$	3264	3184	3262
$\nu(H_2O)_{зовн}$	3424	3427	3445

виконує місткову функцію.

Присутність у низькочастотній області ІЧ-спектрів мультиплетних смуг при 560—670 $см^{-1}$, які відносяться до коливань зв'язку M–O, також свідчить про різну координацію двома катіонами карбоксігруп ліганду.

У спектрах етилендіаміндисукцинатних комплексів присутні смуги поглинання в області 450—480 $см^{-1}$, які відповідають ν коливанням зв'язку M–N. На утворення зв'язку металів з аміногрупами edds вказує і присутність в ІЧ-спектрах смуги ν(C–H) в області ~2820 $см^{-1}$. Смуга коливань ν(M–N) для комплексів NdZnEDDS та NdEDDS має синглетний характер і майже однакову частоту, що вказує на те, що при формуванні гетеробіядерної сполуки іон Zn^{2+} в утворенні цього зв'язку участі не приймає.

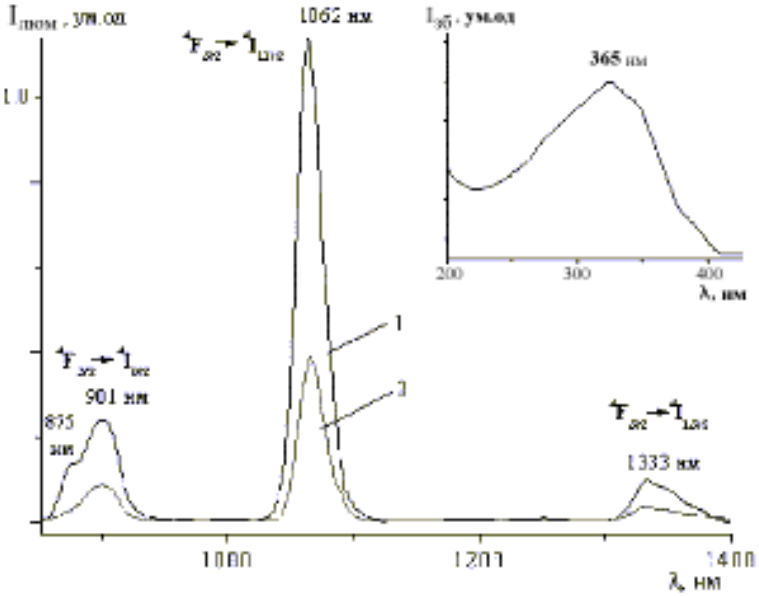


Рис. 4. Спектри збудження (вставка) та люмінесценції моно- (*1*) та гетероядерного (*2*) комплексів неодиму з H_4EDDS у твердому стані. $\lambda_{зб}$ = 365 нм, T = 298 К.

Імовірно, в комплексі NdZnEDDS в екваторіальних позиціях по відношенню до іона Nd^{3+} знаходяться два атоми N і два карбоксильних атоми кисню молекули EDDS, а Zn^{2+} займає "зовнішньосферне" положення по відношенню до EDDS, утворюючи зв'язки лише з карбоксильними групами ліганду.

Наявність в ІЧ-спектрах розщепленої смуги в області 3400—3200 $см^{-1}$ (νH_2O) свідчить про наявність у структурі комплексів як внутрішньо-, так і зовнішньосферно зв'язаних молекул води.

Дослідження твердих зразків неодимвмісних етилендііміносукцинатів цинку та його гомоядерного аналогу при збудженні у смугу комплексів ($\lambda_{зб}$ = 360—365 нм, рис. 4, вставка) дало змогу виявити 4*f*-люмінесценцію іонів неодиму у ближній ІЧ-області спектру. При цьому спостерігаються всі три смуги власної люмінесценції комплексонатів Nd(III) (рис. 4), які відповідають переходам зі збудженого рівня $^4F_{3/2}$ на мультиплети основного рівня ^4I_j: $^4I_{9/2}$ ($\lambda_{макс}$ = = 875—902 нм), $^4I_{11/2}$ ($\lambda_{макс}$ = 1062—1065 нм) та $^4I_{13/2}$ ($\lambda_{макс}$ = 1330—1335 нм).

Як видно з рис. 4, найбільша інтегральна інтенсивність 4*f*-люмінесценції комплексів неодиму характерна, як і очікувалося, для так званого "лазерного" переходу $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, якому відповідає смуга з максимумом при 1060—1065 нм. Структура спектрів 4*f*-люмінесценції у досліджуваних сполуках іонів неодиму ідентична, проте слід відзначити невеликий – до 25—30 $см^{-1}$ гіпсохромний зсув для всіх смуг монометального комплексу у порівнянні з гетероядерним. При розрахунках ефективності квантових виходів власної люмінесценції іонів Nd(III) були враховані також переходи $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, інтенсивність якого становить зазвичай 20—40 % від інтенсивності попереднього, та $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, не зважаючи на його ще більш низький сигнал. Проте величини, які було отримано для твердих зразків гетеро- та монометальних сполук, виявилися невисокими: $\varphi_{4f} = 0.06 \cdot 10^{-3}$ та $0.11 \cdot 10^{-3}$ відповідно.

При реєстрації спектрів зразків гетеро- і моноядерних комплексів у розчинах при кімнатній температурі 4*f*-люмінесценції іонів неодиму виявлено не було. Однак за результатами дослідження спектрів люмінесценції неодимвмісних сполук при 77 К встановлено наявність сигналів, подібних до твердих зразків (рис. 5). Оскільки спектри зразків у твердому стані схожі зі спектрами поглинання комплексів у розчині, це свідчить про збереження їх будови. Незначні зміни в спектрах поглинання обумовлені, ймовірно, впливом молекул розчинника. У спектрах сполук при охолодженні спостерігається люмінесценція зі збудженого $^4F_{3/2}$-рівня, але смуги, що

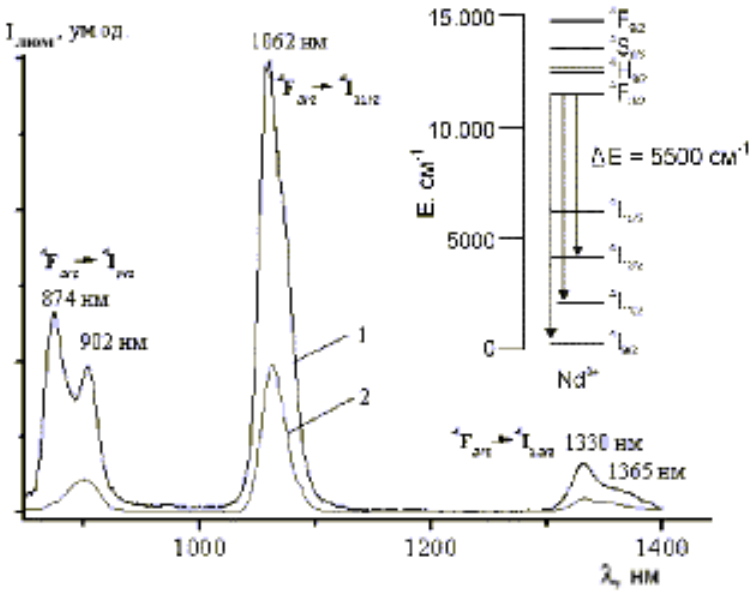


Рис. 5. Спектри люмінесценції розчинів моно- (*1*) та гетероядерного (*2*) комплексів неодиму з H_4EDDS ($\lambda_{зб}$ = 365 нм, 77 К, $C_{Ln} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, H_2O). Вставка: схема енергетичних рівнів іона неодиму (III).

відповідають переходу $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, менш інтенсивні ($\lambda_{макс}$ = 1060 та 1062 нм, для моно- та гетерометалічного комплексу відповідно). На відміну від попередніх зразків, у моноядерному комплексі перехід $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ розщеплений на дві практично однаково інтенсивні компоненти з максимумами при 874 та 902 нм. Перехід $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ менш інтенсивний, однак також з більш вираженим розщепленням на дві компоненти, одна з яких проявляється в більш довгохвильовій області ($\lambda_{макс}$ = 1365 нм). У гетероядерному комплексі таких змін не спостерігається, що вказує на те, що іон цинку утворює зв'язки з донорними атомами ліганду. Подібний набір розщеплень відповідних смуг є, ймовірно, наслідком викривлення симетрії координаційного поліедру іона Nd(III) в монометальних сполуках. При цьому координаційний вузол *f*-металу не змінюється (якщо взяти до уваги відсутність суттєвих зсувів основних переходів). Інтегральна інтенсивність зразків при 77 К дещо зменшується у порівнянні з твердим станом, однак тенденція зменшення сигналу в гетерометальній системі зберігається.

Пояснити отримані дані можна двома причинами. Одна з них полягає у тому, що випромінювальні переходи іонів неодиму достатньо сильно зазнають впливу високочастотних коливань молекул розчинника, зокрема молекул води (ν(O–H) = 3200—3600 см$^{-1}$), оскільки величина енергетичного зазору (ΔE) між основним і збудженим рівнем ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) становить 5500 см$^{-1}$ (рис. 5, вставка). Це пояснює відсутність сигналу в розчинах відповідних сполук, у тому числі і монокомплексів Nd(III). Також можна припустити, що прояв 4*f*-люмінесценції в гетерометалічних комплексах у твердому вигляді, що виключає коливання молекул води, забезпечується за рахунок перекривання спектрів люмінесценції цинквмісного фрагменту зі смугами поглинання іонів Nd(III), тобто з переходами $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$ (354 нм) та $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ (432 нм).

ВИСНОВКИ. Синтезовані та досліджені гетерометалічні комплекси неодиму (III) та цинку (II) з етилендіамінді-янтарною кислотою. Показано, що монометальний комплекс цинку, який має меншу стійкість, ніж відповідний комплекс неодиму, виступає як "будівельний блок" для одержання гетеробіядерної сполуки шляхом екзокоординації додаткових іонів металів. Гетероядерні комплекси на кілька порядків стійкіше моноядерних за рахунок утворення додаткових зв'язків або металоциклів з донорними атомами ліганду. H_4EDDS реалізує максимальну дентатність при утворенні зв'язків з іоном Nd^{3+}, а координаційна сфера іона Zn^{2+} формується містковими β-карбоксильними групами ліганду та внутрішньосферними молекулами води. На основі співставлення спектрофотометричних і люмінесцентних характеристик моноядерного та гетероядерного комплексів неодиму показано, що в ГМК координаційний вузол *f*-металу не змінюється, але зменшується інтенсивність та квантовий вихід люмінесценції.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы новые гетерометаллические комплексы неодима и цинка с этилендиаминдиянтарной кислотой. Показано, что синтез *f-d*-гетероядерных комплексов целесообразно проводить на основе *d*-метального блока. Установлены области существования различных форм комплексов в зависи-

мости от pH растворов, оценена их устойчивость. Найдеано, что в ГМК ион Nd^{3+} связан с двумя α- и одной β-карбоксильными группами и атомом азота NH-группы лиганда, а координационная сфера иона Zn^{2+} сформирована атомами кислорода β-карбоксильной группы молекулы edds, выполняющей мостиковую функцию, и молекулами воды.

SUMMARY. Novel heterometallic complexes of neodymium and zinc with ethylenediaminedisuccinate acid were synthesized. The appropriateness of *f-d*-heteronuclear complexes' synthesis on the basis of *d*-metal block was shown. The regions of existence of different forms of complexes depending on pH of the solution were established and the stability of complexes was estimated. It was shown that in heterometallic complexes Nd^{3+} ion is bonded with two α- and one β-carboxyl groups and nitrogen atom of NH-group of ligand while the coordination sphere of Zn^{2+} ion is formed by oxygen atoms of β-carboxyl group of edds molecule acting as a bridging group and water molecules. By comparison of spectrophotometric and luminescence properties of neodymium mononuclear and heteronuclear complexes it was shown that in heterometallic complex coordination polyhedron doesn't change but the luminescence intensity and its quantum efficiency decrease.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Пилипенко А.Г.* Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в аналитической химии. -М.: Химия, 1983.
2. *Lehn J.M.* Supramolecular Chemistry. -Weinheim: VCH, 1995.
3. *Ковалева И.Б., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И. и др.* // Журн. неорган. химии. -1990. -**3**5, № 6. -С. 1503—1508.
4. *Корнев В.И. Валяева В.А., Векшин В.В.* // Координац. химия. -1990. -**16**, № 11. -С. 1521—1525.
5. *Фридман А.Я., Ершова С.Д., Дятлова Н.М.* // Журн. неорган. химии. -1979. -**24**, № 7. -С. 1909—1913.
6. *Filippova G., Ciornea V., Shova S. et al.* // Poster Abstr. Ukrainian-Polish-Moldavian Symposium Supramolecular Chemistry. -Kyiv (Ukraine). -2003. -P. 121.
7. *Засурская Л.А., Рыбаков В.Б., Позняк А.Л., Полынова Т.Н.* // Координац. химия. -2000. -**26**, № 7. -С. 526—533.
8. *Полякова И.Н., Сергиенко В.С., Позняк А.Л., Стополянская Л.В.* // Журн. неорган. химии. -1999. -**44**, № 9. -С. 1454—1458.
9. *Mishra G.K., Singh K.P., Krishna V.* // J. Indian Chem. Soc. -2002. -**79**, № 9. -P. 753—754.
10. *Bucci R., Magri A.D., Magri A.L., Napoli A.* // Polyhedron. -2000. -**19**, № 24–25. -P. 2421—2425.
11. *Безрукавникова И.М., Полынова Т.Н., Порай-Кошиц М.А. и др.* // Кординац. химия. -1991. -**17**, № 6. -С. 770—776.
12. *Soldanova J., Pavelcik F., Majer J.* // Acta Crystallogr., Sect.B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. -1981. -**3**, № 7. -P. 921—925.
13. *Zasurskaya L.A., Polynova T.N., Pis'menskaya E.B., Poznyak A.L.* // Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.). -1997. -**42**, № 1. -P. 107—111.
14. *Kanamori K., No K.I., Maeda H. et al.* // Inorg. Chem. -1994. -**33**. -P. 5547—5551.
15. *Полякова И.Н., Позняк А.Л., Сергиенко В.С.* // Кристаллография. -2006. -**53**, № 6. -С. 1065—1071.
16. *Полякова И.Я., Фридман А.Я., Темкина В.Я.* // Координац. химия. -1985. -**11**, № 4. -С. 467—471.
17. *Ковалева И.Б., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И. и др.* // Журн. неорган. химии. -1990. -**35**, № 6. -С. 1503—1508.
18. *Корнев В.И., Валяева В.А., Векшин В.В.* // Координац. химия. -1990. -**16**, № 11. -С. 1521—1525.
19. *Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Макотрик Т.А., Мазуренко Е.А.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 3. -С. 28—31.
20. *Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Груша В.В.* // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 9. -С. 7—9.
21. *Порай-Кошиц М.А., Полынова Т.Н., Пожидаев А.И.* // Журн. структур. химии. -1974. -**15**, № 5. -С. 1117—1126.
22. *Пожидаев А.И., Неронова Н.Н., Полынова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* // Там же. -1972. -**13**, № 3. -С. 738—743.
23. *Дроботенко В.В. Балабанов С.С., Сторожева Т.И.* // Вестн. Нижегород. ун-та. -2007. -№ 6. -С. 72—76.
24. *Смола С.С., Витульская В.К., Русакова Н.В., Коровин Ю.В.* // Вестн. Одесск. ун-та. -2009. -**14**, № 3. -С. 11—21.
25. *Смола С.С., Русакова Н.В., Марцинко Е.Э. и др.* // Укр..хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 34—39.
26. *Петрик В.И.* Антистоксовые соединения и материалы на их основе. -Иркутск: Областная типография № 1, 2012.
27. *Жердева В.В. Савицкий А.П.* // Успехи биолог. химии. -2012. -**52**. -С. 315—362.
28. *Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А., Роговцов А.А.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2001. -№ 4. -С. 28—31.
29. *Yatsimirskii K.B., Davidenko N.K.* // Coord. Chem. Rev. -1979. -**27**, № 3. -P. 223—273.
30. *Холин Ю.В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
31. *Neal J.A., Rose N.J.* // Inorg. Chem. -1973. -**12**, № 6. -P. 1226—1232.
32. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.

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

Надійшла 14.01.2014

УДК 546.650 + 547.792

А.Н.Гусев, В.Ф.Шульгин

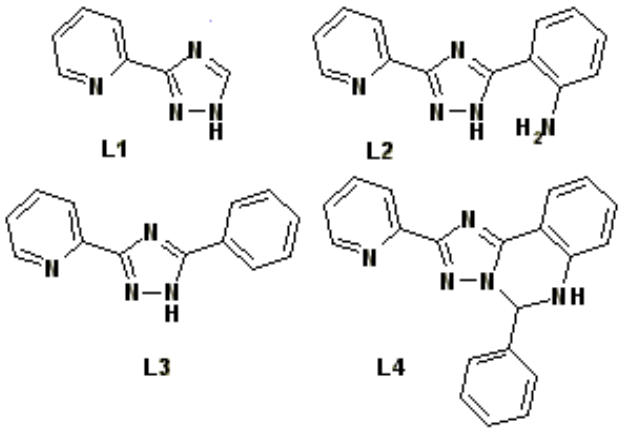
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ (III) С 3-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Синтезирована и исследована серия гетеролигандных координационных соединений европия (III) с ацетилацетонат-анионами или дибензоилметанат-анионами как основного лиганда и с 3-(пиридин-2-ил)-1Н-1,2,4-триазолами в качестве дополнительного. Твердые образцы исследуемых комплексов проявляют интенсивную фотолюминесценцию с высоким квантовым выходом. Рассмотрены факторы, определяющие интенсивность фотолюминесценции.

ВВЕДЕНИЕ. Комплексы лантанидов с органическими лигандами широко применяются при создании новых дисплеев, люминесцентных сенсоров и оптических усилителей [1—4]. Поскольку ионы 4*f*-металлов имеют низкий коэффициент экстинкции, органические лиганды выполняют роль фотоантенны, которая поглощает энергию возбуждения и передает ее на излучающий уровень катиона металла. В литературе описано несколько параметров, варьирование которых позволяет конструировать люминофоры с высокой светимостью [5—7]. Наиболее важными из них являются оптимальное соотношение энергии триплетного уровня лиганда и Ln^{3+}, обеспечивающее эффективный перенос энергии от лиганда к металлу, а также координационная насыщенность центрального атома, препятствующая внедрению в координационную сферу молекул воды или низкомолекулярного спирта (ОН-осцилляторов) [8, 9].

В последнее время все большее внимание исследователей привлекает возможность усиления интенсивности излучения комплекса за счет понижения локальной симметрии окружения центрального атома, что приводит к частичному снятию запрета на *f–f*-переходы. Такой результат достигается за счет использования асимметричных ионогенных лигандов, в первую очередь β-дикетонов [10].

Недавно нами были описаны координационные соединения лантанидов с дибензоилметанат-анионами и пиридилтриазолами в качестве дополнительных лигандов, которые показывают эффективную фотолюминесценцию, как в растворах, так и в твердом состоянии [11]. В настоящей работе рассмотрены факторы, определяющие интенсивность фотолюминесценции аддуктов бензоилметаната европия (III) с пиридилтриазолами и аналогичных комплексов на основе ацетилацетона.



Используемые 3-пиридин-2-ил-1Н-1,2,4-триазолы получены взаимодействием нитрила пиколиновой кислоты с гидразидами соответствующих кислот. Дигидраты ацетилацетоната и дибензоилметаната европия (III) получали по литературным методикам [12], аддукты дибензоилметаната европия (III) с L1-L4 — ранее описанным методом [11].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез аддуктов на основе ацетилацетоната европия (III) осуществлен по следующей методике. К раствору 1 ммоль ацетилацетоната европия (III) в 10 мл метанола добавили 1.05 ммоль соответствующего пиридилтриазола в 10 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. Полученные растворы отфильтровали и оставили для кристаллизации. Образовавшиеся через

© А.Н.Гусев, В.Ф.Шульгин, 2014

24—48 ч бесцветные кристаллы отфильтровали, промыли холодным метанолом и высушили на воздухе. Выход продуктов составил 44—74 % от теоретического.

$Eu(acac)_3L1{\cdot}2MeOH$ (1). Найдено, %: C 43.15, H 5.1, N 8.74. $C_{24}H_{35}EuN_4O_8$. Вычислено, %: C 43.71, H 5.34, N 8.49. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, $см^{-1}$): 3050, 1604, 1570, 1514, 1482, 1394, 1264, 1066, 990, 798, 752, 724.

$Eu(acac)_3L2{\cdot}MeOH$ (2). Найдено, %: C 47.98, H 5.19, N 9.57. $C_{29}H_{37}EuN_5O_7$. Вычислено, %: C 48.40, H 5.18, N 9.73. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, $см^{-1}$): 3074, 1598, 1576, 1518, 1485, 1396, 1268, 1060, 996, 758, 715.

$Eu(acac)_3L3$ (3). Найдено, %: C 49.73, H 4.55, N 8.41. $C_{29}H_{37}EuN_5O_7$. Вычислено, %: C 50.00, H 4.79, N 8.33. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, $см^{-1}$): 3070, 1598, 1566, 1518, 1476, 1396, 1262, 1061, 990, 744, 729.

$Eu(acac)_3L4$ (4). Найдено, %: C 54.07, H 4.79, N 9.38. $C_{35}H_{36}EuN_5O_6$. Вычислено, %: C 54.26, H 4.68, N 9.04. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, $см^{-1}$): 3074, 1596, 1518, 1454, 1398, 1260, 1016, 920, 754.

$Eu(dbm)_3L1$ (5). Найдено, %: C 64.05; H 4.23, N 5.71. $C_{52}H_{39}EuO_6N_4$. Вычислено, %: C 64.53, H 4.03, N 5.79. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, $см^{-1}$): 3053, 1596, 1550, 1520, 1474, 1460, 1412, 1311, 1226, 1083, 721, 630, 514.

$Eu(dbm)_3L2{\cdot}MeOH$ (6).Найдено, %: C 64.48, H 4.58, N 6.44. $C_{59}H_{48}EuO_7N_5$. Вычислено, %: C 64.95, H 4.43, N 6.42. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, $см^{-1}$): 3056, 1596, 1550, 1519, 1478, 1464, 140, 1312, 1278, 1062, 717, 628, 519.

$Eu(dbm)_3L3$ (7). Найдено, %: C 66.51, H 4.26, N 5.04. $C_{58}H_{43}EuO_6N_4$. Вычислено, %: C 66.73, H 4.12, N 5.37. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, $см^{-1}$): 3058, 1596, 1550, 1518, 1478, 1456, 1406, 1308, 1286, 1068, 750, 724, 608, 512.

$Eu(dbm)_3L4$ (8). Найдено, %: C 67.95, H 4.13, N 6.14. $C_{65}H_{48}EuO_6N_5$. Вычислено, %: C 68.06, H 4.19, N 6.11. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, $см^{-1}$): 3068, 1615, 1595, 1549, 1519, 1478, 1458, 1410, 1387, 1308, 1285, 1069, 753, 721, 608, 516, 504.

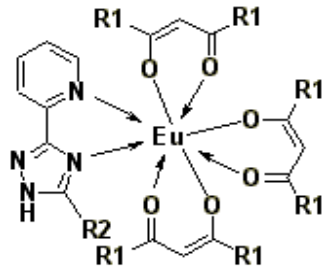
Содержание углерода, водорода и азота определяли на анализаторе Perkin-Elmer 240. ИК-спектры записывали в диапазоне 4000—400 $см^{-1}$ на спектрофотометре Nicollet Nexus 470, использовали стандартную методику прессования образца с бромидом калия. Термогравиметрические исследования проводили на *Q*-дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей в статической воздушной атмосфере. Скорость нагревания 10 °С/мин, навеска вещества — 0.100 г, держатель образца — керамический тигель без крышки, эталон — прокаленный оксид алюминия. Спектры люминесценции и возбуждения регистрировали на приборе Fluorolog-FL 3-22 (HORIBA Jobin-Yvon Inc., Франция) с ксеноновой лампой (450 Вт). Абсолютный квантовый выход измеряли с помощью модифицированной интеграционной сферы. Время жизни определяли с помощью устройства Horiba Fluorocube, используя LED источник возбуждения с $\lambda = 365$ нм.

Взаимодействие $Eu(acac)_3{\cdot}2H_2O$ и $Eu(dbm)_3{\cdot}2H_2O$ с L1–L4 в спиртовом растворе приводит к образованию гетеролигандных комплексов, содержащих одну молекулу координированного пиридилтриазола. Полученные соединения являются бесцветными кристаллическими соединениями, не растворимыми в воде и хорошо растворимыми в горячем метаноле.

Один из показателей качества фотолюминесцентных комплексов лантанидов — это их термическая устойчивость. Данное свойство является ключевым при использовании таких соединений в качестве эмиттеров в электролюминесцентных устройствах, поскольку для их создания чаще всего используется метод вакуумного напыления. По данным термогравиметрического анализа комплексы 1, 2 и 6 содержат в своем составе 1—2 молекулы метанола. Удаление последних происходит в интервале температур 50—80 °С и только для комплекса 1 сопровождается небольшим эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 80 °С. Низкая температура десольватации свидетельствует о внешнесферном положении молекул метанола. Комплексы 3–5 и 7–8, а также десольватированные образцы 1, 2 и 6 устойчивы до температуры 210—390 °С. Переход от ацетилацетонатных комплексов к дибензоилметанатным приводит к увеличению термической устойчивости соединений. Для комплексов 1, 5–7 в области температурной стабильности наблюдается эндоэффект с минимумом на кривой ДТА при 220, 200, 240, 235 °С соответственно, не сопровождающийся изменением массы, который соответствует плавлению образца. Дальнейшее увеличение температуры приводит к термоокислительной деструкции органического лиганда, переходящей в выгорание

органической части молекулы.

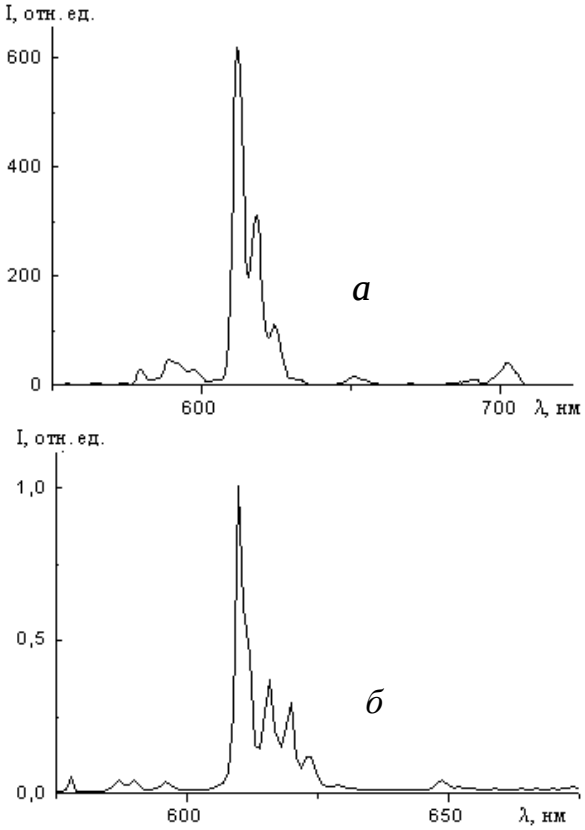
В ИК-спектрах комплексов 1–4 наблюдается серия полос при 1604—1598 $см^{-1}$, отвечающая колебаниям карбонильной группы ацетилацетонат-аниона. Аналогичные полосы в спектрах соединений 5–8 наблюдаются в интервале 1592—1596 $см^{-1}$. Очевидно, что коротковолновое смещение полосы колебаний связи C=O, по сравнению со свободными дикетонами, указывает на их координацию в депротонированной енольной форме. Полосы валентных колебаний триазольного кольца (1518—1534 $см^{-1}$) смещены в коротковолновую область по сравнению со свободными триазолами, что указывает на их координацию через атом азота в четвертом положении.



Следует отметить, что данный способ координации исследуемых лигандов был описан ранее при рентгеноструктурном исследовании комплекса 8 [10].

Спектры диффузного отражения соединений 1–4 содержат широкую полосу с двумя максимумами поглощения при 278—289 и 318—324 нм, отвечающими электронным переходам в ацетилацетонат-анионах и пиридилтриазолах. Максимум полосы электронных переходов *dbm*-анионов соединений 5–8 находится в диапазоне 351—356 нм.

При возбуждении образцов соединений 1–4 излучением с $\lambda = 330$ нм и образцов 5–8 излучением с $\lambda = 365$ нм исследуемые комплексы проявляют интенсивную фотолюминесценцию. В спектрах твердых образцов наблюдаются полосы, отвечающие электронным переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 0—4) иона европия (III) (рисунок). Наиболее интенсивной является полоса сверхчувствительного перехода (СЧП) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ с максимумом 612—615 нм, на долю которой приходится более 80 % интегральной интенсивности. Отличительной чертой полос люминесценции является значительное штарковское расщепление, причем число компонентов в ряде случаев достигает предельной величины $2J+1$. Наличие только одного сигнала, отвечающего переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, свидетельствует об отсутствии ионов европия с разным окружением [13]. Полоса молекулярной флуоресценции лигандов в спектрах отсутствует, что свидетельствует об эффективном переносе энергии возбуждения. Время жизни исследуемых комплексов (табл. 1) хорошо аппроксимируется моноэкспоненциальной кривой и лежит в интервале 466—1015 мкс. Полученные значения типичны для дикетонатных комплексов европия и согласуются с отсутствием OH-осцилляторов во внутренней координационной сфере [13]. Наибольшее значение квантового выхода люминесценции было получено для соединений 4 и 8 с L4 в качестве дополнительного лиганда (табл. 1).



Спектры фотолюминесценции твердых образцов комплексов 4 (*а*) и 8 (*б*).

Известно, что введение хелатирующих азотсодержащих оснований Льюиса (1,10-фенантролин и его аналоги) в трисдикетонатные комплексы лантанидов является эффективным способом

Т а б л и ц а 1

Параметры спектров люминесценции исследуемых комплексов

Соединение	Q, %	τ	τ_R	Q_{Eu}, %	$\eta_{сенс}$, %	$\Omega_2 \cdot 10^{20}$	$\Omega_4 \cdot 10^{20}$
		мкс					
$Eu(acac)_3L1$	3.1	504	1049	48.1	6.5	25.375	1.334
$Eu(acac)_3L2$	0.8	466	3018	15.5	5.2	7.9154	0.384
$Eu(acac)_3L3$	4.5	675	1115	60.6	7.5	24.179	1.408
$Eu(acac)_3L4$	44	722	758	95.4	46.2	38.269	2.819
$Eu(dbm)_3L1$	4.3	636	1173	54.3	8.0	23.566	1.135
$Eu(dbm)_3L2$	1.3	453	2091	21.7	6.0	11.588	0.522
$Eu(dbm)_3L3$	6.9	744	1078	69.1	10.0	26.592	1.361
$Eu(dbm)_3L4$	54	1015	1027	99.0	54.6	30.239	1.695

Т а б л и ц а 2

Значения энергий триплетных уровней E_t исследуемых триазолов, а также эффективные заряды на донорных атомах азота

Соединение	E_t, $см^{-1}$	$Z_{эф}$	
		N_{Py}	N4
L1	26800	–0.189	–0.175
L2	30400	–0.188	–0.187
L3	30000	–0.189	–0.174
L4	24900	–0.134	–0.235

увеличения интенсивности ионной люминесценции [1, 5]. Использование пиридилтриазолов, являющихся структурными аналогами Phen, в качестве дополнительных лигандов дает в случае с L1 и L3 сопоставимые, а для L4 — превосходящие показатели эффективности фотолюминесценции. И только координация L2 приводит к неудовлетворительным результатам. Очевидно, что объяснить возрастание интенсивности фотолюминесценции исследуемых соединений только вытеснением молекул воды из внутренней сферы нельзя. Согласно литературным данным, гетеролигандное комплексообразование оптимизирует перенос энергии возбуждения от лигандов к иону лантанида [6, 15]. Эффективность внутримолекулярного переноса энергии определяется, главным образом, величиной энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем иона лантанида (III). Теоретически такие процессы переноса энергии описываются в рамках ферстеровского дипольдипольного механизма, вследствие преимущественно ионного характера связи и экранирования 4*f*-орбиталей [16]. Согласно эмпирическому правилу Латва, для осуществления эффективного переноса энергии в комплексах европия (III) разница между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида должна лежать в интервале от 2500 до 3500 $см^{-1}$ [9]. Однако следует отметить, что в последнее время заметно увеличилось число комплексов европия, не подчиняющихся данному правилу.

Энергия триплетных уровней пиридилтриазолов L1–L4, измеренная по спектрам фосфоресценции гадолиниевых комплексов, лежит в диапазоне 24900—30400 $см^{-1}$ (табл. 2), что намного выше оптимального значения. Для количественной оценки эффективности переноса энергии можно воспользоваться формулой, согласно которой общий квантовый выход люминесценции Q определяется выражением:

$$Q = \eta_{сенс} Q_{Eu},$$

где Q_{Eu} — собственный квантовый выход люминесценции катиона лантанида; $\eta_{сенс}$ — параметр, характеризующий эффективность переноса энергии возбуждения [17]. Собственный квантовый выход для иона европия может быть рассчитан по формуле:

$$Q_{Eu} = \tau / \tau_R,$$

где τ — время жизни люминесценции: τ_R — время излучения.

Последний параметр оценивают, используя уравнение:

$$\frac{1}{\tau_R} = 14.65 n^3 \cdot \frac{I(\sum F_J)}{I(F_1)},$$

где n — коэффициент преломления; $I(F_J)$ — интегральная интенсивность перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$.

Рассчитанные значения τ_R, $\eta_{сенс}$, Q_{Eu} представлены в табл. 1. Как видно из данных таблицы, эффективность переноса энергии невелика и имеет максимальное значение для комплексов с L4, что согласуется с наименьшим значением энергии триплетного уровня. Полученные данные показывают, что общая эффективность фотолюминесценции зависит в основном не от эффективности переноса энергии, а от собственного кван-

тового выхода люминесценции иона европия. Как известно, данный параметр во многом определяется скоростью дезактивации возбужденного состояния, то есть вероятностью *f–f*-перехода. Наибольшие значения Q_{Eu} получены для комплексов 4 и 8. Для описания вероятности электронных переходов, как для спектров поглощения, так и для спектров люминесценции используется теория Джадда–Офельта [18]. Согласно последней для описания вынужденных дипольных переходов используются три феноменологических параметра Ω_λ, с помощью которых можно выразить вероятность спонтанного перехода с возбужденного уровня на основной. Известно, что данные параметры чувствительны к локальной симметрии ближайшего окружения иона лантанида, увеличиваясь с ее понижением [19]. Параметры Джадда были рассчитаны из спектров люминесценции по методикам, описанным в работе [20], и представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, параметр Ω_2, характеризующий вероятность СЧП $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, имеет довольно высокие значения и динамика его изменения коррелирует с Q_{Eu}, что указывает на роль низкой симметрии координационного полиэдра в увеличении вероятности электронного перехода между энергетическими уровнями 4*f*-оболочки иона европия.

Очевидно, что низкая локальная симметрия определяется как структурными особенностями координационных соединений 1–8, так и электронным строением лигандов. Ранее методом РСтА комплекса 8 было установлено, что длины связей иона европия с донорными атомами лигандов варьируются в широких пределах, что позволяет отнести координационный полиэдр к точечной группе C_1 [11]. Косвенным подтверждением низкой симметрии служит также значительное штарковское расщепление, которое наблюдается в спектрах люминесценции всех комплексов (наиболее ярко для комплекса 8).

Одной из движущих сил, определяющих асимметрию координационного полиэдра, может служить разница эффективных зарядов донорных атомов лигандов. Ранее [10] было показано, что при увеличении разницы эффективных зарядов на атомах кислорода дикетонат-анионов происходит увеличение квантового выхода люминесценции комплексов лантанидов. Можно ожидать, что различие природы заместителей в лигандах L1–L4 должно сказываться на эффективных зарядах атомов азота. Последние рассчитаны полуэмпирическим методом PM3, параметризованным для расчета таких свойств. Полученные значения представлены в табл. 2. Обращает на себя внимание, что максимальная разница $Z_{эф}$ наблюдается для L4, в то время как для L2 она имеет минимальное значение, что согласуется с наименьшим квантовым выходом люминесценции для соответствующих комплексов.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что гетеролигандное комплексообразование иона европия (III) с дикетонат-анионами в качестве основного лиганда и пиридилтриазолами в качестве дополнительного, является эффективным синтетическим приемом при создании высокоэффективных люминофоров. Основным фактором, повышающим эффективность излучения, является понижение симметрии координационного полиэдра центрального атома.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано і досліджено серію гетеролігандних координаційних сполук європію(III) з ацетилацетонат-аніонами або дибензоілметанат-аніонами як основного ліганду і 3-(пірідин-2-іл)-1H-1,2,4-тріазолами в якості додаткового. Тверді зразки комплексів виявляють інтенсивну фотолюмінесценцію з великим квантовим виходом. Розглянуто фактори, що визначають інтенсивність фотолюмінесценції.

SUMMARY. The new heteroleptic Eu(III) coordination compounds with acetylacetonate-anions or dibenzoilmethanate-anion as main ligands and 3-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazoles as a secondary ones were synthesized and investigated. Title complexes demonstrate strong luminescence with high quantum yield. The factors determining luminescence effectiveness are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н.* // Успехи химии. -2005. -**74**, № 12. -С. 1193—1215.
2. *Artizzu F., Mercuri M.L., Serpe A. et al.* // Coord. Chem. Rev. -2011. -**255**, № 21. -22. -P. 2514—2529.
3. *Jiang S.D., Wang B.W., Su G. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. -2010. -**49**, № 41. -P. 7448—7451.
4. *Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G.* // Chem. Soc. Rev. -2010. -**39**, № 1. -P. 189—227.
5. *De Sa G.F., Malta O.L., De Mello Donega C. et al.* // Coord. Chem. Rev. -2000. -**196**, № 1. -P. 165—195.
6. *Кузьмина Н.П., Елисеева С.В.* // Журн. неорган. химии. -2006. -**51**, № 1. -С. 80—95.

7. *Ma Y., Wang Y.* // Coord. Chem. Rev. -2010. -**254**, № 9–10. -P. 972—990.
8. *Bunzli J.-C.G., Chauvina A.S., Kimb H.K. et al.* // Ibid. -2010. -**254**, № 21–22. -P. 2623—2633.
9. *Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M. et al.* // J. Luminescence. -1997. -**75**, № 2. -P. 149—169.
10. *Мешкова С.Б.* Дисс. ... докт. хим. наук. -Одесса, 2001.
11. *Gusev A.N., Shul'gin V.F., Meshkova S.B. et al.* // Inorg. Chim. Acta. -2012. -**387**, № 1. -P. 321—326.
12. *Wang Q.M., Yan B.* // J. Mater. Chem. -2004. -**14**, № 15. -P. 2450—2454.
13. *Binnemans K.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. -2005. -**35**, № 1. -P. 107—242.
14. *Yan B., Zhang H., Wang S., Ni J.* // J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry. -1998. -**116**, № 3. -P. 209—214.
15. *D'Aleo A., Pointillart F., Ouahabb L. et al.* // Coord. Chem. Rev. -2012. -**256**, № 15–16. -P. 1604—1620.
16. *Forster T.* // Discuss. Faraday Soc. -1959. -**27**, № 1. -P. 7—14.
17. *Werts M.H.V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W.* // Phys. Chem. Chem. Phys. -2002. -**4**, № 9. -P. 1542—1555.
18. *Peacock R.D.* // Struct. Bond. -1975. -**22**, № 1. -P. 83—122.
19. *Mason S.F., Peacock R.D., Stewart B.* // Mol. Phys. -1975. -**30**, № 6. -P. 1829—1842.
20. *Van Deun R., Binnemans K., Gorller-Walrandy C. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. -1998. -**10**, № 32. -P. 7231—7241.

Таврический национальный университет
им. В.И.Вернадского, Симферополь

Поступила 21.01.2014

УДК 669.71.871

Л.Ф.Козин, С.В.Волков, С.Г.Гончаренко, В.В.Пермяков, Б.И.Данильцев

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОЙ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИНКОМ

Методом высокотемпературной волюмометрии при высоких давлениях и температурах 200—325 °С изучена кинетика и механизм взаимодействия с водой алюминия и магния четверной системы Al–Mg–Zn–Bi. Рассчитаны кинетические параметры реакции (константы скорости, энергии активации и степени превращения) и предложен механизм коррозионного растворения активированных висмутом алюминия и магния в воде с выделением водорода со скоростью 2489—15486 л/(м^2·мин) в исследуемом интервале температур. С помощью растрового электронносканирующего микроскопа JSM-6490 LV (Япония) установлено, что при получении сплавов на основе алюминия и магния образуются шароподобные глобулы (2—12 мкм), а также наноразмерная объемная структура сплавов Al–Mg–Zn–Bi, состоящая из 5—12 наночастиц интерметаллидов Mg_3Bi_2, Al_3Mg_2 и агрегатов алюминия, активированного висмутом. Элементный анализ свежих изломов образцов четырехкомпонентных Al–Mg–Zn–Bi-сплавов заданного состава показал, что в данных сплавах образованные сферические глобулы обогащены висмутом и магнием, распределение цинка равномерное.

ВВЕДЕНИЕ. Удобные энергоносители, такие как нефть и природный газ, способствовали в XX веке стремительному развитию промышленности в мире, что привело к огромному скачку производительных сил в базовых отраслях, потребляющих все возрастающее количество энергоресурсов. Добыча нефти и газа (запасы которых конечны) достигла чрезвычайно больших масштабов, что обусловило появление нефтяных кризисов, сопровождающихся ростом цен на нефть и нефтепродукты, а также загрязнение окружающей среды оксидами углерода, серы, азота, тяжелых металлов при сжигании углеводородов. Решение данных проблем требует широкого использования возобновляемых источников энергии [1, 2], лучшим их которых является водород — по сути единственный экологически чистый энергоноситель. То есть необходим переход к водородной энергетике (ВЭ) [3—6].

Однако в настоящее время развитие водородной энергетики осложняется условиями хранения и транспортировки водорода, поскольку используемые в промышленности методы получения водорода (конверсия природного газа и паровая конверсия природного угля) не обеспечивают компактное хранение и порционную транспортировку водорода к тому или иному потребителю [4, 5, 7]. Не лишены и экологических проблем известные способы получения водорода, поскольку ориентированы на использование в качестве исходного сырья природного газа.

Получение водорода традиционным электролизом — весьма затратный и малопродуктивный метод, так как базируется на старых электрохимических технологиях, электродных материалах и электролизерах. Новая технология производства водорода требует разработки методов понижения перенапряжения выделения водорода и кислорода на электродных материалах, разработки новых видов высокопроизводительных электролизеров для электролиза воды с использованием новых материалов и мембран, а также перехода от модельных к высокоэффективным и высокопроизводительным электролизерам, как для низкотемпературного, так и высокотемпературного электролиза воды и пара [8, 9].

В последнее время разрабатываются методы получения водорода с использованием энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ). К ним относятся многократно восстанавливаемые вещества, которые аккумулируют в себе энергию естественным путем (горючие ископаемые, природные и искусственные окислы), многократно заряжаемые гидриды металлов (LiH, NaH, MgH_2, CaH_2, ScH_2, TiH_2, LaH_2, AlH_3, $LiBH_4$, $NaBH_4$, $LiAlH_4$, $NaA1H_4$, B_2H_6, B_6H_{8-n} и др.) и восстанавлива-

© Л.Ф.Козин, С.В.Волков, С.Г.Гончаренко, В.В.Пермяков, Б.И.Данильцев , 2014

емые бориды, карбиды, силициды, нитриды и другие высокоэнергетические соединения, вторичные энергоносители, включая водород, вещества в атомарном и возбужденном состояниях, а также высокотеплоемкие вещества и соединения в твердой, жидкой и газообразной фазах, отдающие аккумулированную в них энергию при химических взаимодействиях. ЭАВ, выделяющие аккумулированную энергию без химического взаимодействия, включают соединения в метастабильном и атомарном состояниях, а также высокотеплоемкие смеси и сплавы. В работах [10, 11] $NaBH_4$ упоминался как наиболее перспективный материал для получения водорода. Однако использование боргидрида натрия сопряжено с рядом серьезных недостатков, а именно, со сложностью синтеза боргидрида натрия; неустойчивостью его во времени, сопровождающейся повышением pH раствора и потерей активности при хранении в твердом состоянии в результате контакта с влагой воздуха; с применением дорогих катализаторов, а также с тем, что скорость его коррозии сильно зависит от начальной концентрации $NaBH_4$, степени дисперсности катализатора и др. [12—15].

В последнее время большое внимание уделяется получению водорода из воды с использованием ЭАВ на основе активированного алюминиевого порошка или сплавов алюминия [16—22]. В ряде статей [16—18] подчеркивается растущая актуальность этого метода как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Алюминий, обладая высоким отрицательным потенциалом ($E^{o}_{Al^{3+}/Al^{o}} = -1.66$ В), должен иметь высокую реакционную способность к воде с выделением водорода. Однако металлический алюминий ее не проявляет из-за образования на его поверхности за отрезок времени, равный 10^{-5} с, прочной оксидной пленки толщиной 10 Å [23]. Для реализации высокой реакционной способности алюминия в реакции выделения водорода из воды нами разработаны методы его активации путем введения добавок — металлов. Металлы-добавки по своему физико-химическому воздействию на реакционную способность алюминия к воде разделяют на два типа [4, 5]: химический (галлий, щелочные металлы, щелочно-земельные и редкоземельные металлы) и структурный (индий, таллий, олово, свинец, кадмий, цинк, висмут, ртуть, ферросилиций и др.). Исследования, проведенные нами [24—31], показали, что металлы-добавки структурного типа можно разделить на два класса: металлы-активаторы, формирующие с алюминием расслаивающие системы, и металлы-модификаторы, образующие эвтектические системы или ограниченные твердые растворы с алюминием.

Введение добавок металлов структурного типа приводит к формированию неоднородной поверхности и изменению микроструктуры активированного алюминия, что нарушает целостность защитной пленки. Скорость растворения сплавов алюминия в воде зависит также от температурного режима их получения, при высокой скорости охлаждения >500 град/с образуется более мелкокристаллическая структура, вплоть до наноразмерной, что способствует увеличению реакционной активности сплавов алюминия к воде [24—29, 32]. Растворение в воде с выделением водорода активированного алюминия, содержащего добавки металлов и закристаллизованного в неравновесных условиях, обусловлено интенсивно развивающейся в процессе взаимодействия с водой межкристаллитной коррозией объемно-неоднородных алюминий-висмутовых, алюминий-галлиевых, алюминий-галлий-индиевых и других сплавов, поверхностные границы элементарных ячеек которых обогащены металлами-активаторами. Такое распределение металлов-активаторов обусловлено величинами их коэффициентов распределения K_p по границам кластеров, что ведет к обогащению металлами-активаторами границ раздела кристаллов основного металла (алюминия) [24–29]. Различие в концентрации электроположительных металлов-активаторов в ячейках кристаллической структуры активированного электроотрицательного алюминия обусловливает электродвижущую силу коррозионного процесса. При этом роль анода в образующихся микрогальванических элементах выполняет алюминий, а роль катода — поверхность раздела зерен кристаллитов, обогащенных электроположительными металлами-активаторами [4, 5, 24—29].

Учитывая изложенное выше, можно утверждать, что ЭАВ на основе алюминия проявляют высокую реакционную способность к воде — выделяют газообразный водород в соответствии с реакциями:

$$2Al^* + 6H_2O \rightarrow 3H_2 + 2Al(OH)\,; \quad (1)$$

$$2Al^* + 4H2O \rightarrow 3H_2 + 2AlOOH\,; \quad (2)$$

$$2Al^* + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + A_{l2}O_3\,, \quad (3)$$

с высокой скоростью взаимодействуют с кислородом, особенно во влажном воздухе, образуя гидроксиды и оксиды, а также могут взаимодействовать с другими реагентами [4, 5, 24—29]. Энергоаккумулирующие вещества перспективны для применения в различных областях науки и техники, например, при получении металлизированного высококалорийного топлива [4, 5], производстве протекторов для защиты от коррозии металлоконструкций в морской воде [33—35], для удаления растворенного кислорода из жидких сталей [36], при изготовлении твердых электролитов на основе оксидов алюминия для высокотемпературных химических источников тока [30, 31] и прочее. Следует отметить, что продукты реакций (1)—(3) применяются в качестве сорбентов, используются для изготовления огнезащитных материалов, жаропрочной керамики и др.

Цель данной работы — исследование кинетики и механизма коррозионного растворения в воде с выделением водорода ЭАВ на основе бинарного сплава алюминия с более активным металлом — магнием, активированным более доступными, чем галлий или галлий–индий, металлом-активатором висмутом и металлом-модификатором цинком. Ранее [24—31] нами было показано, что висмут по отношению к алюминию является более эффективным металлом-активатором, чем галлий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Активированные висмутом и модифицированные цинком алюминий-магниевые сплавы получали в специальной установке, которая состоит из вертикальной тигельной печи, алундового тигля с двойными стенками, теплоизолированными между собой с помощью базальтовой ваты, лопастной алундовой мешалки, кварцевой крышки для алундового тигля со специальными отверстиями для подачи аргона и установки алундовой мешалки. Поскольку алюминий и висмут образуют несмешивающуюся бинарную систему Al—Bi вплоть до температуры 1050 °С, получение высокореакционных сплавов на основе алюминия и магния с металлом-активатором висмутом и металлом-модификатором цинком проводили следующим образом. В расплавленный в атмосфере аргона при температуре 700 °С алюминий вводили определенное точно заданное количество магния, цинка и висмута. После полного расплавления магния, цинка и висмута температуру четверного сплава Al–Mg–Zn–Bi повышали до 1100 °С при интенсивном перемешивании жидкого сплава лопастной мешалкой со скоростью вращения 300 об/мин. Компоненты четверного сплава сплавляли в течение 10 мин. Затем тигель со сплавом извлекали из тигельной печи и в течение 1—2 с выливали в охлажденную водой до 3—5 °С, кессонированную металлическую форму с медными цилиндрическими вставками (с целью быстрого теплоотвода при кристаллизации сплава) диаметром 0.9 см и длиной 3.5 см. Таким образом, для получения высокореакционных сплавов ЭАВ на основе активированных алюминия и магния использовали метод высокотемпературной плавки в атмосфере аргона с последующей закалкой сплава. Исходными компонентами для изготовления сплавов ЭАВ были металлы высокой чистоты — алюминий марки А-99.5, магний МГ-99.999 %, цинк ЦВЧ (99.997 % Zn) и висмут Ви-0000 (99.9999 % Bi). Методика снятия кинетических кривых выделения водорода, образующегося при взаимодействии во времени (p—τ-кривые) активированных алюминия и магния с водой в реакторе высокого давления, детально описана в работах [24—31].

Металлографические исследования микроструктуры свежего излома алюминий-магниевых сплавов, активированных висмутом и модифицированных цинком, проводили с помощью растрового электронно-сканирующего микроскопа JSM-6490 LV (Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Кинетические кривые коррозионного растворения алюминия и магния (Mg — 1.0–3.0 % мас.), активированных 1.0–3.0 % мас. висмута и модифицированных 1.0–3.0 % мас. цинка в воде с выделением водорода при температурах 200—325 °С приведены на рис. 1. Ранее нами было установлено [5, 24, 37—40], что растворение активированного алюминия, который содержит добавки металлов-активаторов и закристаллизованного в неравновесных условиях, обусловлено интенсивно развивающейся в воде межкристаллитной кор-

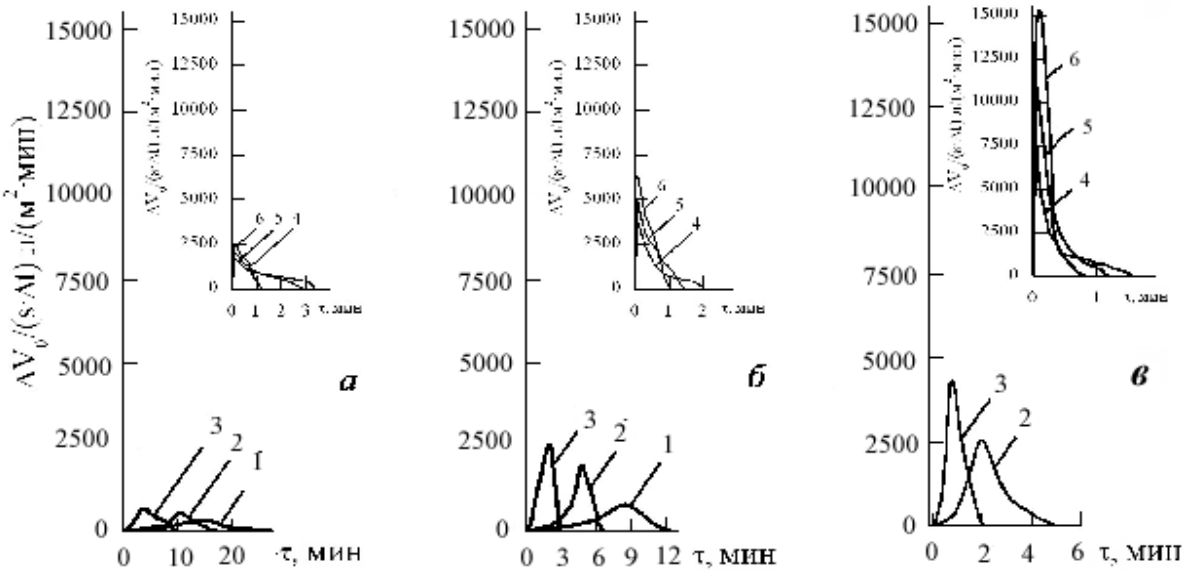
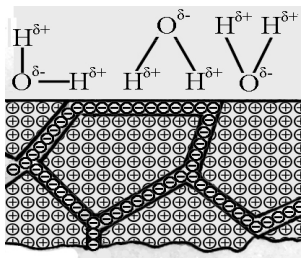


Рис. 1. Зависимость скорости выделения водорода от времени при взаимодействии с водой сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного висмутом (1.0 % мас.) и модифицированного цинком (1.0 % мас.) (*а*); Al– Mg(2.0 %)–Zn(2.0 %)–Bi(2.0 %) (*б*); Al–Mg(3.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (*в*) при температурах: *1* – 200; *2* – 225; *3* – 250; *4* – 275; *5* – 300; *6* – 325 °С.

розией объемно неоднородных алюминий-висмутовых сплавов [4, 5, 39, 41], поверхностные границы элементарных ячеек которых обогащены металлом-активатором. Такое распределение металлов объясняется малыми значениями коэффициента распределения K для висмута в алюминии ($K_{Al–Bi} = 0.37$) [4, 5, 30, 40, 42—44].

Поэтому разница в концентрациях добавок металлов-активаторов в ячейках кристаллической структуры и на границах элементарных ячеек активированного алюминия достигает существенных величин [4, 5, 30, 40, 41, 43, 44]. В связи с этим поверхность активированного алюминия заряжается дискретно: границы элементарных ячеек обогащаются металлами-активаторами и выступают в роли катодов, а матрица алюминия заряжается положительно и выполняет функцию анода [4, 5, 24, 30, 40, 42—45]. Это приводит к высокому значению электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента (ГЭ), в качестве электролита выступают молекулы воды, которые в двойном электрическом слое ориентированы к кристаллиту алюминия отрицательным концом диполя молекулы воды — кислородом, а отрицательно заряженные границы элементарных ячеек взаимодействуют с положительно заряженными атомами водорода молекулы воды. В результате взаимной поляризации происходит разрыв связей с образованием частиц интермедиатов AlOH и AlH и, как следствие, выделение водорода из воды с высокими скоростями. Ниже представлена схема взаимодействия активированного алюминия с водой:



Как следует из рис. 1, кинетические кривые $\Delta V_0/(S\cdot\Delta\tau)$ при исследуемых температурах проходят через максимум и имеют вид, характерный для топохимических реакций, протекающих с образованиям и ростом зародышей фазы твердого продукта реакции. Ранее [24—31] нами было показано, что растворение активированного алюминия происходит по приведенным ниже реакциям:

$$2Al^* + H_2O \rightarrow [AlOH] + [AlH]; \qquad (4)$$

$$[AlH] + H_2O \rightarrow [AlOH] + H_2; \quad (5)$$

$$2[AlOH] + 2H_2O \rightarrow 2AlOOH + 2H_2, \quad (6)$$

с суммарной реакцией

$$2Al^* + 4H_2O \rightarrow 2AlOOH + 3H_2 + Q, \quad (7)$$

а магния

$$2Mg + H_2O \rightarrow [MgH_{адс}] + [MgOH]; \quad (8)$$

$$[MgH_{адс}] + H_2O \rightarrow [MgOH] + H_2; \quad (9)$$

$$2[MgOH] + 2H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2 + H_2, \quad (10)$$

с суммарной реакцией

$$2Mg + 4H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2 + 2H_2. \quad (11)$$

В бинарной Al–Zn-системе наблюдается существование ограниченных твердых растворов, что определяет роль цинка как металла-модификатора. В бинарных Al–Bi- и Bi–Z-системах наблюдается эффект расслаивания, что способствует образованию микро- и наноразмерной структуры сплавов и, как следствие, реализации высокой реакционной способности алюминия и магния в реакции выделения водорода из воды. В бинарной системе Al–Mg компоненты образуют два интерметаллида — инконгруэнтно плавящийся при 451 °C интерметаллид Al_3Mg_2 и конгруэнтно плавящийся при 462 °C интерметаллид $Al_{12}Mg_{17}$ [46]. В системе Mg–Bi компоненты образуют конгруэнтно плавящийся при 821 °C интерметаллид Mg_3Bi_2 [46]. Исходя из принципов, развитых в работах [47, 48], можно говорить о том, что в металлических системах с конгруэнтно плавящимися соединениями образуются слабодиссоциированные интерметаллиды, устойчивые в жидкой фазе расплавов выше кривой ликвидуса. В нашем случае таким соединением является интерметаллид Mg_3Bi_2.

Определяющим фактором, влияющим на характер кинетических кривых взаимодействия активированных алюминия и магния с водой, является температура. Так, при низких температурах протекает реакция равномерного растворения торцов ячеек микрокристаллов и нанокристаллов поверхности алюминия с образованием пленки бемита AlOOH, а при взаимодействии наночастиц и микрочастиц, обогащенных магнием, образуется гидроксид магния $Mg(OH)_2$ по реакциям (4)–(7) и (8)–(11), также затрудняющий доступ воды и отвод газообразного продукта реакции — водорода — от реакционной поверхности и, как следствие, это проявляется в виде периода индукции, что приводит к малым скоростям выделения водорода (кривые *1–3* на рис. 1–3). Причем максимальная скорость выделения водорода при взаимодействии алюминия и магния (1.0 % мас.), активированных 1.0 % мас. висмута и модифицированных 1.0 % мас. цинка с водой при 200, 225 и 250 °C составляет только 327, 520 и 973 л/(м^2·мин) и достигает этих значений за 16.0, 10.5 и 3.7 мин соответственно. Значения скоростей выделения водорода для других составов ЭАВ приведены в табл. 1. Для установления периода индукции (τ_i) рассчитывали степень превращения активированного сплава алюминия с магнием (α) в реакции выделения водорода из воды. Степень превращения определяли из отношения фактически выделившегося водорода

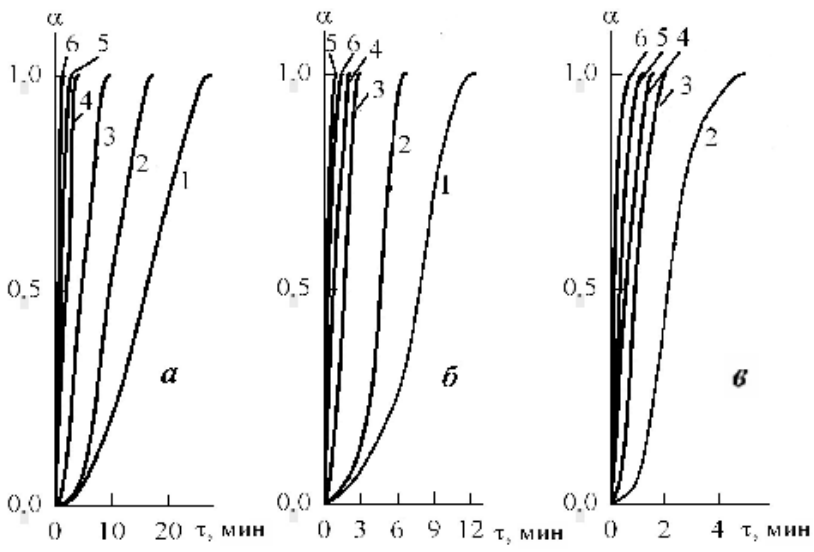


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени при взаимодействии с водой сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного висмутом (1.0 % мас.) и модифицированного цинком (1.0 % мас.) (*а*); Al–Mg(2.0 %)–Zn(2.0 %)–Bi(2.0 %) (*б*); Al–Mg(3.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (*в*) при температурах: *1* – 200; *2* – 225; *3* – 250; *4* – 275; *5* – 300; *6* – 325 °C.

Таблица 1

Зависимость от температуры максимальных скоростей выделения водорода ($v^{H_2}_{макс}$), времени их достижения ($T_{макс}$), эффективных констант скорости ($k_i^э$), индукционного периода (τ_i) и значения энергии активации (E_a) при взаимодействии с водой сплавов алюминия с 1.0–3.0 % мас. магния, актированных висмутом (1.0–3.0 % мас.) и модифицированных цинком (1.0–3.0 % мас.)

Кинетические параметры	Температура, °С						E_a, кДж/моль
	200	225	250	275	300	325	
			Al(97.0 %)–Mg(1.0 %)–Zn(1.0 %)–Bi(1.0 %)				
$v^{H_2}_{макс}$, л/м^2·мин	327	520	973	1707	2032	2489	34.0
$T_{макс}$, мин	16.0	10.5	3.7	ПНР*	ПНР	ПНР	
$k_i^э$, мин$^{-1}$	0.050	0.079	0.113	0.154	0.226	0.307	
τ_i, мин	9.9	5.9	1.9	ОТС**	ОТС	ОТС	
			Al(94.0 %)–Mg(2.0 %)–Zn(2.0 %)–Bi(2.0 %)				
$v^{H_2}_{макс}$, л/м^2·мин	788	1923	2566	3767	4920	6346	36.7
$T_{макс}$, мин	8.6	4.6	2.0	ПНР	ПНР	ПНР	
$k_i^э$, мин$^{-1}$	0.275	0.441	0.670	1.027	1.453	1.878	
τ_i, мин	6.9	3.9	1.2	ОТС	ОТС	ОТС	
			Al(91.0 %)–Mg(3.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %)				
$v^{H_2}_{макс}$, л/м^2·мин	СНА***	2743	4232	7409	11086	15486	43.9
$T_{макс}$, мин	СНА	1.9	0.8	ПНР	ПНР	ПНР	
$k_i^э$, мин$^{-1}$	СНА	0.502	0.775	1.357	2.030	2.836	
τ_i, мин	СНА	1.5	0.5	ОТС	ОТС	ОТС	

* ПНР — проявляется в начале реакции; ** ОТС — отсутствует; *** СНА — сплав не активен.

в текущий момент времени к конечному значению. Период индукции реакции находили путем построения кривых в координатах α—τ и проведения касательной в точке перегиба сигмовидной кривой. Полученные зависимости α_i от τ приведены на рис. 2. Видно, что степень превращения α_i является функцией температуры, достигая единицы тем быстрее, чем выше температура. Так, период индукции при взаимодействии алюминия и 1.0 % мас. магния, активированных 1.0 % мас. висмута и модифицированных 1.0 % мас. цинка с водой при 200; 225 и 250 °С составляет 9.9, 5.9 и 1.9 мин (табл. 1).

При температурах 275—325 °С реакция растворения активированных алюминия и магния протекает со значительно большей скоростью на поверхности раздела зерен нано- и микрокристаллитов, обогащенных добавкой металла-активатора висмута, концентрация которого превышает объемную вследствие малых коэффициентов распределения висмута ($K_{Al–Bi}$ =0.37) в алюминии. Поэтому при температурах 275—325 °С наблюдается более резкое увеличение скорости выделения водорода. В этом случае за счет бурного выделения водорода на поверхности сплава алюминия с магнием не успевает образоваться сплошная пленка бемита AlOOH (срывается потоком водорода) и гидроксида магния $Mg(OH)_2$, которые затрудняют доступ реагента — воды (кривые *4–6* на рис. 1–3) к реакционной поверхности сплава Al–Mg–Zn–Bi. Максимальная скорость выделения водорода при взаимодействии с водой при 275, 300 и 325 °С сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного 1.0 % мас. висмута и модифицированного 1.0 % мас. цинка, составляет 1707, 2032 и 2489 л/ (м^2·мин). Причем в этом случае максимальная скорость выделения водорода проявляется в начале реакции взаимодействия сплава с водой (табл. 1), также при температурах 275—325 °С исчезает период индукции (рис. 2, табл. 1).

Константы скорости реакции растворения сплава алюминия с магнием в воде $k_i^э$ рассчитывали по известному уравнению первого порядка

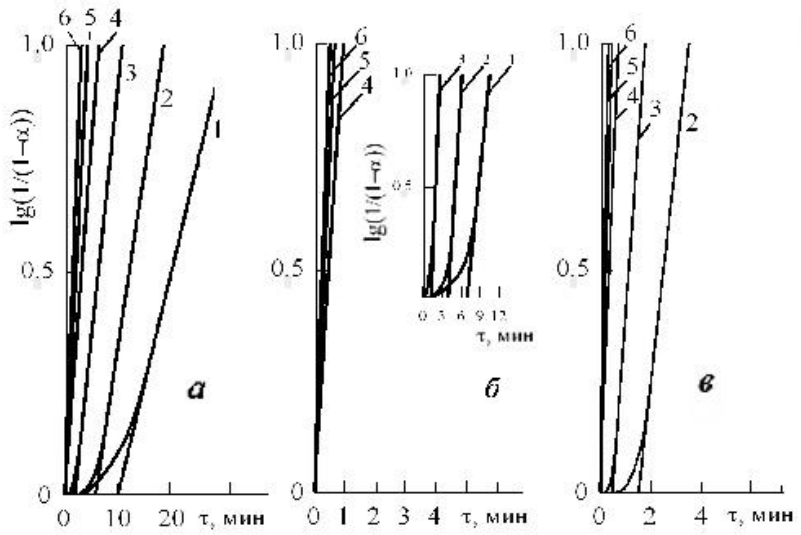


Рис. 3. Зависимость lg1/(1–α) от времени при взаимодействии с водой сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного висмутом (1.0 % мас.) и модифицированного цинком (1.0 % мас.) (*а*); Al–Mg(2.0 %)–Zn(2.0 %)–Bi(2.0 %) (*б*); Al–Mg(3.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (*в*) при температурах: *1* – 200; *2* – 225; *3* – 250; *4* – 275; *5* – 300; *6* – 325 °С.

для гетерогенной реакции:

$$\ln[1/(1-\alpha)] = k_i^{э} \cdot \tau_i - C, \qquad (12)$$

где $k_i^{э}$ — эффективная константа скорости растворения активированных Al^* и Mg^* в воде; τ — время, мин; C — постоянная интегрирования.

На рис. 3 в координатах ln1/(1–α)—τ приведены экспериментальные данные взаимодействия с водой сплавов алюминия и магния (1.0—5.0 % мас.), активированных 1.0–5.0 % мас. висмута и модифицированных 1.0–5.0 % мас. цинка. При температурах 275—325 °С ход кривых ln1/(1–α)—τ линейный (кривые *4–6* на рис. 3), а при 200—275 °С в области $\ln 1/(1-\alpha) \le 0.10$ (что соответствует $\alpha \le 0.20$) кинетические кривые не отвечают линейности (кривые *1–3* на рис. 3). Нелинейный участок кривой, который наблюдается при значениях $\alpha \le 0.20$, обусловлен индукционным периодом реакции. Линейные участки кривых ln1/(1–α)—τ были использованы для расчета эффективных констант скорости реакции взаимодействия сплавов Al–Mg–Zn–Bi с водой с выделением водорода. Значения констант скорости взаимодействия алюминия и магния, активированных висмутом и модифицированных цинком, приведены в табл. 1.

Температурная зависимость констант скорости была использована для расчета эффективных энергий активаций реакции взаимодействия активированных алюминия и магния с водой по уравнению:

$$E = \operatorname{tg}\alpha \cdot R \cdot 2.303 \cdot 4.184 \cdot 10^3, \qquad (13)$$

где R — газовая постоянная, равная 1.987 кал/моль; $\operatorname{tg}\alpha$ — угловой коэффициент экспериментальных кривых в координатах $\ln k_i$—$1/T$; 4.184 — коэффициент пересчета калорий в Джоули.

Полученные значения E_a приведены в табл. 1. Значения энергии активации реакции выделения водорода из воды алюминием и магнием (1.0–3.0 % мас.), активированных висмутом (1.0–3.0 % мас.) и модифицированных цинком (1.0–3.0 % мас.), составляет 34.0—43.9 кДж/моль, что свидетельствует о кинетическом контроле скорости выделения водорода из воды.

Исследования показали, что максимальную активность к воде и протеканию, например, реакций (7) и (11) проявляют алюминиевые сплавы с наноструктурированной поверхностью и нанообъемной структурой образующихся сплавов ЭАВ. На рис. 4, 5 приведены микроструктуры свежих изломов сплавов ЭАВ на основе алюминия и магния, активированных висмутом и модифицированных цинком, снятые на растровом электронном микроскопе JSM-6490 LV (Япония), в режиме получения изображения от датчика вторичных (SEI) и отраженных (BEC) электронов. Как видно из данных рис. 4, на изломах сплавов отчетливо проявляются шарообразные глобулы, имеющие размер от 2 до 12 мкм, а также ребристая поверхность сплавов системы Al–Mg–Zn–Bi.

В табл. 2 приведены результаты элементного анализа исходных четверных сплавов, а также свежих изломов образцов сплавов Al–Mg–Zn–Bi заданного состава, полученных методом электронно-зондового микроанализа при помощи энергодисперсионного анализатора (INCA 450), установленного на микроскопе JSM-6490LV.

Количественный состав глобул и нанокластеров, выявленных на поверхности свежего из-

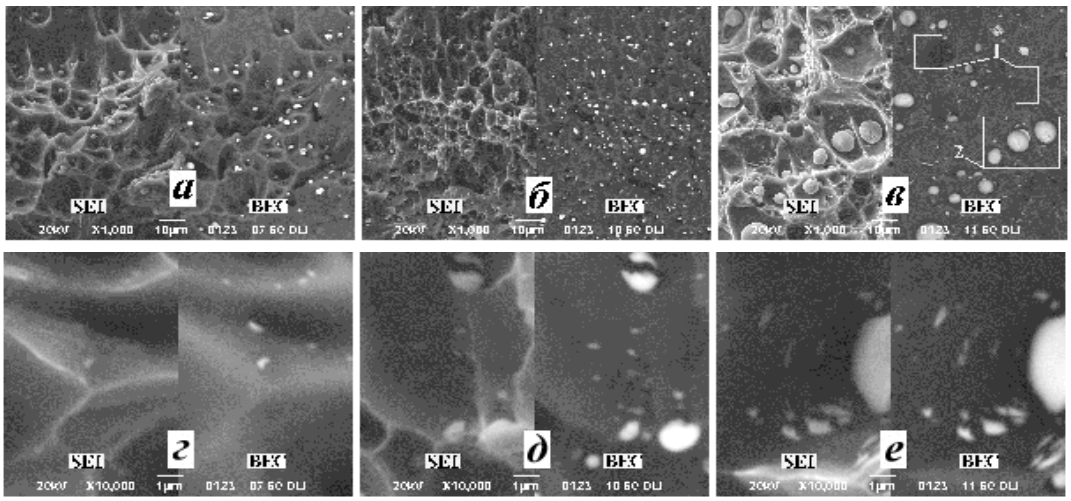


Рис. 4. Микроструктура свежих изломов сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного висмутом (1.0 % мас.) и модифицированного цинком (1.0 % мас.) (*а*); Al–Mg(1.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (*б*); Al–Mg(3.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (*в*) во вторичных (SEI) и отраженных (BEC) электронах при увеличении в 1000 (*а–в*) и в 10000 раз (*г–е*): *1* — наноструктурированная область сплава; *2* — глобулы в объеме сплава.

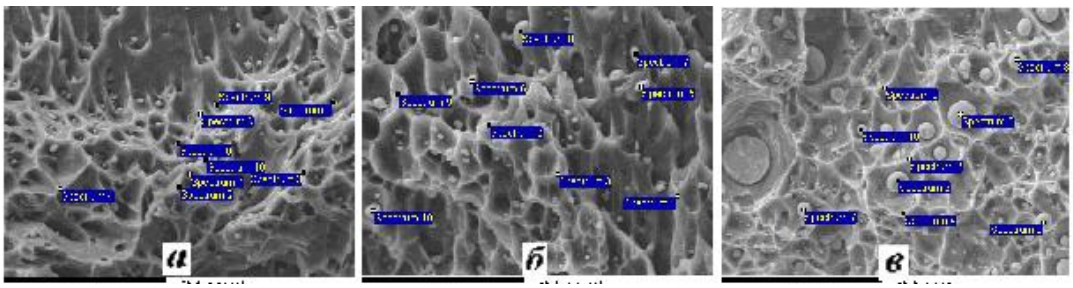


Рис. 5. Участки на поверхности свежих изломов сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного висмутом (1.0 % мас.) и модифицированного цинком (1.0 % мас.) (*а*); Al–Mg(1.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (*б*); Al–Mg(3.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (*в*), для которых выполнен элементный анализ методом электронно-зондового микроанализа с помощью энергодисперсионного анализатора (INCA 450), установленного на микроскопе JSM-6490 LV.

лома сплавов Al–Mg–Zn–Bi, также анализировали методом рентгеноспектрального энергодисперсионного анализатора. Данные количественного анализа глобул и нанокластеров приведены в табл. 2. Сопоставление данных табл. 2 с точками анализа, указанными на рис. 6, показывает, что практически сферические глобулы обогащены висмутом, поверхность сплава обеднена как магнием, так и висмутом, а распределение цинка является равномерным.

Представляло интерес исследовать распределение компонентов сплавов четверной Al–Mg–Zn–Bi системы с помощью режима рентгеновского картирования, позволяющего получать карты распределения химических элементов по поверхности образца и совмещать их с электронно-микроскопическими изображениями. На рис. 6 приведена микроструктура свежих изломов сплавов четверной системы Al–Mg–Zn–Bi, полученная с использованием характеристического излучения магния (белый цвет) и висмута (черный цвет). На рис. 4, 6 видна наноструктурированная область сплава (*1*), состоящего из наночастиц интерметаллидов Mg_3Bi_2 и Al_3Mg_2, равномерно распределенных в матрице алюминиевого сплава. Также на этих рисунках видны и микрокластеры в виде глобул (*2*), состоящие из 5—12 наночастиц интерметаллидов Mg_3Bi_2, Al_3Mg_2 и агрегатов алюминия, обогащенных висмутом [46].

Таблица 2

Элементный состав участков на поверхности свежих изломов сплавов алюминия с 1.0–3.0 % мас. магния, активированных висмутом (1.0–3.0 % мас.) и модифицированных цинком (1.0–3.0 % мас.)

Спектр	Al	Mg	Zn	Bi
Al(97.0 %)–Mg(1.0 %)–Zn(1.0 %)–Bi(1.0 %) (рис. 5, *а*)				
2	97.34	0.84	1.06	0.76
3	97.67	0.74	0.93	0.66
5	94.19	1.70	0.94	3.16
8	91.91	2.74	1.03	4.33
10	97.23	0.89	1.06	0.82
Al(93.0 %)–Mg(1.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (рис. 5, *б*)				
2	93.97	0.65	2.92	2.46
3	93.64	2.10	3.04	1.22
4	94.16	0.59	3.00	2.25
6	21.08	6.03	3.06	69.83
8	31.90	5.42	3.01	59.67
10	32.72	6.64	2.94	57.70
Al(91.0 %)–Mg(3.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (рис. 5, *в*)				
2	93.79	0.36	3.14	2.71
3	94.52	0.21	3.31	1.96
5	46.05	12.75	3.00	38.20
8	48.72	14.78	2.98	33.52
9	77.21	8.21	3.08	11.50

Следует отметить, что введение в алюминий–магний–висмутовые сплавы металла-модификатора цинка способствует образованию микро- и наноразмерной структуры за счет проявления эффекта расслаивания в системе Bi–Zn. Этим объясняется высокая эффективность цинка как металла-модификатора поверхности и, как следствие, реализация высокой реакционной способности алюминия в реакции выделения водорода из воды. Гетерогенное распределение алюминия, магния и висмута в глобулах, нанокластерах и наноструктурированных частицах приводит к образованию огромного числа наноразмерных гальванических элементов (ГЭ). Эти наноразмерные ГЭ обладают высоким значением ЭДС. Последнее обусловлено тем, что по данным [49] алюминий имеет электроотрицательный потенциал $E^0_{Al^{3+}/Al^0}$, равный –1.662 В, магний — еще более электроотрицательный потенциал $E^0_{Mg^{2+}/Mg^0}$, равный –2.363 В, а висмут имеет электроположительный потенциал $E^0_{Bi^{3+}/Bi^0}$, равный –0.200 В, и, как следствие, ЭДС ГЭ, образующихся в исследуемых четверных сплавах Al–Mg–Zn–Bi и бинарных сплавах Al–Bi и Mg–Bi, имеют высокие значения. Так, ЭДС наноразмерного элемента Al–Bi равна : ΔE = 0.200 – (–1.662) = 1.862 В, а ЭДС Mg–Bi ΔE = 0.200 – (–2.363) = 2.563 В. Этим, наряду с другими приведенными выше факторами (наноструктурированный объем ЭАВ), также объясняется большая эффективность висмута и цинка как металлов-добавок, способствующих высокой реакционной способности алюминия и магния в реакции выделения водорода из воды по сравнению с другими металлами-активаторами (галлием, индием и др.) [4, 5]. Как следствие образования наноразмерных ГЭ с высоким значением ЭДС, коррозионное растворение сплава Al–Mg–Zn–Bi в воде с выделением водорода протекает с высокой скоростью. Скорость выделения водорода из воды при температурах 200—325 °C составляет 2489—15486 л H_2/(м^2·мин).

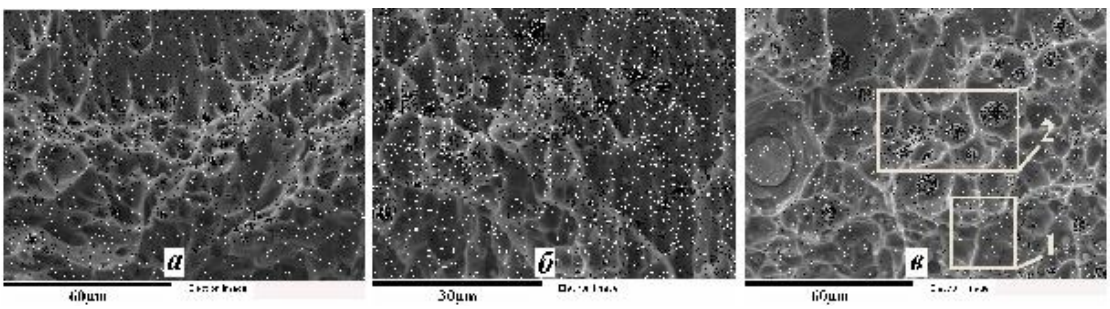


Рис. 6. Микроструктура свежих изломов сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного висмутом (1.0 % мас.) и модифицированного цинком (1.0 % мас.) (*а*); Al–Mg(1.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi (93.0 %) (*б*); Al–Mg(3.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (*в*), снятая в характеристическом излучении магния и висмута (характеристическое излучение магния показано белым цветом, а висмута — черным): *1* — наноструктурированная область сплава; *2* — глобулы в объеме сплава.

ВЫВОДЫ. Волюмометрическим методом при температурах 200—325 ^{o} и давлениях до 200 атм определены кинетика и константы скорости взаимодействия с водой ЭАВ на основе четырехкомпонентных Al–Mg–Zn–Bi-сплавов. Рассчитаны энергии активации, равные 34.0—43.9 кДж/ моль, свидетельствующие о кинетических ограничениях скорости реакции. Предложен механизм коррозионного взаимодействия указанных ЭАВ с водой.

При проведении металлографических исследований установлено образование шарообразных глобул размером от 2 до 12 мкм, а также наноразмерной объемной структуры интерметаллидов Mg_3Bi_2 и Al_3Mg_2 и агрегатов алюминия, обогащенных висмутом. Установлено распределение элементов на поверхности свежих изломов исследованных сплавов.

РЕЗЮМЕ. Методом високотемпературної волюмометрії при високому тиску та температурах 200—325 °С вивчено кінетику і механізм взаємодії з водою алюмінію та магнію четверної системи Al–Mg–Zn–Bi. Розраховано кінетичні параметри реакції (константи швидкості, енергії активації і ступені перетворення), а також запропоновано механізм корозійного розчинення активованих вісмутом алюмінію та магнію у воді з виділенням водню зі швидкістю 2489—15486 л/(м^2·хв) у досліджуваному інтервалі температур. За допомогою растрового електронноскануючого мікроскопа JSM-6490 LV (Японія) встановлено, що при отриманні сплавів на основі алюмінію і магнію утворюються шароподібні глобули (2—12 мкм), а також нанорозмірна об'ємна структура сплавів Al–Mg–Zn–Bi, що складається з 5—12 наночасток інтерметалідів Mg_3Bi_2 та Al_3Mg_2, а також агрегатів алюмінію, збагачених вісмутом. Елементний аналіз свіжих зломів зразків чотирьохкомпонентних сплавів Al–Mg–Zn–Bi заданого складу показав, що в цих сплавах утворені сферичні глобули, збагачені вісмутом і магнієм, а розподіл цинку є рівномірним.

SUMMARY. The kinetics and mechanism of interaction of aluminum and magnesium of the quaternary system Al–Mg–Zn–Bi with water have been studied by high-temperature volumetry at high pressures and temperatures of 200—325 °C. The kinetic parameters of the reaction (rate constants, activation energies and amounts of change) have been calculated, and a mechanism of the corrosion dissolution of bismuth-activated aluminum and magnesium in water with hydrogen evolution at a rate of 2489—15486 l/(m^2·min) in the temperature range in question proposed. Using a JSM-6490 LV scanning electron microscope (Japan), it has been found thas when fabricating aluminum- and magnesium-base alloys, spherical globules (2—12 μm) and a nanosized bulk structure of Al–Mg–Zn–Bi alloys, consisting of 5—12 nm Mg_3Bi_2 and Al_3Mg_2 intermetallide nanoparticles, and bismuth-activated aluminum aggregates, are formed. An elemental analysis of hewlu made factures of samples of four-component Al–Mg–Zn–Bi-alloys of predetermined composition showed that in that in these alloys, the spherical globule formed are rich in bismuth and magnesium, and that zinc distribution is uniform.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Субботин В.И.* // Вестн. РАН. -2001. -**71**, № 12. -С. 1059—1068.
2. *Велихов Е.П., Робинсон П.* // Энергия: экономика, техника, экология. -2003. -№ 2. -С. 33—39; -№ 3. -С. 16—21.
3. *Семенько К.Н.* // Вестн. РАН. -1993. -**63**, № 10. -С. 885—887.
4. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
5. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Водородная энергетика и экология. -Киев: Наук. думка, 2002.
6. *Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В.* // Рос. хим. журн. -2006. -№ 6. -С. 5—18.
7. *Пятницкий Ю.И.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2003. -**39**, № 4. -С. 199—213.
8. *Волков С.В., Козин Л.Х., Омельчук А.О., Колбасов Г.Я.* // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Хімія. -2008. -Вип. 399–400. -С. 7—12.
9. *Козин Л.Х., Манілевич Ф.Д., Машкова Н.В.* // Там же. -С. 83—85.
10. *Cakanyildirim C., Guru M.* // Int. J. Hydrogen Energy. -2008. -**33**. -P. 4634—4639.
11. *Marrero-Alfonso E.Y., Beaird AM, Davis T.A., Matthews M.A.*. // Ind. Eng. Chem. Res. -2009. -**48**. -P. 3703—3712.
12. *Brown H.C., Brown C.A.* // J. Amer. Chem. Soc. -1962. -**84**. -P. 1493—1494.
13. *Brown H.C., Brown C.A.* // Chem. Eng. News. -1969. -**40**. -P. 49—50.
14. *Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.М., Кимтене Д.П.* // Изв. АН Лит.ССР. Сер. Б. -1970. -**6**3, № 4. -С. 27—35.
15. *Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.М.* // Там же. -1971. -**64**, № 1. -С. 13—20.
16. *Пат. 2260880, Россия*. -Опубл. 30.06.2003.
17. *Шейндлин А.Е., Жук А.З.* // Рос. хим. журн. -2006. -№ 6. -С. 105—108.
18. *Alinejad B., Mahmoodi K.* // Int. J. Hydrogen. Energy. -2009. -**30**. -P. 1—5.
19. *Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Астанкова А.П.* // Изв. Томского политехн. ун-та. -2007. -**310**, № 1. -С. 102—104.

20. *Терехин М.В., Козлов А.Г., Низовский А.И. и др.* // Рос. хим. журн. -2007. -№ 4. -С. 126—132.
21. *Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M., Kalmykov K.B.* // J. Alloys and Compounds. -2005. -**397**. -P. 58—62.
22. *Czech E., Troczynski T.* // Int. J. Hydrogen Energy. -2010. -**35**. -P. 1029—1037.
23. *Коррозия* и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. -М.: Физматлит, 2002.
24. *Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 11. -С. 3—9.
25. *Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г и др.* // Там же. -2010. -**76**, № 1. -С. 3—11.
26. *Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г и др.* // Там же. -2010. -**76**, № 11. -С. 5—15.
27. *Фундаментальные* проблемы водородной энергетики: Сб. науч. работ / Под ред. В.Д.Походенко, В.В.Скорохода, Ю.М.Солонина. -Киев: КІМ, 2010. -С. 9—37.
28. *Kozin L.F., Volkov S.V., Goncharenko S.G., Daniltsev B.I.* // NATO Int. Conf. “Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems” (CNCEHS’2010). -Yalta, Crimea, Ukraine, June 24–30, 2010.
29. *Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2011. -**47**, № 2. -С. 144—153.
30. *Пат. № 35192 України, МПК С01В 3/02*. -Опубл. 10.09.2008.
31. *Пат. № 45778 України, UA МПК С01В 3/02*. -Опубл. 25.11.2009.
32. *Пат. 2031834 России,. МКИ6 С 01 В 3/00, С 01 В 3/08*. -Опубл. 27.03.1995.
33. *А.с. 1104896 СССР // С22 С21/00*. -Открытия. Изобрет. -1984. -№ 27.
34. *Pat. 4240829 USA, C22 C21/06*. -Publ. 1979.
35. *Обзор* рынка алюминиевых раскислителей в России. -М.: ИнфоЛайн, 2009.
36. *А.с. 1358329 СССР, МКИ С01 F 7/04*. -Открытия. Изобрет. -1985. -№ 45. -С. 245.
37. *А.с. 1192280 СССР, МКИ С01 F 7/04*. -Там же. -1985. -№ 42. -С. 258.
38. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. -Киев: Наук. думка, 2003.
39. *Козин Л.Ф., Сахаренко В.А.* // Журн. прикл. химии. -1990. -**63**, № 3. -С. 542—550.
40. *Гопиенко В.Г., Черепанов В.П., Зотикова А.Н. и др.* // Цвет. металлургия. -2000. -№ 1. -С. 65—68.
41. *Волков С.В., Козін Л.Х., Гончаренко С.Г., Данільцев Б.І.* // Наук.-звітна сесія “Фундаментальні проблеми водневої енергетики”. -Київ, 12–13 листопада 2008.
42. *Козин Л.Ф., Сахаренко В.А.* // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 1. -С. 9—15.
43. *Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н.* // Там же. -1984. -**50**, № 2. -С. 161—169.
44. *Isherwood S.P.* // Philosoph. Magazine. -1968. -**17**, № 147. -P. 561—574.
45. *А.с.535364 СССР, МКИ С 22 С 21/00*. -Открытия. Изобрет. -1976. -№ 42.
46. *Hultgren R., Orr R.L., Anderson Ph.D., Kelley K.K.* Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. -John Wiley & Sons, Inc., 1963.
47. *Козин Л.Ф.* Физикохимия и металлургия высокочистой ртути и ее сплавов. -Киев: Наук. думка, 1992.
48. *Козин Л.Ф.* Физико-химические основы амальгамной металлургии. -Алма-Ата: Наука, 1964.
49. *Справочник* по электрохимии / Под. ред. А.М.Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

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

Поступила 08.01.2014

УДК 546.683+546.23+546.24+544.015.3

М.Й.Філеп, М.Ю.Сабов, А.М.Соломон, І.Є.Барчій, Є.Ю.Переш

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМІ НА ОСНОВІ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ТАЛІЮ (I)

Методами диференційного термічного (ДТА), рентгенівського фазового (РФА) та мікроструктурного (МСА) аналізів досліджено характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te. Встановлено, що система Tl_2Se—Tl_2Te відноситься до V типу діаграм стану за Розебомом, координати нонваріантного евтектичного процесу: 20 % мол. Tl_2Te, 640 К. Вперше побудовано просторову діаграму стану квазіпотрійної системи Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te та ізотермічний переріз при 570 К. Квазіпотрійна система характеризується проходженням нонваріантного евтектичного процесу (20 % мол. Tl_2S, 56 % мол. Tl_2Se, 24 % мол. Tl_2Te, 590 К) та утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних бінарних халькогенідів талію (I).

ВСТУП. Селенід та телурид талію (I) — напівпровідники із низькою теплопровідністю [1, 2]. На їх основі реалізується ряд перспективних термоелектричних матеріалів, зокрема Tl_2GeTe_3, $Tl_4Sn(Pb)Te_3$ [3], TlAgTe, $TlSbTe_2$ [4], $Tl_9Sb(Bi,La)Te_6$ [5, 6] та $Tl_4Sn(Pb)Se_3$ [7, 8]. Дослідженню фізико-хімічної взаємодії у системах на основі бінарних халькогенідів присвячено значну кількість робіт, що обумовлено пошуком перспективних функціональних матеріалів на основі нових тернарних сполук та твердих розчинів за їх участю.

Дані про дослідження системи Tl_2Se—Tl_2Te є суперечливі та неоднозначні. Згідно з роботами [9, 10], переріз Tl_2Se—Tl_2Te відноситься до евтектичного типу з координатами евтектики: 20 % мол. Tl_2Te, 648 К. Межі граничних твердих розчинів на основі бінарних Tl_2Se та Tl_2Te не перевищують 5 та 25 % мол. відповідно. За результатами роботи [11], переріз Tl_2Se—Tl_2Te відноситься до III типу діаграм стану за Розебомом із мінімумом на кривих ліквідуса та солідуса при 17 % мол. Tl_2Te і 642 К.

З огляду на сказане, у даній роботі проведено уточнення діаграми стану системи Tl_2Se—Tl_2Te та дослідження квазіпотрійної системи Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вихідні бінарні халькогеніди талію (I) одержували з елементарних компонентів (вміст основного компоненту не менше 99.99 % мас.) у вакуумованих кварцевих ампулах згідно з методиками [12—14]. Синтез сплавів системи Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te здійснювали із попередньо синтезованих бінарних халькогенідів прямим однотемпературним методом. Максимальна температура синтезу складала 750 К, витримка зразків при максимальній температурі становила 24 год. Відпал зразків проводився при температурі 570 К протягом 168 год з наступним загартуванням у льодяній воді.

Отримані зразки ідентифікували методами ДТА (комбінована хромель-алюмелева термопара, нагрів здійснювали за допомогою програмованого нагрівача РИФ-101), РФА (дифрактометр ДРОН-4, CuK_α-випромінювання, Ni-фільтр) та МСА (металографічний мікроскоп типу Ломо Метам Р-1).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі Tl_2Se—Tl_2Te було синтезовано 11 зразків через кожні 10 % мол. За результатами методів ДТА, РФА та МСА підтверджено, що система Tl_2Se—Tl_2Te відноситься до евтектичного типу, з координатами евтектики 20 % мол. Tl_2Te (640 К). Межі граничних твердих розчинів на основі Tl_2Se та Tl_2Te не перевищують 10 та дещо більші за 20 % мол. (570 К) відповідно (рис. 1). Розрив розчинності підтверджено даними МСА (рис. 2).

Фазовий склад сплавів, поля існування вихідних компонентів (при температурі ізотермічного перерізу при 570 К), уточнення ходу моноваріантних кривих та координат нонваріантної евтектичної точки у квазіпотрійній системі Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te встановлено за результатами ДТА, РФА, МСА, літературних даних та математичного моделювання фазових рівноваг у багатокомпонентних системах [17]. Уперше побудова-

© М.Й.Філеп, М.Ю.Сабов, А.М.Соломон, І.Є.Барчій, Є.Ю.Переш, 2014

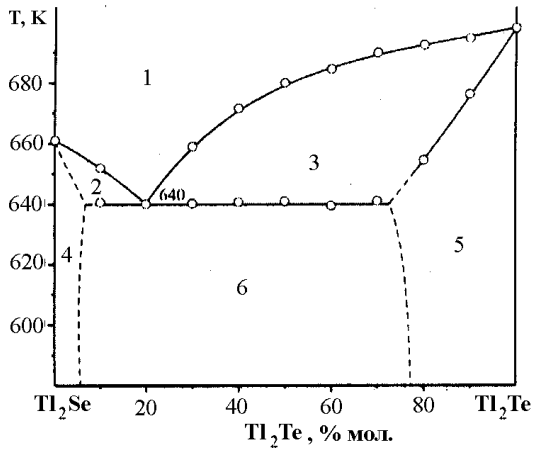


Рис. 1. Діаграма системи Tl_2Se—Tl_2Te: *1* —*L*; *2* — *L* + Tl_2Se; *3* — *L*–Tl_2Te; *4* — Tl_2Se; *5* — Tl_2Te; *6* — Tl_2Se + Tl_2Te.

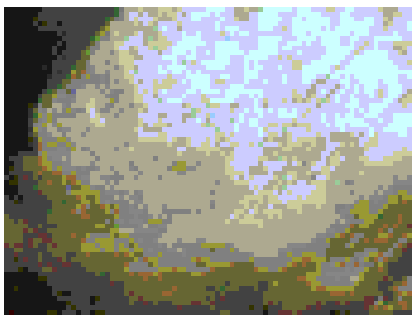


Рис. 2. Мікроструктура сплаву, що відповідає складу 20 % мол. Tl_2Te.

но просторову діаграму стану (рис. 3) та ізотермічний переріз (рис.4) системи Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te.

Квазіпотрійна система Tl_2S—Tl_2Se–Tl_2Te утворюється трьома квазібінарними евтектичними системами: Tl_2S—Tl_2Se (73.5 % мол. Tl_2Se, 628 К [15]), Tl_2S—Tl_2Te (58 % мол. Tl_2Te, 610 К [15]) та Tl_2Se—Tl_2Te (20 % мол. Tl_2Te, 640 К) (рис. 3). Ліквідус системи Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te складається з трьох поверхонь первинної кристалізації: Tl_2S (*A'*–*e*2–*E*–*e*1–*A'*), Tl_2Se (*B'*–*e*1–*E*–*e*3–*B'*) та Tl_2Te (*C'*–*e*3–*E*–*e*2–*C'*). Вони перетинаються вздовж ліній моноваріантних евтектичних рівноваг *e*1–*E* (рівноважний процес $L \leftrightarrow Tl_2S + Tl_2Se$, 628—590 К), *e*2–*E* (рівноважний процес $L \leftrightarrow Tl_2S + Tl_2Te$, 610—590 К) та *e*3–*E* (рівноважний процес $L \leftrightarrow Tl_2Se + Tl_2Te$, 640—590 К), які сходяться у точці потрійної евтектики *E* на евтектичній площині *a*3b3c3a3. У точці потрійної евтектики *E* (Tl_2S, Tl_2Se, Tl_2Te % мол., 590 К) проходить нонваріантний евтектичний процес $L - Tl_2S + Tl_2Se + Tl_2Te$.

Солідус системи утворюється трьома поверхнями закінчення кристалізації кристалів на основі Tl_2S (*A'a*2*a*3*a*4*A'*), Tl_2Se (*B'b*2*b*3*b*4*B'*), Tl_2Te (*C'c*2*c*3*c*4*C'*), трьох поверхонь закінчення сумісної кристалізації $Tl_2S + Tl_2Se$ (*a*4*a*3*b*3*b*2*e*1*a*4), $Tl_2S + Tl_2Te$ (*a*2*a*3*c*3*c*4*e*2*a*2), $Tl_2Se + Tl_2Te$ (*b*4*b*3*c*3*c*2*e*3*b*4), а також евтектичною площиною Tl_2S+Tl_2Se+

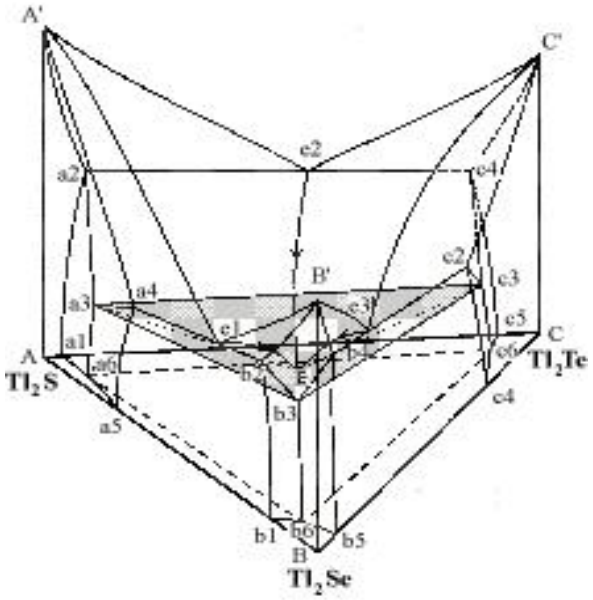


Рис. 3. Просторова діаграма стану системи Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te.

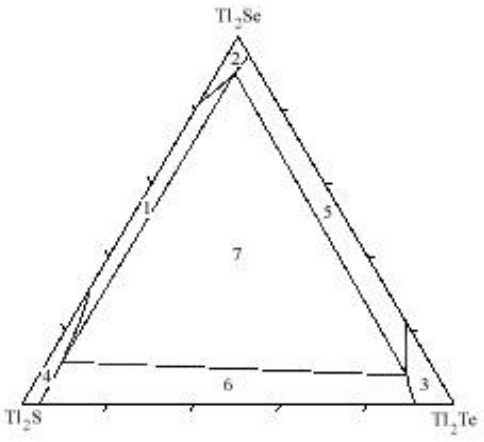


Рис. 4. Ізотермічний переріз (570 К) квазіпотрійної системи Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te: *1* — Tl_2S; *2* — Tl_2Se; *3* — Tl_2Te; *4* — $Tl_2S + Tl_2Se$;, *5* — $Tl_2Se + Tl_2Te$; *6* — Tl_2S + + Tl_2Te; *7* — $Tl_2S - Tl_2Se - Tl_2Te$.

+Tl_2Te (*a*3*b*3*c*3*a*3). За температур, нижчих від температури потрійної евтектики (590 К), усі сплави знаходяться у твердому стані.

У квазіпотрійної системі Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te, при температурі 570 К, існують три граничні тверді розчини (рис. 4) на основі вихідних бінарних халькогенідів Tl_2S (до 35 % мол. у системі Tl_2S—Tl_2Se та до 5 % мол. у системі Tl_2S—Tl_2Te), Tl_2Se (менше 20 % мол. у системі Tl_2S—Tl_2Se і менше 10 % мол. у системі Tl_2Se—Tl_2Te) та Tl_2Te (менше 9 % мол. у системі Tl_2S—Tl_2Te і більше 20 % мол. у системі Tl_2Se—Tl_2Te).

Аналізуючи кристалографічні дані сполук Tl_2Se (ПГ *P*4/*ncc*) [1], Tl_2Te (ПГ *I*4/*mcm*) [2] та враховуючи близьку хімічну природу, значну близькість іонних радіусів Se^{2-} і Te^{2-} [16], що можуть взаємозаміщуватися, можна було очікувати формування у системі Tl_2Se—Tl_2Te НРТР. Проте, як показали результати експериментальних досліджень, утворення НРТР між сполуками Tl_2Se та Tl_2Te не відбувається. Розрив розчинності можна пояснити структурними особливостями даних бінарних фаз. Кристалічні структури сполук Tl_2Se та Tl_2Te є ізотипними. Структурним мотивом обох є деформовані октаедри TlX_6 (X — Se,Te). Однак, якщо у випадку Tl_2Te октаедри є симетрично деформовані (сплюснуті по осі *c*), то у Tl_2Se ця деформація асиметрична і центральний іон дещо зміщений від центру, що, мабуть, пов'язано із стереоактивністю інертної електронної пари у селеніді талію (I).

ВИСНОВКИ. За результатами ДТА, РФА та МСА аналізів підтверджено належність перерізу Tl_2Se—Tl_2Te до евтектичного типу. Встановлено межі граничних твердих розчинів, уточнено хід моноваріантних кривих та координати нонваріантної евтектичної точки у квазіпотрійній системі Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te. Уперше побудовано ізотермічний переріз (570 К) та просторову діаграму стану квазіпотрійної системи Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te. Зроблено спробу обгрунтування розриву розчинності у квазібінарній системі Tl_2Se—Tl_2Te.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференциального термического (ДТА), рентгеновского фазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов исследован характер физико-химического взаимодействия в квазитройной системе Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te. Впервые построено изотермическое сечение (570 К) и пространственная диаграмма состояния системы Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te. Установлено, что система Tl_2Se—Tl_2Te относится к эвтектическому типу.

SUMMARY. The physico-chemical interaction in the Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te quasiternary system was investigated by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and microstructure analysis (MSA). For the first time the isothermal section (570 K) and dimensional phase diagram of the Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te system was build. Established that the Tl_2Se—Tl_2Te system refer to the eutectic type.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Madelung O., Rossler U., Schulz M.* Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I. -Landolt-Bornstein ser. Berlin: Springer, 1998. -Vol. III.
2. *Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S.* // Materials Transactions. -2009. -**50**, № 7. -P. 1582—1585.
3. *Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S.* // J. Appl. Phys. -2006. -**99**, № 6. -P. 063705 1–4.
4. *Kurosaki K., Kosuga A., Muta H., Yamanaka S.* // Materials Transactions. -2005. -**46**, № 7. -P. 1502—1505.
5. *Guo Q., Chan M., Kuropatwa B. A., Kleinke H.* // Chem. Mater. -2013. -**25**, № 20. -P. 4097—4104.
6. *Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Assoud A., Kleinke H.* // Dalton Trans. -2011. -**40,** № 4. -P. 862—867.
7. *Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 2. -С. 89—91.
8. *Малаховская-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Барчий И.Е., Переш Е.Ю.* // Неорган. материалы. -2011. -**47**, № 7. -С. 784—786.
9. *Asadov M.M., Babanly M.B., Kuliev A.A.* // Azerb. Khim. Zh. -1977. -№ 2. -P. 94—96.
10. *Мамедов А.Н., Асадов М.М., Кулиева С.А.* // Неорган. материалы. -1989. -**34**, № 10. -С. 2709—2711.
11. *Mucha I., Sztuba Z., Gawei W.* // J. Phase Equilibria. -2003. -**24**, № 2. -P. 147—150.
12. *Самсонов Г.В. Дроздова С.В.* Сульфиды. -М.: Металлургия, 1972.
13. *Оболончик В.А.* Селениды. -М.: Металлургия, 1972.
14. *Чижиков Д.М., Счастливий В.П.* Теллур и теллуриды. -М.: Наука, 1966.
15. *Асадов М.М., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // Неорган. материалы. -1977. -**13**, № 8. -С. 1520—1521.
16. *Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. -М.: Изд-во МГУ, 1987.
17. *Барчій І.Є.* // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 11. -С. 18—23.

Ужгородський національний університет

Надійшла 30.12.2013

УДК 547.321+547.979+547.831

О.И.Чернега, А.Д.Качковский, Л.М.Ягупольский, Ю.Л.Ягупольский

СИНТЕЗ ХИНОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С АТОМАМИ ФТОРА В ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПИ

По реакции Стилле взаимодействием 2-иодхинолина с трибутилтрифторвинил-, трибутилдифторхлорвинил- и трибутилперфторбутадиенилоловом получены 2-трифторвинил, 2-(2-хлордифторвинил)- и 2-перфторбутадиенилхинолины. Синтезирован первый представитель цианиновых красителей хинолинового ряда с полностью фторированной полиметиновой цепью, а также серия хинокарбо- и дикарбоцианинов с частично фторированной полиметиновой цепью. Исследовано влияние атомов фтора введенных в хромофор ряда карбо- и дикарбохиноцианинов. Показано, что атом фтора, несмотря на его высокую электроотрицательность, проявляет себя как сильный электронодонорный заместитель и сдвигает максимумы поглощения согласно правилу ФДН: в нечетных положениях цепи — в длинноволновую, а в четных — в коротковолновую область.

ВВЕДЕНИЕ. В ряду цианиновых красителей, модифицированных атомами и группами в полиметиновой цепи, особое место занимают фторсодержащие соединения [1]. Атом фтора, наиболее электроотрицательный элемент, находясь у sp^2-гибридизованного атома углерода, проявляет выраженный донорный эффект сопряжения, что приводит к изменениям полосы поглощения красителей в соответствии с правилом Ферстера–Дьюара–Нотта (ФДН) [2—4]. При изучении цианиновых красителей с фторированной цепью сопряжения ранее нами были получены бензотиакарбо- и дикарбоцианины с полностью фторированной полиметиновой цепью [5, 6]. Проведено комплексное — спектральное и квантово-химическое — исследование влияния атомов фтора в полиметиновой цепи на спектральные свойства, молекулярную геометрию, электронное строение, а также на электронные переходы как в первое, так и последующие возбужденные состояния [7]. Таким образом, основные закономерности были выявлены только в ряду бензотиацианинов — красителей с гетероостатками средней электронодонорности [8].

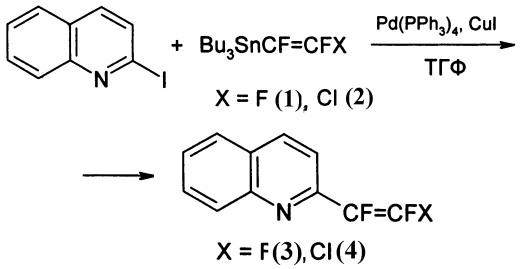
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Цель настоящей работы — изучение влияния атомов фтора в различных положениях полиметиновой цепи на свойства хиноцианинов — красителей, содержащих гетероциклическое ядро более высокой электронодонорности, чем бензотиазол. Известны лишь несколько хиноцианиновых красителей с отдельными атомами фтора в полиметиновой цепи, однако это труднодоступные соединения [9]. Методы синтеза хиноцианиновых красителей с полностью фторированной трехметиновой и более длинными цепями не разработаны и, по нашему мнению, они представляют значительный интерес для теории цветности органических соединений и нелинейной оптики как объекты выявления новых закономерностей.

Ранее показано, что базовыми соединениями для синтеза тиацианиновых красителей с полностью фторированной полиметиновой цепью являются 2-трифторвинил-, 2-дифторхлорвинил-, 2-перфторбутадиенилбензотиазолы и их четвертичные соли. Для их синтеза нами было использовано катализированное палладием кросс-сочетание 2-иодбензотиазола и винилстаннанов, протекающее в мягких условиях [5, 6]. Мы предположили, что этот метод является общим и может быть использован для синтеза 2-трифторвинил-, 2-дифторхлорвинил- и 2-перфторбутадиенилхинолинов, ранее не известных.

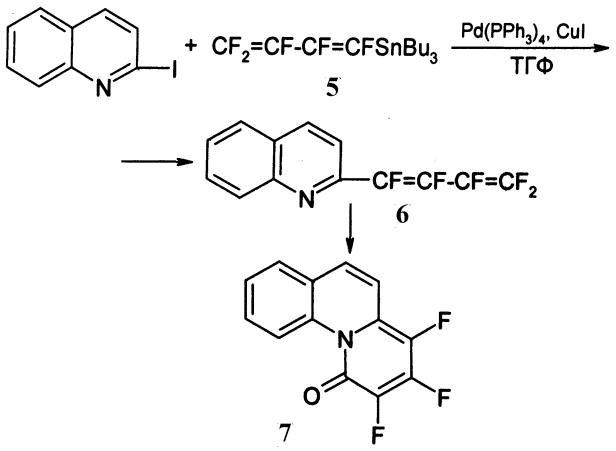
Нами установлено, что подобно 2-иодбензотиазолу, 2-иодхинолин вступает в реакцию кросс-сочетания с трифторвинилтрибутилоловом (1) в присутствии $Pd(PPh_3)_4$, что приводит к образованию 2-трифторвинилхинолина (3) с высоким выходом. Соединение 3 склонно к полимериза-

© О.И.Чернега, А.Д.Качковский, Л.М.Ягупольский, Ю.Л.Ягупольский, 2014

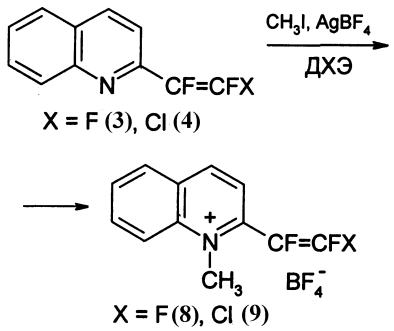
ции, выделить и очистить его удалось лишь в атмосфере аргона многократной перекристаллизацией с вымораживанием из пентана с выходом 81 %. Реакция кросс-сочетания 2-иодхинолина и дифторхлортрибутилова (2) протекает значительно медленнее, 2-дифторхлорвинилхинолин (4) выделен в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров с невысоким выходом — 32 %.



Особенно чувствительной к концентрационному и температурному факторам оказалась реакция между 2-иодхинолином и перфторбутадиенилтрибутилоловом (5). Нами найдены условия, в которых выход 2-перфторбутадиенилхинолина (6), по данным спектров ЯМР ^{19}F относительно фторбензола в качестве внутреннего стандарта, составил 78 %, однако выделить продукт 6 из реакционной смеси не удалось из-за его легкой циклизации с последующим гидролизом активированной атомом азота гетероцикла фторметиновой группы в пиридохинолон (7), который был выделен с выходом 67 % и полностью охарактеризован:



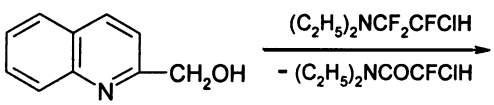
Алкилированием хинолинов 3 и 4 метилиодидом в присутствии $AgBF_4$ были получены соответствующие четвертичные соли 8 и 9 — исходные соединения для построения молекул хиноцианиновых красителей с атомами фтора в цепи сопряжения:

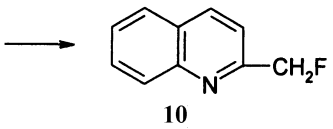


Ранее [5] нами был описан метод получения тиакарбоцианина с полностью фторированной полиметиновой цепью, заключающийся в конденсации четвертичной соли 2-трифторвинилбензотиазола в присутствии фторид-иона. Для синтеза хинокарбоцианина с полностью фторированной цепью по этой схеме мы исследовали превращение соли 8 под действием CsF, KF, Me_4NF в ацетонитриле. Образование красителя с $\lambda_{макс}$ 634 нм происходит в незначительных количествах, что удалось зафиксировать лишь с помощью спектров поглощения. Поэтому нами исследован другой метод — конденсация соли 8 с метиленовым основанием 2-фторметилхинолина, аналогично работам [10, 11].

2-Фторметилхинолин 10 описан только в работе [12] как продукт реакции 1,2,2,2-тетрафторэтильного производного хинолина с алкоголятами, последующим кислотным гидролизом и декарбоксилированием. По приведенной в статье схеме мы ввели в реакцию 1,2,2-трифторвинилхинолин 3 и получили 2-фторметилхинолин с низким выходом, что нельзя отнести к препаративным методикам.

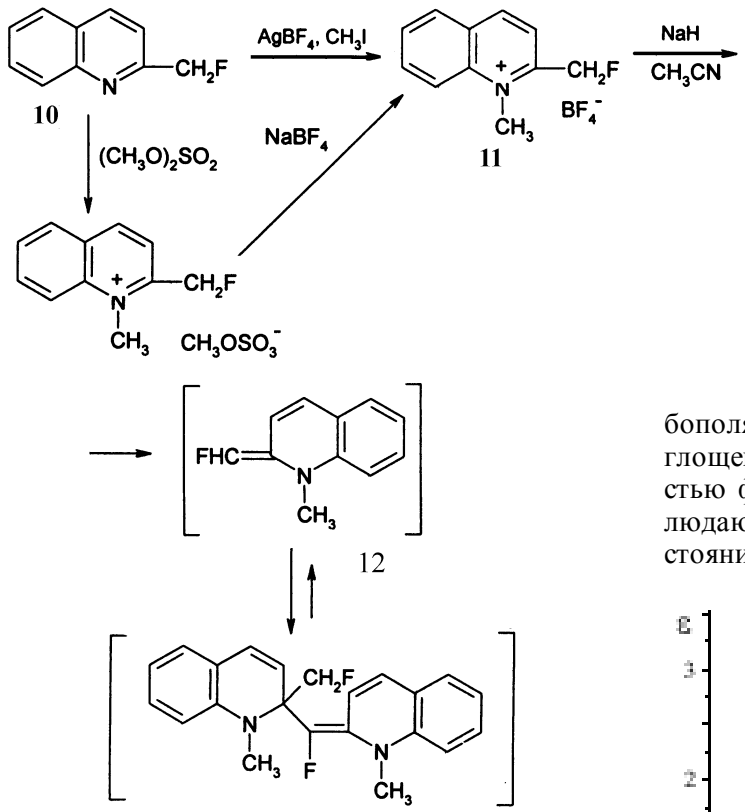
Ранее в нашей лаборатории также был разработан метод синтеза 2-фторметилхинолина (10) [13] — взаимодействием 2-хинолинметанола с реактивом Яровенко. Мы модифицировали этот метод — оптимизировали условия проведения реакции, выделения и очистки для получения индивидуального продукта 10 без примеси фторхлор-



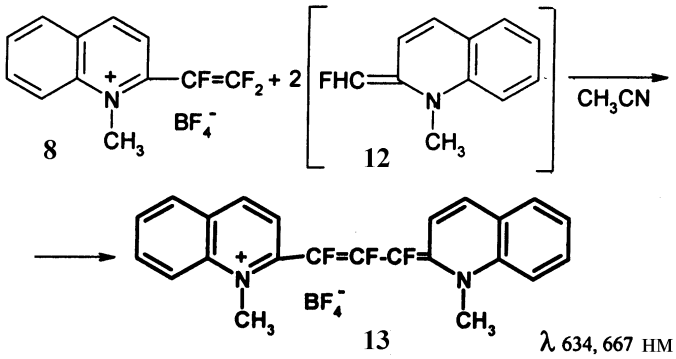


ацетамида. Полученный продукт — прозрачная подвижная жидкость, неустойчивая при хранении.

Алкилированием 2-фторметилхинолина 10 метилиодидом в присутствии $AgBF_4$ была получена четвертичная соль 11. В качестве алкилирующего агента также можно использовать диметилсульфат с последующей заменой аниона водным раствором $NaBF_4$:



Метиленовое основание 2-фторметилхинолина (12) получено депротонированием четвертичной соли 11 гидридом натрия в растворе ацетонитрила. Как и метиленовые основания 2-фторметилбензотиазола [6] и 2-метилбензотиазола [14, 15], соединение 12, по данным ЯМР ^{19}F, существует в виде димера, в растворе устойчиво до –5—0 °С и используется как реагент без выделения. В реакциях образования цианиновых красителей четвертичными солями азотистых гетероциклов димеры метиленовых оснований реагируют как мономеры [10, 15, 16].



Первый представитель красителей хинолинового ряда хинокарбоцианин (13) с полностью фторированной полиметиновой цепью получен при конденсации четвертичной соли 8 и метиленового основания 12.

Ранее на основании квантово-химических расчетов для красителя 13 был предложен максимум поглощения 634 нм [17], что согласуется с экспериментальным максимумом в этой области. Однако, как видно из рис. 1, в слабополярном хлористом метилене в спектре поглощения хиноцианинового красителя с полностью фторированной полиметиновой цепью наблюдаются два максимума — 634 и 667 нм. Расстояние между ними равно 780 $см^{-1}$, что значи-

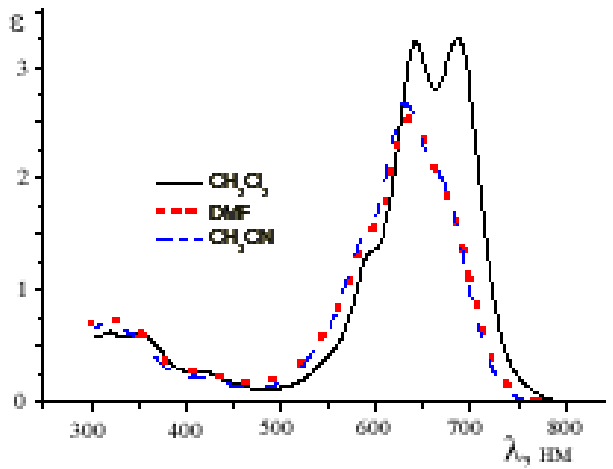


Рис. 1. Спектры поглощения красителя 13.

тельно меньше частоты колебательного перехода (≈1200—1300 $см^{-1}$). В более полярных растворителях (диметилформамид, ацетонитрил) соотношение интенсивностей пиков меняется (рис. 1). Наиболее вероятной причиной таких спектральных свойств может быть появление в растворе двух конформеров с разными длинами волн первого электронного перехода и с различной чувствительностью к полярности растворителя. Наличие конформерных структур у цианиновых красителей ранее было доказано [18, 19]. Их происхождение можно связать с пространственными затруднениями, которые привносит хинолиновое ядро.

Из рис. 2, где приведена оптимизированная молекулярная геометрия красителя 13 и его незамещенного аналога 21, видно, что даже в незамещенном в цепи красителе (рис. 2,*а*) существуют пространственные затруднения, вызванные отталкиванием объемистой метильной группы у атома азота и атомом водорода в α-положении, так что хинолиновое ядро оказывается повернутым на 12° относительно полиметиновой цепи. Для красителя 13 с атомами фтора расчеты предсказывают значительно большие пространственные затруднения (рис. 2,*б*): поворот по первой связи в полиметиновой цепи достигает 24°, кроме того, происходит поворот и по второй связи на 14°. Вследствие этого возможно существование других конформеров: с переходом в цис-конформацию одной концевой группы или даже обоих концевых остатков. Как видно из рис. 2,*в*, пространственные затруднения практически такие же, как и для структуры 2,*б*, следовательно, в цис-конформерах молекула красителя 13 имеет неплоскостное строение хромофора. Следует отметить, что в несимметричном моно-цис-изомере нарушается и симметричное распределение заряда, в результате чего появляется дипольный момент, что может объяснить различие в чувствительности разных конформеров к влиянию полярности растворителя.

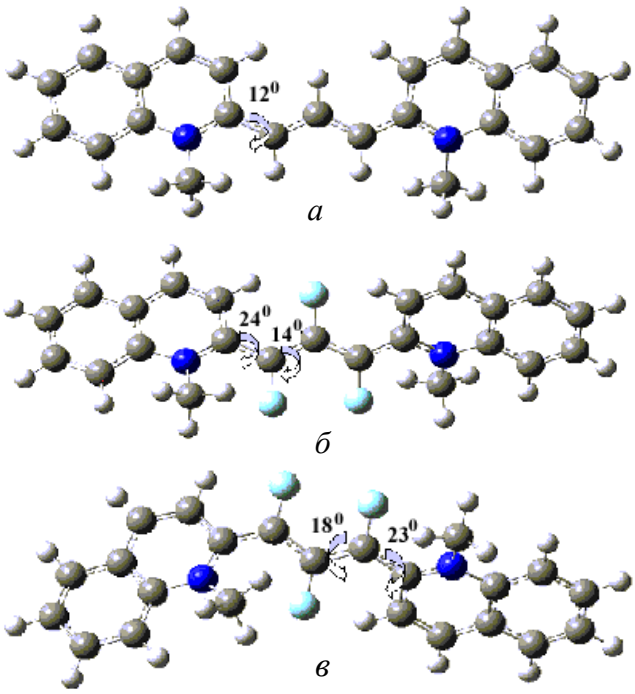
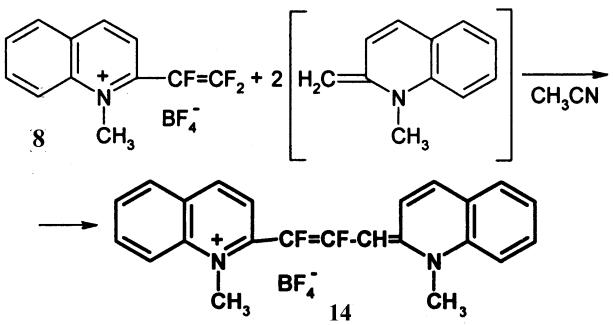


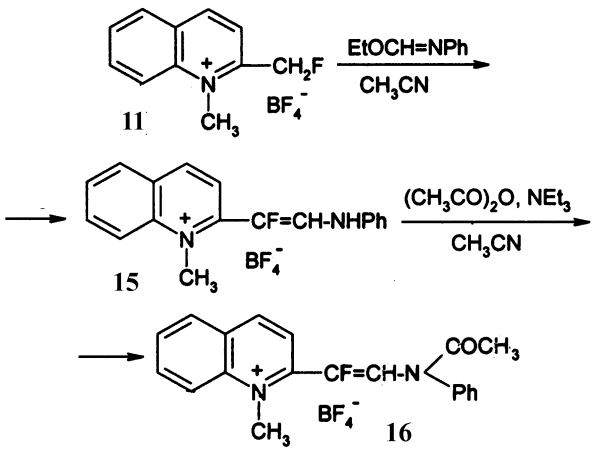
Рис. 2. Оптимизированная молекулярная геометрия незамещенного хинокарбоцианина 21 (*а*) и двух изомеров хинокарбоцианина с полностью фторированной полиметиновой цепью 13 (*б*, *в*).

Для изучения влияния отдельных атомов фтора в полиметиновой цепи нами был синтезирован ряд хинокарбоцианинов с частично фторированной полиметиновой цепью. Конденсацией соли 8 и метиленового основания 2-метилхинолина получен краситель 14 с атомами фтора в α,β-положениях цепи сопряжения, $\lambda_{макс}$ 628 нм:

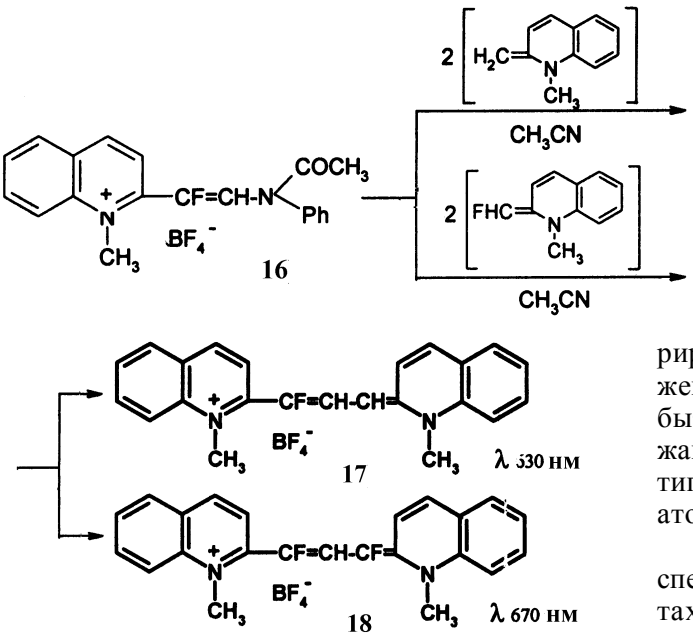


В соответствии с правилом ФДН атом фтора в α-положении полиметиновой цепи углубляет, а в β-положении повышает окраску красителя, батохромный эффект в целом составляет 26 нм по сравнению с не содержащим атомов фтора хинокарбоцианином. Превалирующее влияние на окраску атомов фтора в нечетных положениях можно объяснить данными работы [20], в которой показано, что влияние заместителей в полиметиновой цепи по эффекту сопряжения в пять раз превосходит их действие по индуктивному эффекту.

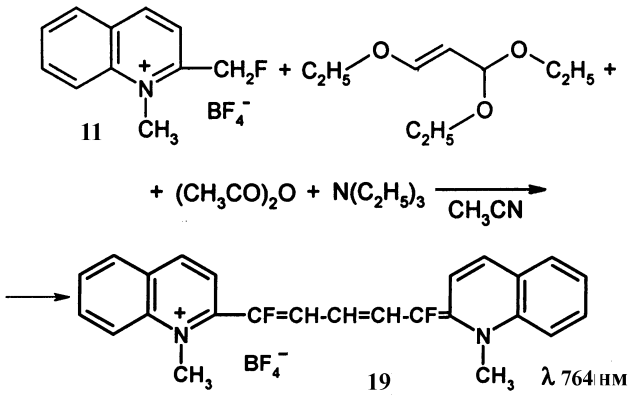
Для получения хинокарбоцианинов с атомами фтора в α- и α,γ-положениях полиметиновой цепи может быть использована соль 16, содержащая легко уходящую группу –N(COCH$_3$)Ph. Следует отметить, что такой подход для синтеза фторсодержащих красителей ранее не применялся. Для синтеза соли 15 в качестве исходного продукта была использована соль 11:



У красителей 17 и 18 наблюдается значительный сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область. Краситель 17 с атомом фтора в α- положении окрашен на 28 нм, а краситель 18, содержащий фтор в α- и γ- положениях цепи, окрашен уже на 68 нм глубже, чем аналогичный нефторированый хинокарбоцианин.



Из соли 11 и 1,3,3-этоксипропена в присутствии уксусного ангидрида и триэтиламина в ацетонитриле синтезирован α,ω-дифторхинодикарбоцианин 19 с $\lambda_{макс}$, равной 764 нм, что на 60 нм глубже, чем у нефторированного хинодикарбоцианина:



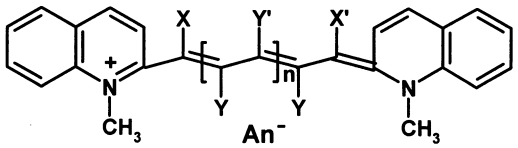
При сопоставлении спектров поглощения дикарбоцианина 19 с карбоцианином 18 наблюдается характерный сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область при удлинении полиметиновой цепи на виниленовый фрагмент (приблизительно 100 нм).

Сравнение максимумов поглощения красителей 17, 18 и 19 позволяет оценить влияние атомов фтора в α,α'-положениях полиметиновой цепи карбо- и дикарбохиноцианинов, как углубляющих окраску на 30—34 нм. В ряду α,α'-фторзамещенных тиацианинов эта величина составляет 23—27 нм. Таким образом, атом фтора, согласно правилу ФДН, в α,α'-положениях полиметиновой цепи углубляет окраску красителей. Спектральные данные полученных красителей приведены в таблице.

Таким образом, разработанные методы получения хинолинов с непредельными фторированными группировками во втором положении ядра и красителей на их основе могут быть использованы для получения фторсодержащих гетероциклических соединений других типов и цианиновых красителей, содержащих атомы фтора в полиметиновой цепи.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M40, в 1 см кюветах при концентрациях растворенного вещес-

Максимумы поглощения хинокарбо- и дикарбоцианинов



Соединение	*n*	*X*	*Y*	*Y'*	*X'*	$\lambda_{макс}$	$\Delta\lambda_{макс}$
						нм	
13	0	F	F	—	F	634	+32
						667	+65
14	0	F	F	—	H	628	+26
17	0	F	H	—	H	630	+28
18	0	F	H	—	F	670	+68
20	0	H	F	—	H	568	–34 [9]
21	0	H	H	—	H	602 [21]	
19	1	F	H	H	F	764	+60
22	1	H	F	F	H	694	–10 [9]
23	1	H	H	F	H	717	+13 [1]
24	1	H	H	H	H	704 [22]	

тва 10^{-5} моль·л$^{-1}$. Для колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (Aldrich) и Al_2O_3 90 нейтр. II–III Brockmann (Merck). Чистоту красителей контролировали с помощью ТСХ (Silufol UV254, элюент — ацетонитрил). Спектры ЯМР ^{1}H и ^{19}F измеряли на спектрометре Varian VXR-300 с рабочей частотой 299.9 и 188.1 МГц соответственно, внутренний стандарт — Me_4Si и CCl_3F. Спектры ЯМР ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX 500 при рабочей частоте 125 МГц.

Реакции проводили под сухим аргоном, используя прокаленную посуду и свежеперегнанные (непосредственно перед употреблением-растворители: пентан, гексан (перегнан над Na), ТГФ (свежеперегнан над Na/бензофенон), диэтиловый эфир (дважды перегнан над $LiAlH_4$, сохраняется над CaH_2), ацетонитрил (P_2O_5, CaH_2), нитрометан и дихлорэтан (P_2O_5, свежепрокаленный K_2CO_3), $CHCl_3$ (промыт раствором K_2CO_3, высушен $MgSO_4$, перегнан над прокаленным K_2CO_3). [$(CH_3)_4N$]F, CsF и KF были тщательно прокалены в вакууме перед использованием. BuLi 2.5 N в гексане получен от Aldrich, Bu_3SnCl — от Acros.

2-Трифторвинилхинолин (3). В прокаленный в вакууме реактор (100 мл), снабженный термометром, магнитной мешалкой, насадкой для ввода и выхода аргона, соединенной через счетчик пузырьков с H_2SO_4 с буферной камерой с аргоном, помещали раствор 2.04 г (8 ммоль) 2-иодхинолина [23] и 0.46 г (0.4 ммоль) $Pd(PPh_3)_4$ в 30 мл свежеперегнанного тетрагидрофурана, медленно нагревали до 40 °С, выдерживали 5 мин при этой температуре. После охлаждения до 0 °С присыпали в одну порцию 1.5 г (8 ммоль) CuI и из шприца, через септум, прибавляли раствор 3.41 г (9.2 ммоль) станнана 1 [5] в 10 мл тетрагидрофурана за 30 мин. Выдерживали при 0 °С еще 30 мин, затем за 30—40 мин доводили температуру до комнатной, размешивали 20 ч при 45—50 °С. Растворитель отгоняли в вакууме без нагревания, смесь продуктов реакции экстрагировали гексаном (3x15 мл). Осадок отфильтровывали и промывали 15 мл гексана, растворитель полностью удаляли при пониженном давлении без нагревания, полученную смесь перекристаллизовывали из пентана (10 мл) с вымораживанием. Продукт устойчив при –18 °С в течение суток. Выход: 1.3 г (81 %). Т.пл. 60—62 °С. Спектр ^{1}H ЯМР (δ, м.д., $CDCl_3$) 7.56–8.22 (6H, м, Qu). ^{19}F ЯМР (δ, м.д., $CDCl_3$) –94.2 (1F, дд, *J*=50.1, 33.2 Гц), –107.8 (1F, дд, *J*=110.1, 50.1 Гц), –180.8 (1F, дд, *J*=110.1, 33.2 Гц); ^{13}C ЯМР (δ, м.д., $CDCl_3$) 154.98 (тд, *J*=293.7, 47.4 Гц), 147.29, 146.81 (дм, *J*=24.4 Гц), 136.43, 129.86, 129.17, 128.61 (ддд, *J*=208.6, 44.5, 19.5 Гц), 127.15, 126.90, 126.77, 116.92 (м).

Найдено, %: C 62.58, H 2.92, F 27.47. $C_{11}H_6F_3N$. Вычислено, %:C 63.16, H 2.89, F 27.25.

2-(2-Хлор-1,2-дифторвинил)хинолин (4). Синтезировали аналогично соединению 3 из 2-иодхинолина [23] и станана 2 [6], реакцию проводили 72 ч. Тетрагидрофуран отгоняли в вакууме без нагревания, смесь продуктов реакции экстрагировали гексаном (3x20 мл). Отфильтровывали осадок, промывали гексаном (20 мл), растворитель полностью удаляли при пониженном давлении без нагревания, полученную смесь хроматографировали на силикагеле, элюент — гексан : бензол (10:3), первую порцию (30 мл) отбрасывали. Продукт 4 выделяли в виде смеси цис-, транс-изомеров. Выход 0.36 г (32 %). Трансизомер 4 удалось выделить в индивидуальном состоянии методом колоночной хроматогра-

фии, т.пл. 78—80 °С. Спектр ^{1}H ЯМР (δ, м.д., $CDCl_3$) 7.56–8.24 (6H, м, Qu). ^{19}F ЯМР (δ, м.д., $CDCl_3$) цис-: –95.66 (1F, д, *J*=11.6 Гц), -139.64 (1F, д, *J*=11.6 Гц), транс-: –111.66 (1F, д, *J*=128.1 Гц), –151.01 (1F, д, *J*=128.1 Гц).

Найдено, %: C 58.68, H 2.73, F 16.67. $C_{11}H_6ClF_2N$. Вычислено, %: C 58.56, H 2.68, F 16.84.

2-Пентафторбута-1,3-диенилхинолин (6) и (2,3,4-трифтор-1H-пиридо[1,2-a]хинолин-1-он) (7). В прокаленный в вакууме реактор (100 мл), снабженный термометром, магнитной мешалкой, насадкой для ввода и выхода аргона, соединенной через счетчик пузырьков с H_2SO_4 с буферной камерой с аргоном, помещали раствор 1.02 г (4 ммоль) 2-иодхинолина [23] и 0.46 г (0.4 ммоль) $Pd(PPh_3)_4$ в 30 мл свежеперегнанного тетрагидрофурана, медленно нагревали до 40 °С, выдерживали 5 мин при 40 °С. Охлаждали до 0 °С, присыпали в одну порцию 0.75 г (4 ммоль) CuI и из шприца, через септум, прибавляли раствор 2.6 г (6 ммоль) станана 5 [6] в 15мл тетрагидрофурана за 40 мин. Выдерживали при 0 °С еще 30 мин, за 30—40 мин доводили температуру до комнатной и размешивали 20 ч при 40—45 °С.

Мониторинг реакционной смеси проводили с помощью спектров ЯМР ^{19}F, выход хинолина 6 в реакционной смеси определяли с помощью спектров ЯМР ^{19}F относительно фторбензола в качестве внутреннего стандарта. Спектр ^{19}F ЯМР (δ, м.д., ТГФ) –96.5 (1F, дд, *J*=48.5, 32.5 Гц), –107.5 (1F, дм, *J*=115.9 Гц), –146.0 (1F, дм, *J*=134.5 Гц), –157.6 (1F, дд, *J*=134.5, 32.5 Гц), –183.8 (1F, дд, *J*=115.9, 32.5 Гц). Выход: 78 %. ТГФ полностью удаляли при пониженном давлении без нагревания, из остатка экстрагировали смесь продуктов реакции гексаном (3x20 мл). Отфильтровывали осадок и промывали его гексаном (20 мл). Растворитель полностью удаляли при пониженном давлении без нагревания, полученную смесь хроматографировали на Al_2O_3, первую порцию гексана (30 мл) отбрасывали, продукт 7 элюировали смесью гексан:бензол (1:1). Выход 0.72 г (67 %). Т.пл. 190—191 °С. Спектр ^{1}H ЯМР (δ, м.д., DMCO-d_6) 7.53–7.89 (5H, м, Ar), 9.81 (1H, д, *J*=8.8 Гц). ^{19}F ЯМР (δ, м.д., DMCO-d_6) –146.06 (1F, т, *J*=24.2 Гц), –159.44 (1F, дд, *J*=24.2, 8.7 Гц), –172.28 (1F, дд, *J*=24.2, 8.7 Гц). ^{13}C ЯМР (δ, м.д., $CDCl_3$) 156.38 (дд, *J*=21.2, 6.9 Гц), 145.31 (дд, *J*=271.0, 13.3 Гц), 136.61(дм, *J*=243.47 Гц), 135.33, 132.26 (дд, *J*=235.8, 13.3 Гц), 129.84, 129.56, 128.25, 127.40, 126.09 (дм, *J*=21.2 Гц), 125.28, 114.46.

Найдено, %: C 63.00, H 2.68, N 5.37. $C_{13}H_6F_3NO$. Вычислено, %: C 62.66, H 2.43, N 5.62.

Тетрафторбораты 1-метил-2-(1,2,2-трифторвинил)хинолина (8) и 1-метил-2-(2-хлор-1,2-дифторвинил)-хинолина (9). К охлажденному льдом раствору основания 3 (1.05 г, 5 ммоль) или 4 (1.128 г, 5 ммоль) и иодистого метила (12 ммоль) в дихлорэтане (20 мл) прибавляли в одну порцию $AgBF_4$ (1.27 г, 6.5 ммоль). Размешивали при комнатной температуре (20 °С) 24 ч, растворитель полностью удаляли при пониженном давлении без нагревания при 20 °С. Остаток сушили в вакууме (0.5 мм) 1 ч, прибавляли нитрометан (7 мл) и отфильтровывали AgI в токе аргона с помощью воронки для сухого фильтрования. Фильтрат концентрировали в вакууме до объема 2—2.5 мл и осаждали четвертичную соль безводным эфиром (50 мл). Декантировали растворитель и повторно переосаждали соль из нитрометана (2 мл) эфиром (30 мл). Декантировали растворитель, соль сушили в вакууме (0.5 мм) при 20 °С 4 ч. Выход соли 8 1.43 г (92 %). Т.пл. 205—207 °С (разл.) Спектр ^{1}H ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) 4.74 (1H, м, CH_3), 8.13–9.32 (6H, м, Qu). ^{19}F ЯМР (д, м.д., CD_3NO_2) –87.26 (1F, дд, *J*=40.7, 31.3 Гц), –101.16 (1F, дд, *J*=115.3, 40.7 Гц), –150.41 (4F, с, BF_4) –168.13 (1F, дд, *J*=115.3, 31.3 Гц). ^{13}C ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) 153.36 (тд, *J*=298.2, 43.7 Гц), 146.11, 138.55, 135.13, 128.84, 128.76 (д, *J*=39.8 Гц), 128.34, 128.05, 121.33 (м), 121.01 (ддд, *J*=233.0, 48.4, 24.2 Гц), 116.64, 40.22.

Найдено, % C 46.36, H 3.06, F 42.99. $C_{12}H_9BF_7N$. Вычислено, %.: C 46.34, H 2.92, F 42.76.

Выход соли 9 1.34 г (82 %). Т.пл. 148—150 °С (разл.). Спектр ^{19}F ЯМР (δ, м.д., CH_3NO_2) транс: –103.24 (1F, д, *J*=133.4 Гц), –141.23 (1F, д, *J*=133.4 Гц), –152.20 (4F, с, BF_4).

Найдено, %: C 44.21, H 2.59, N 4.36. $C_{12}H_9BClF_6N$. Вычислено, %: C 44.01, H 2.77, N 4.28.

2-Фторметилхинолин (10). К раствору 2-оксиметилхинолина [24] 3.95 г (25 ммоль) в 50 мл сухого бензола, охлажденному до –5—0 °С, прикапывали из капельной воронки 9.48 г (50 ммоль) реактива Яровенко так, чтобы температура не поднималась выше 30 °С. Размешивали 3—4 ч при температуре 30—35 °С. Полноту протекания реакции контролировали по ТСХ. Продукт

10 экстрагировали из реакционной смеси охлажденным водным раствором 3.5 N HCl (3x60 мл), объединенный экстракт промывали бензолом (2x30 мл) для удаления следов фторхлорацетамида. Кислый экстракт охлаждали и прибавляли 20 %-й водный раствор NaOH до сильнощелочной реакции. Маслообразный 2-фторметилхинолин 10 экстрагировали диэтиловым эфиром (5x50 мл), сушили $MgSO_4$ один час, фильтровали через свежий $MgSO_4$, растворитель упаривали, остаток хроматографировали на силикагеле (l = 25 см, d = 1 см), элюент гексан:бензол (1:1). Выход 2.23 г (56 %). Т.кип. 52—53 °C (0.5 мм). Спектр ^{1}H ЯМР (δ, м.д., $CDCl_3$) 5.65 (2H, д, J=47.3 Гц, CH_2F), 7.53–8.24 (6H, м, Qu). ^{19}F ЯМР (δ, м.д., $CDCl_3$) –221.87 (1F, т, J=47.3 Гц, CH_2F). ^{13}C ЯМР (δ, м.д., $CDCl_3$) 156.74 (д, J=21.37 Гц), 142.42, 137.02, 129.87, 128.98, 127.66, 127.65, 126.63, 118.24, 84.98 (д, J=71 Гц, CH_2F).

Найдено, %: C 74.39, H 5.22, F 11.96. $C_{10}H_8FN$. Вычислено, %: C 74.52, H 5.00, F 11.79.

Тетрафторборат 2-(фторметил)-1-метилхинолина (11). Смесь 2-фторметилхинолина 10 3.22 г (20 ммоль) и диметилсульфата 2.77 г (22 ммоль) нагревали с перемешиванием 2 ч при температуре в бане 90—100 °C. Реакционную смесь промывали безводным эфиром, сушили. Растворяли в дистиллированной воде (10 мл) и прибавляли к раствору $NaBF_4$ 4.4 г (40 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды. Выпавшую соль отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Выход 4.77 г (91 %). Т. пл. 189—190 °C (разл.). Спектр ^{1}H ЯМР (δ, м.д., DMCO-d_6) 4.39 (3H, с, CH_3), 6.24 (2H, д, J=45.1 Гц, CH_2F), 8.07–9.29 (6H, м, Qu). ^{19}F ЯМР (δ, м.д., DMCO-d_6) –48.2 (4F, с, BF_4), –224.1 (1F, т, J=45.1 Гц, CH_2F). ^{13}C ЯМР (δ, м.д., DMCO-d_6) 156.95 (д, J=20.12 Гц), 146.98, 139.09, 135.83, 130.41, 129.81, 128.42, 119.82 (д, J=13.83 Гц), 118.52, 80.37 (д, J=173.53 Гц, CH_2F), 39.16 (CH_3).

Найдено, %: C 49.84, H 4.12, F 36.41. $C_{11}H_{11}BF_5N$. Вычислено, %: C 50.23, H 4.22, F 36.12.

2-(Фторметилен)-1-метил-1,2-дигидрохинолин (12). К раствору соли 11 0.4 г (1.52 ммоль) в 7 мл безводного ацетонитрила (свежеперегнанного над CaH_2), охлажденного до –30 °C в токе аргона прибавляли 0.09 г NaH (2.28 ммоль, 60 % в минеральном масле) и размешивали под аргоном при –25 °C 20 мин, еще за 30 мин доводили температуру до –5—0 °C. Реакционную смесь фильтровали в токе аргона с помощью воронки для сухого фильтрования. Выход метиленового основания 12 в фильтрате определяли с помощью спектров ЯМР ^{19}F относительно фторбензола в качестве внутреннего стандарта. Без выделения и дальнейшей очистки раствор метиленового основания 12 применяли для синтеза красителей. Выход 55—60 %. Спектр ^{19}F ЯМР (δ, м.д., CH_3CN) –153.7 (1F, с, C=F), –207.6 (1F, т, J=46.8 Гц, CH_2F).

1-Метил-2-[1,2,3-трифтор-3-(1-метилхинолин-2(1H)-илиден)проп-1-ен-1-ил]хинолиний тетрафторборат (13). К раствору 0.12 г (0.38 ммоль) соли 8 (отвешенной в сухой камере) в 3 мл безводного свежеперегнанного ацетонитрила прибавляли раствор метиленового основания фторметилхинолина 12 (0.76 ммоль). Оставляли при 10—15 °C на 48 ч в защищенном от света месте в атмосфере аргона. Высаживали безводным эфиром (60—70 мл), промывали (2x15мл) эфиром, сушили. Очищали хроматографией на силикагеле, элюент $CHCl_3$: CH_3CN (20:5), сушили в вакууме, хранили при –18 °C. Выход 0.04 г (23 %). Т.пл. 216—218 °C, $\lambda_{макс}$ 634, 667 нм (CH_3CN), $\lambda_{макс}$ 641, 687 нм (CH_2Cl_2), ε $3.25\cdot10^4$ л/(моль·см). Спектр ^{1}H ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) 4.03 (6H, с, $2CH_3$), 7.58–8.12 (12H, м, 2Qu). ^{19}F ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) –127.33 (1F, т, J=70.7 Гц), –152.91 (4F, с, BF_4) –154.69 (2F, д, J=70.7 Гц). ^{13}C ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) 143.72, 138.42, 135.89, 131.02, 127.00 (CF=), 126.73, 124.47, 123.90 (2CF=), 118.60, 116.20, 114.58, 39.19 (CH_3).

Найдено, %: C 59.01, H 3.69, N 6.18. $C_{23}H_{18}BF_7N_2$. Вычислено, %: C 59.25, H 3.89, N 6.01.

2-[1,2-Дифтор-3-(1-метил-1H-хинолин-2-илиден)-пропенил]-1-метилхинолиний тетрафторборат (14). К 0.2 г (0.64 ммоль) соли 8, отвешенной в сухой камере, прибавляли раствор метиленового основания 2-метилхинолина [25] (1.5 ммоль) в 5 мл ацетонитрила, герметично закрыв, оставляли при комнатной температуре (25 °C) на 3—4 ч. Осаждали безводным эфиром (30 мл), дополнительно промывали эфиром (15 мл), сушили в вакууме. Хроматографировали на силикагеле, элюент $CHCl_3$: CH_3CN (20:7). Выход 0.11 г (38 %). Т.пл. 240—241 °C (разл). $\lambda_{макс}$ 628 нм (CH_3CN), ε $=10.01\cdot10^4$ л/(моль·см). Спектр ^{1}H ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) 2.13 (3H, с, CH_3), 4.04 (3H, с, CH_3), 5.85

(1H, д, J=33.7 Гц, CH=), 7.49–8.04 (12H, м, 2Qu). ^{19}F ЯМР (δ, м.д., CH_3NO_2) –117.33 (1F, дд, J= =88.2, 33.7 Гц), –153.19 (4F, с, BF_4) –160.81 (1F, д, J=88.2 Гц).

Найдено, %: C 60.01, H 4.12, N 6.64. $C_{23}H_{19}BF_6N_2$.Вычислено, %: C 61.63, H 4.27, N 6.25.

2-[(Z)-2-анилино-1-фторвинил]-1-метилхинолиний тетрафторборат (15). Соль 11 1.06 г (4 ммоль) и этилфенилимидоформиат 1.19 г (8 ммоль) в 10 мл безводного ацетонитрила кипятили 4 ч. Реакция остановилась через 3—4 ч. Прибавляли дополнительно эквивалентное количество этилфенилимидоформиата и кипятили еще 3—4 ч. Приливали к реакционной смеси безводный эфир (50 мл) и оставляли в холодильнике (5 °C) до полного осаждения четвертичной соли 15. Растворитель декантировали и дополнительно промывали эфиром (2x20мл), соль перекристаллизовывали из этанола и сушили. Выход 1.05 г (72 %). Т.пл. 227 °C (разл.). Спектр ^{1}H ЯМР (δ м.д., DMCO-d_6), 4.29 (3H, с, CH_3), 7.11–7.55 (5H, м, C_6H_5), 7.76–8.64 (6H, м, Qu), 8.52 (1H, д, J=26.6 Гц, =CH), 10.64 (1H, с, –NH). ^{19}F ЯМР (δ, м.д., DMCO-d_6) –145.5 (1F, д, J=26.6 Гц), –149.5 (4F, с, BF_4). ^{13}C ЯМР (δ, м.д., DMCO-d_6) 149.06 (д, J=12.6 Гц), 140.45, 139.75, 139.68, 135.71 (д, J=227.8 Гц), 133.68, 132.05 (д, J=8.7 Гц), 129.38, 129.24 (2C), 127.48, 125.93, 123.91, 120.19, 118.06, 116.96 (2C), 42.63 (д, J=12.4 Гц).

Найдено, %: C 59.04, H 4.31, N 7.60. $C_{18}H_{16}BF_5N_2$. Вычислено, %: C 59.05, H 4.40, N 7.65.

2-{(Z)-2-[ацетил(фенил)амино]-1-фторвинил}-1-метилхинолиний тетрафторборат (16). К охлажденному (–10 °C) раствору соли 15 0.92 г (2.5 ммоль) в 5 мл безводного ацетонитрила прибавляли раствор 0.31 г (3 ммоль) уксусного ангидрида в 3 мл ацетонитрила и 0.3 г (3 ммоль) триэтиламина в 3 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали 30 мин при 0 °C и доводили до комнатной температуры (20 °C) за 30—40 мин, размешивали при этой температуре 2 ч. Прибавляли к реакционной смеси безводный эфир (50 мл) и оставляли в холодильнике (5 °C) до полного осаждения четвертичной соли 16. Растворитель декантировали и дополнительно промывали эфиром (2x10 мл), соль перекристаллизовывали из хлороформа, сушили. Выход 0.98 г (96 %). Т.пл. 176—177 °C (разл.). Спектр ^{1}H ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) 2.05 (3H, с, $COCH_3$), 4.51 (3H, с, $-NCH_3$) 7.45–7.62 (5H, м, C_6H_5), 7.99 (1H, д, J=27.4 Гц, =CH), 8.04–9.01 (6H, м, Qu). ^{19}F ЯМР (δ, м.д., CH_3CN) –130.1 (1F, д, J=27.4 Гц), –153.3 (4F, с, BF_4). ^{13}C ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) 168.36, 148.33 (д, J=20.2 Гц), 144.45, 138.09, 137.74, 135.28 (д, J=248.1 Гц), 128.02, 127.71, 127.28 (2C), 126.81, 126.61, 125.59(2C), 120.83, 118.96, 116.21, 40.33 (д, J=8.3 Гц), 18.96.

Найдено, %: C 58.76, H 4.15, N 6.73. $C_{20}H_{18}BF_5N_2O$. Вычислено, %: C 58.85, H 4.44, N 6.86.

2-[1-Фтор-3-(1-метил-1H-хинолин-2-илиден)-пропенил]-1-метилхинолиний тетрафторборат (17). К 0.41 г (1 ммоль) соли 16 прибавили раствор метиленового основания 2-метилхинолина [25] (1 ммоль) в 5 мл ацетонитрила, размешивали при температуре 25—30 °C 12 ч. Краситель осаждали безводным эфиром (40 мл), промывали (2x15 мл), сушили. Очищали хроматографией на силикагеле, элюент $CHCl_3$: CH_3CN (20:3). Выход 0.35 г (73 %), т.пл.>270°C, $\lambda_{макс}$ 630 нм (CH_3CN), ε =13.0·10^4 л/(моль·см). Спектр ^{1}H ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) 4.01 (3H, с, CH_3), 4.14 (3H, с, CH_3), 6.32 (1H, д, J=13.2 Гц, CH=), 7.43–7.95 (12H, м, 2Qu), 7.96 (1H, дд, J=30.2, 13.2 Гц, =CH). Спектр ^{19}F ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) –136.41 (1F, д, J=30.2 Гц,) –151.58 (4F, с, BF_4).

Найдено, %: C 64.15, H 4.48, N 6.53. $C_{23}H_{20}BF_5N_2$. Вычислено, %: C 64.21, H 4.69, N 6.51.

2-[1,3-Дифтор-3-(1-метил-1H-хинолин-2-илиден)пропенил]-1 метилхинолиний тетрафторборат (18). К 0.127 г (0.31 ммоль) соли 16 прибавляли раствор метиленового основания 12 (0.31 ммоль) в 5 мл ацетонитрила, нагревали 3 ч при 50—70 °C. Краситель осаждали безводным эфиром (40 мл), промывали (2x15 мл), сушили. Очищали хроматографией на силикагеле, элюент $CHCl_3$: CH_3CN (20:7). Выход 0.07 г (50 %). Т.пл. 227—228 °C (разл.), $\lambda_{макс}$ 670 нм (CH_3CN), ε = =7.9·10^4 л/(моль·см). Спектр ^{1}H ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) 4.16 (6H, с, $2CH_3$), 3.78 (1H, т, J=33.1 Гц, CH=), 7.54–7.99 (12H, м, 2Qu). ^{19}F ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) –138.261 (2F, д, J=33.1 Гц, 2CF=) –152.59 (4F, с, BF_4).

Найдено, %: C 60.68, H 4.12, N 6.53. $C_{23}H_{19}BF_6N_2$. Вычислено, %: C 61.63, H 4.27, N 6.25.

2-[1,5-Дифтор-5-(1-метил-1H-хинолин-2-илиден)пента-1,3-диен-1-ил]-1 метилхинолиний тет-

рафторборат (19). Смесь 0.3 г (1.14 ммоль) соли 11, 0.09 г (0.52 ммоль) 1,3,3-этоксипропена, 0.23 г (2.13 ммоль) уксусного ангидрида, 0.22 г (2.13 ммоль) триэтиламина нагревали 30 мин при 100 °С. Краситель осаждали безводным эфиром (30 мл), промывали (2×20 мл), сушили. Очищали хроматографией на силикагеле, элюент $CHCl_3$: CH_3CN (20:4). Выход 0.26 г (43 %). Т.пл. 238—239 °С (разл.), $\lambda_{макс}$ 764 нм (CH_3CN), $\varepsilon = 8.5 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Спектр ^{1}Н ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) 4.09 (6Н, с, $2CH_3$), 6.58 (1Н, т, J=12.8 Гц, CH=), 7.37 (2Н, дд, J=32.3, 12.8 Гц, 2CH=), 7.47–7.91 (12Н, м, 2Qu). ^{19}F ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) –132.35 (2F, д, J=32.3 Гц, 2CF=), –150.01 (4F, с, BF_4).

Найдено, %: С 59.08, Н 4.13, N 6.18. $C_{25}H_{21}BF_6N_2$. Вычислено, %: С 63.31, Н 4.46, N 5.91.

2-[3-(1-Метил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропенил]-1-метилхинолиний тетрафторборат (21). Синтезирован, как описано ранее [21]. Т.пл.> 270 °С. $\lambda_{макс}$ = 602 нм (CH_3CN), $\varepsilon = 17.4 \cdot 10^4$ л/(моль·см), $\lambda_{макс}$ = 611 нм (CH_2Cl_2), $\varepsilon = 18.37 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Спектр ^{1}Н ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) 3.91 (6Н, с, $2CH_3$), 6.42 (2Н, д, J=12.4 Гц, 2CH=), 7.38–7.89 (12Н, м, 2Qu), 8.41 (1Н, т, J=12.4 Гц, =CH).

Найдено, %: С 67.18, Н 5.19, N 6.86. $C_{23}H_{21}BF_4N_2$. Вычислено, %: С 67.01, Н 5.13, N 6.80.

2-[5-(1-Метил-1Н-хинолин-2-илиден)пента-1,3-диен-1-ил]-1-метилхинолиний тетрафторборат (24). Синтезирован, как описано ранее [22]. Т.пл.>270 °С. $\lambda_{макс}$ = 704 нм (CH_3CN), $\varepsilon = 12.2 \cdot 10^4$ л/(моль·см), $\lambda_{макс}$ = 718 нм (CH_2Cl_2), $\varepsilon = 14.5 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Спектр ^{1}Н ЯМР (δ, м.д., CD_3NO_2) 3.89 (6Н, с, $2CH_3$), 6.38 (2Н, д, J=12.9 Гц, 2CH=), 6.58.(1Н, т, J=12.9 Гц, CH=), 7.42–8.02 (14Н, м, 2Qu +2CH=).

Найдено, %: С 68.58, Н 5.33, N 6.42. $C_{25}H_{23}BF_4N_2$. Вычислено, %: С 68.51, Н 5.29, N 6.39.

РЕЗЮМЕ. За реакцією Стілле взаємодією 2-йодхіноліна з трибутилтрифторовініл-, трибутилдифторохлоровініл- і трибутилперфторобутадієнілловом одержані 2-трифторовініл-, 2-(2-дифторохлоровініл)- і 2-перфторобутадієнілхіноліни. Синтезовано першого представника ціанінових барвників хінолінового ряду з повністю фторованим поліметиновим ланцюгом, а також серію хінокарбо- та дикарбоціанінів з частково фторованим поліметиновим ланцюгом. Досліджено вплив атомів фтору введених в хромофор ряду карбо- і дикарбохіноціанінів. Показано, що атом фтору, незважаючи на його високу електронегативність, проявляє себе як сильний електронодонорний замісник і зсуває максимуми поглинання відповідно до правила ФДН: у непарних положеннях ланцюга — у довгохвильову, а в парних – в короткохвильову область.

SUMMARY. 2-Iodoquinoline reacted by the Stille interaction with tributyltrifluorovinyl-, tributylchlorodifluorovinyl-, and tributylperfluorobutadienyltin forming 2-trifluorovinyl-, 2-(2-chlorodifluorovinyl)- and 2-perfluorobutadienylquinolines. The first representative of cyanine dyes in quinoline series with completely fluorinated polymethine chain was synthesized, as well as series of the quinocarbo- and dicarbocyanines with partially fluorinated polymethine chain. Effect of the fluorine atoms introduced into chromophore was investigated in series of carbo- and dicarboquinocyanines. It has been shown that the most electronegative fluorine atom acts like an electron-donating substituent and shifts absorption maximum up to the FDK rule: in uneven positions of chain – in long-wave region, and in even – in shorter wavelengths respectively.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Гандельсман Л.З.* // Успехи химии. -1983. -**52**, № 10. -С. 1732—1759.
2. *Knott E.B.* // J. Chem. Soc. -1951. -**II**. -P. 1024—1028.
3. *Dewar M.J.S.* // J. Amer. Chem. Soc. -1952. -**74**, № 5. -P. 3350—3356.
4. *Forster T.* // Z. Phys. Chem. -1940. -**48**, № 1. -P. 12—31.
5. *Yagupolskii L.M., Kondratenko N.V., Chernega O.I. et al.* // Dyes and Pigments. -2008. -**79**, № 3. -P. 242—246.
6. *Yagupolskii L.M., Chernega O.I., Kondratenko N.V. et al.* // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**, № 2. -P. 165—171.
7. *Ягупольский Л.М., Чернега О.И., Качковский А.Д. и др.* // Укр. хим. журн. -2011.-**77**, №7. -С. 62—68.
8. *Качковский А.Д.* // Успехи химии. -1997.-**66**, № 8. -С. 715—734.
9. *Ягупольский Л.М., Пазенок С.В., Запевалов А.Я.* // Журн. орган. химии. -1993.-**29**, вып. 12. -С. 2438—2444.
10. *Ягупольский Л.М., Кульчицкий М.М., Ильченко А.Я.* // Там же. -1972. -**8**, вып. 11. -С. 2447.
11. *Ягупольский Л.М., Ягупольский Ю.Л.* // Там же. -1977.-**8**, вып. 9. -С. 1996—1999.
12. *Боголюбский А.В., Скрынникова А.А., Ильченко А.Я. и др.* // Журн. орган. химии. -1988. -**24**, № 5. -С. 1082—1087.
13. *Трушанина Л.И.* Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1983.

14. *Owen J.R.* // Tetrahedron Lett. -1969. -**10**, № 32. -P. 2709—2712.
15. *Hunig S., Briehn C.A., Bauerle P., Emge A.* // Chem. A Eur. J. -2001. -**7**, №13. -P. 2745—2757.
16. *Бабичев Ф.С.* // Київ. ун-т ім. Т.Г.Шевченка. Хім. зб. -1956. -№ 7. -С. 205—239.
17. *Ильченко А.Я., Ягупольский Л.М.* // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 2. -С. 114—116.
18. *Ягупольский Л.М., Кульчицкий М.М., Ильченко А.Я. и др.* // Журн. орган. химии. -1975. -**11**, вып. 4. -С. 880—886.
19. *Allmann R., Anis H.-J., Benn R. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1983. -**22**, № 11. -P. 876—877.
20. *Ильченко А.Я., Лифшиц Е.Б., Ягупольский Л.*М. // Укр. хим. журн. -1978. -**44**, № 9. -С. 942—947.
21. *Hamer F.M.* // J. Chem. Soc. -1923. -**123**. -P. 246—259.
22. *Mishra N., Bhuyan B., Patnaik L.N., Rout M.K.* // Indian J. Chem. B. -1976. -**14B**, № 10. -P. 806—807.
23. *Corcoran R.C., Bang S.*H. // Tetrahedron Lett. -1990. -**31**, № 47. -P. 6757—6758.
24. *Kaslow C.E., Clark Wm.R.* // J.Org. Chem. -1953. -**18**, № 1. -P. 55—58.
25. *Quast H., Ivanova S., Peters E.-M., Peters K.* // Eur. J. Org. Chem. -2000. -№ 3. -P. 507—520.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 23.10.2013

УДК 547.771+547.79

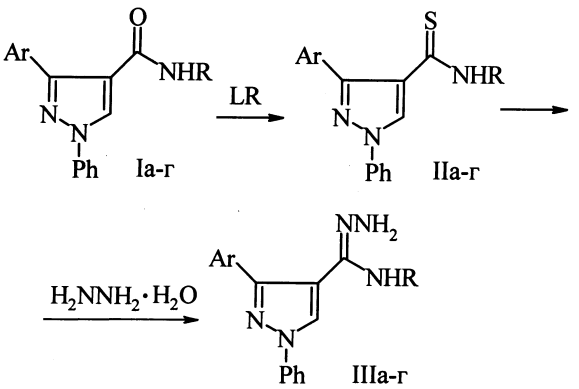
Н.В.Панасенко, Н.В.Мельниченко, М.К.Братенко, М.В.Вовк

N^3-ФЕНІЛ-(4-ПІРАЗОЛ)КАРБОКСАМІДРАЗОНИ: СИНТЕЗ ТА ЦИКЛІЗАЦІЯ В 3-(4-ПІРАЗОЛІЛ)-4*H*-1,2,4-ТРИАЗОЛИ

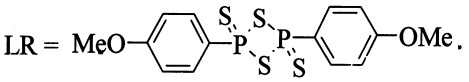
Взаємодією 4-піразолтіоанілідів з гідразин-гідратом синтезовано N^3-феніл-(4-піразол)карбоксамідразони, циклоконденсація яких із етилортоформіатом, диметилацеталем диметилформаміду або малеїновим ангідридом використана для отримання нових 3-(4-піразол)-4*H*-1,2,4-триазолів.

ВСТУП. Амідразони (карбогідразонаміди), сполуки загальної формули $R–C(=NNH_2)NH_2$, є важливими похідними імідової кислоти і широко застосовуються в ролі ефективних синтетичних блоків при отриманні різноманітних гетероциклічних систем [1—4]. Окрім цього, низка амідразонів та їх комплексів із металами виявляють виражену фармакологічну активність: протитромбічну [5], протизапальну [6], протималярійну [7], антигіпертензивну [8], протипухлинну [9] та цитотоксичну [10]. Варто зазначити, що найбільш дослідженими в ряду амідразонів є похідні алкіл- та арилімідових кислот, в той же час серед гетериламідразонів основна увага зосереджувалась на 2-тіазоло- [11], 2-піридино- [12, 13], 2-хіноліно- [14], 4-піридино- [15] та 2-піримідино- [16] похідних. Із піразоловмісних амідразонів описаний тільки один представник N^3-незаміщених сполук, одержаний взаємодією відповідного 4-ціанопіразолу з гідразин-гідратом [17]. У силу цього, з урахуванням біологічного потенціалу 4-функціоналізованих піразолів [18] важливою синтетичною задачею було розроблення методу одержання N^3-заміщених 4-піразоламідразонів та вивчення їх перетворень із деякими електрофільними реагентами.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу цільових N^3-заміщених 4-піразоламідразонів нами запропонована методологія, яка грунтується на застосуванні в ролі базових об'єктів доступних [19, 20] N-заміщених амідів 4-піразолкарбонових кислот (I а–г). Їх тіонуванням 2,4-біс(4-метоксифеніл)-1,3,2,4-дитіадифосфетан-2,4-дисульфідом (реагент Лоуссона, LR) отримані тіоаміди (II а–г) із виходами 77—95 %. Варто зазначити, що використання з цією метою більш доступного пентасульфіду фосфору у відповідності до результатів авторів роботи [21] для тіонування N-ариламідів бензойних кислот виявилось неефективним: спостерігалось осмолення реакційної суміші, вміст в якій тіоамідів не перевищував 15—20 %.



I—III: R=Me, Ar=4-ClC_6H_4 (а); R=Ar=Ph (б); R=Ph, Ar=4-FC_6H_4 (в), 4-ClC_6H_4 (г),

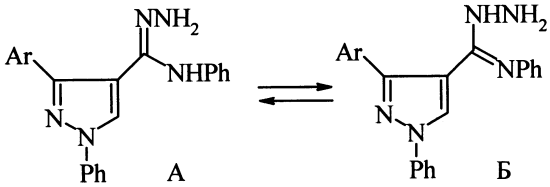


Для перетворення тіоамідів (II а–г) у відповідні амідразони їх, аналогічно до тіоанілідів бензойних кислот [21], піддавали взаємодії із надлишком гідразин-гідрату в киплячому етанолі. Аналіз продуктів реакції методом хромато-мас-спектрометрії показав, що у випадку N-метилтіоаміду (II а) вона перебігає неоднозначно із утворенням складної суміші продуктів, у якій вміст амідразону (III а) не перевищував 40 %. У свою чергу, в разі тіоанілідів (II б–г) процес відзначається високою селективністю і цільові піразолкарбоамідразони (III б–г) виділені із виходами 72—83 %.

Особливістю спектрів ЯМР ^1H сполук (III б–г) є подвоєння сигналів протонів амідразонно-

© Н.В.Панасенко, Н.В.Мельниченко, М.К.Братенко, М.В.Вовк , 2014

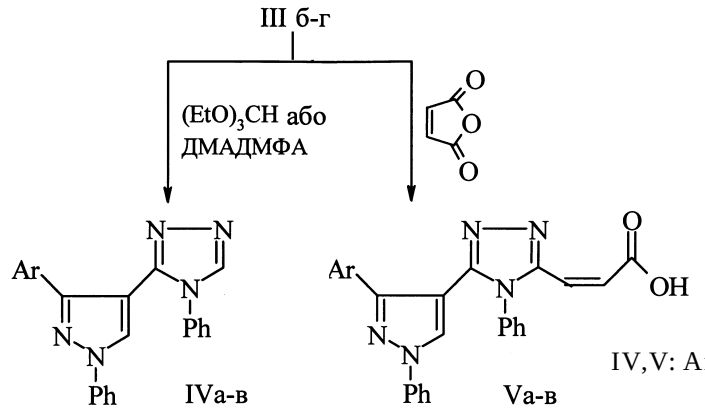
го фрагмента, що свідчить про наявність в умовах їх запису (розчин DMSO-d_6) двох таутомерних форм — амідразонної (А) та гідразидоімідної (Б):



Враховуючи той факт, що в останні роки на основі N^3-арил(піридил)-заміщених амідразонів отримана низка біоактивних похідних 1,2,4-триазолів [22—25], видавалось обгрунтованим здійснити синтез їх 4-піразолілвмісних аналогів. З цією метою амідразони (III б–г) були випробувані у конденсаціях із деякими моноцентровими електрофільними реагентами.

Знайдено, що сполуки III б,в при взаємодії із етилортоформіатом у присутності каталітичної добавки сірчаної кислоти з високим виходом утворюють 3-(4-піразоліл)-1,2,4-триазоли (IV а,б). У ролі циклізуючого реагенту для формування триазольного циклу можна використовувати і диметилацеталь диметилформаміду (ДМАДМФА), реакцією якого з амідразоном III г у киплячому бензолі в присутності *n*-толуолсульфокислоти синтезовано триазол (IV в).

У свою чергу, циклоконденсація амідразонів (III б–г) із малеїновим ангідридом була успішно використана для препаративного синтезу 3-(4-піразоліл)триазолів (V а–в), функціоналізованих в положенні 5 залишком акрилової кислоти:



IV,V: Ar = Ph (а), 4-FC_6H_4 (б), 4-ClC_6H_4 (в).

Т а б л и ц я 1

3-Арил-N-метил(феніл)-1-феніл 1*H*-піразол-4-карботіоаміди (II а–г), 3-арил-N,1-дифеніл-1*H*-піразол-4-карбоксгідразонаміди (III б–г), 3-[(3-арил)-1-феніл 1*H*-піразол-4-іл]-4-феніл-4*H*-1,2,4-триазоли (IV а–в), 3-{[4-арил-1-феніл-1*H*-піразол-4-іл]-4-феніл-4 *H*-1,2,4-триазол-3-іл} акрилові кислоти (V а–в)

Сполука	Вихід, %	$T_{топл}$, °C	Формула	Знайдено / Розраховано, %			$[M+1]^+$
				C	H	N	
II а	79	196–197	$C_{17}H_{14}ClN_3S$	62.49 62.28	4.21 4.30	12.96 12.82	328
б	90	207–209	$C_{22}H_{17}N_3S$	74.52 74.34	4.91 4.82	11.59 11.82	356
в	77	218–220	$C_{22}H_{16}FN_3S$	70.48 70.76	4.25 4.32	11.37 11.25	374
г	95	227–229	$C_{22}H_{16}ClN_3S$	67.48 67.77	4.22 4.14	11.03 10.78	390
III б	83	116–117	$C_{22}H_{19}N_5$	74.51 74.77	5.48 5.42	19.65 19.82	354
в	72	113–114	$C_{22}H_{18}FN_5$	71.39 71.14	4.78 4.88	18.63 18.86	372
г	76	147–148	$C_{22}H_{18}ClN_5$	68.41 68.13	4.59 4.68	18.31 18.06	388
IV а	71	89–90	$C_{23}H_{17}N_5$	76.29 76.01	4.79 4.71	19.51 19.27	364
б	69	77–78	$C_{23}H_{16}FN_5$	72.19 72.43	4.17 4.23	18.57 18.36	382
в	72	97–98	$C_{23}H_{16}ClN_5$	69.21 69.43	4.16 4.05	17.83 17.60	398
V а	83	203–205	$C_{26}H_{19}N_5O_2$	72.30 72.04	4.34 4.42	16.36 16.16	434
б	78	224–227	$C_{26}H_{18}FN_5O_2$	68.98 69.17	3.95 4.02	15.73 15.51	452
в	90	238–240	$C_{26}H_{18}ClN_5O_2$	66.45 66.74	3.98 3.88	15.14 14.97	468

Індивідуальність та склад проміжних і цільових продуктів підтверджені даними хроматомас-спектрометрії та елементного аналізу (табл. 1). Структура гібридних азольних систем (IV а–в, V а–в) (табл. 2, 3) доведена комплексним спектральним дослідженням. Зокрема, в спектрах ЯМР ^1H сполук (IV а–в) наявні синглети H^5 протонів піразольного (8.91—8.93 м.ч.) та три-

Таблиця 2

ІЧ- та ЯМР ^{1}H спектри сполук II а–г, III в–г, IV а–в, V а–в

Сполука	ІЧ-спектр, ν, см$^{-1}$		Спектри ЯМР ^{1}H, δ, м.ч., *J*, Гц
	C=O	N–H	
II а		3305	2.75 д (3H, CH_3 *J*=4.2), 7.36–7.92 м (9$H_{аром}$), 8.24 к (1H, NH, *J*=4.2), 8.89 с (1H, $H^5_{піразол}$)
б		3300	7.27–8.00 м (15$H_{аром}$), 8.93 с (1H, $H^5_{піразол}$), 11.73 с (1H, NH)
в		3300	7.24–7.98 м (14$H_{аром}$), 8.94 с (1H, $H^5_{піразол}$), 12.06 с (1H, NH)
г		3295	7.18–7.96 м (14$H_{аром}$), 8.96 с (1H, $H^5_{піразол}$), 11.79 с (1H, NH)
III а		3250, 3360	5.52–5.61 м (2H, NH_2), 6.48 д (2$H_{аром}$, *J*=7.0), 6.65 т, 6.78 т (1$H_{аром}$, *J*=7.2), 6.94 т (1$H_{аром}$, *J*=7.4), 7.13–7.98м (11$H_{аром}$), 8.25 с, 8.82 с (1H, NH), 8.60 с (1H, $H^5_{піразол}$)
б		3255, 3340	5.39 ш.с (1H, NH), 5.62 ш.с (1H, NH), 6.50 д (2$H_{аром}$, *J*=7.2), 6.69 т, 6.78 т (1$H_{аром}$, *J*=7.2), 6.95 т (1$H_{аром}$, *J*=7.4), 7.15–7.99 м (10$H_{аром}$), 8.26 с, 8.83 с (1H, NH), 8.60 с (1H, $H^5_{піразол}$)
в		3250, 3350	5.42–5.59 м (2H, NH_2), 6.47 д (2$H_{аром}$, *J*=7.4), 6.66 т, 6.77 т (1$H_{аром}$, *J*=7.2), 6.94 т (1$H_{аром}$, *J*=7.4), 7.17–8.00 м (10$H_{аром}$), 8.26 с, 8.84 с (1H, NH), 8.60 с (1H, $H^5_{піразол}$)
IV а			7.03–7.97 м (15$H_{аром}$), 8.93 с (1H, $H^5_{піразол}$), 8.98 с (1H, $H^5_{триазол}$)
б			7.13–7.41 м (10$H_{аром}$), 7.55 т (2$H_{аром}$, *J*=7.6), 7.90 м (2$H_{аром}$, *J*=7.6), 8.92 с (1H, $H^5_{піразол}$), 8.98 с (1H, $H^5_{триазол}$)
в			7.15–7.49 м (10$H_{аром}$), 7.55 т (2$H_{аром}$, *J*=7.8), 7.89 д (2$H_{аром}$, *J*=7.8), 8.92 с (1H, $H^5_{піразол}$), 8.99 с (1H, $H^5_{піразол}$)
V а	1705		6.33 д (1H, CH=, *J*=12.3), 6.55 д (1H, CH=, *J*=12.3), 7.08–7.33 м (11$H_{аром}$), 7.54 т (2$H_{аром}$, *J*=7.8), 7.85 д (2$H_{аром}$, *J*=7.8), 8.83 с (1H, $H^5_{піразол}$), 13.66 ш. с (1H, COOH)
б	1700		6.33 д (1H, CH=, *J*=10.5), 6.57 д (1H, CH=, *J*=10.5), 7.13–7.84 м (14$H_{аром}$), 8.81 с (1H, $H^5_{піразол}$), 13.64 ш.с (1H, COOH)
в	1700		6.37 д (1H, CH=, *J*=11.5), 6.57 д (1H, CH=, *J*=11.5), 7.15–7.39 м (10$H_{аром}$), 7.55 т (2$H_{аром}$, *J*=7.6), 7.87 д (2$H_{аром}$, *J*=7.6), 8.81 с (1H, $H^5_{піразол}$), 13.59 ш.с (1H, COOH)

азольного (8.98—8.99 м.ч.) циклів. Екзоциклічні алкенільні протони сполук (V а–в) прописуються у вигляді двох дублетів у діапазоні 6.33—6.57 м.ч. із КССВ 10.5—12.3 Гц, що підтверджує їх *Z*-конфігурацію [25]. Вагомим доказом утворення в процесі конденсації триазольного циклу є наявність в спектрах ЯМР ^{13}C сполук (IV а–в та V а–в) сигналів атомів вуглецю в положеннях 3 (131—132 м.ч.) та 5 (138—139 м.ч.).

ІЧ-спектри сполук у KBr записані на приладі UR-20 у таблетках KBr. Спектри ЯМР ^{1}H та ^{13}C в ДМСО-d_6 виміряні на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13, 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт — ТМС. Хроматомас-спектри одержані на приладі PE SCXAPI 150 EX, детектори — UV (250 нм) та ELSOJ.

3-Арил-N-метил(феніл)-1-феніл-1H-піразоло-4-карбоксаміди (I а–г) отримували за методикою, наведеною в роботі [19].

3-Арил-N-метил(феніл)-1-феніл-1H-піразоло-4-карбоксаміди (II а–г). Суміш 0.01 моль аміду I а–г та 2.022 г (0.005 моль) реагенту Лоуссона в 50 мл толуолу кип'ятили впродовж 8—9 год. Твердий осад, який утворився при охолодженні, відфільтровували, промивали гексаном і кристалізували з ацетонітрилу.

3-Арил-N,1-дифеніл-1H-піразол-4-карбоксгідразонаміди (III б–г). Суміш 0.006 моль тіоаміду II б–г і 3 мл гідразин-гідрату в 20 мл етанолу кип'ятили 2 год. Осад, який випав при охолодженні, відфільтровували, промивали гексаном і сушили.

3-(3-Арил)-1-феніл-1H-піразол-4-іл)-4-феніл-4H-1,2,4-триазоли (IV а,б). До суспензії 0.003 моль амідразону III б,в у 20 мл діетилового етеру додавали 1.48 г (0.01 моль) етилортоформіату, 2 краплі сірчаної кислоти і перемішували при кімнатній температурі 18 год. До реакційної су-

Таблиця 3

ЯМР ^{13}C спектри сполук IV а–в, V а–в

Сполука	δ, м.ч.							
	C^3 триазол	C^5 триазол	C^3 піразол	C^4 піразол	C^5 піразол	Ar	CH=	COOH
IV а	145.97	138.72	149.70	129.37	142.38	107.29, 117.44, 125.32, 126.79, 128.14, 128.56, 128.17, 128.92, 129.04, 129.52, 132.65, 134.03		
б	146.22	138.85	149.81	128.74	145.00	107.22, 115.27, 115.42, 118.46, 125.00, 126.99, 128.12, 128.71, 128.80, 129.16, 129.60, 131.60, 133.60, 161.10, 163.40		
в	146.10	138.79	149.53	129.67	144.95	107.33, 118.56, 125.11, 127.13, 128.53, 128.74, 129.22, 129.67, 131.25, 130.38, 133.07, 133.57		
V а	150.68	138.67	149.55	132.14	147.51	106.99, 118.33, 122.20, 126.96 127.19, 128.52, 129.20, 129.41 129.60, 130.14, 131.76, 132.58	131.36 132.60	166.05
б	150.61	138.71	149.82	132.60	147.63	106.84, 115.26, 115.43, 118.47 122.00, 126.94, 127.04, 127.98 129.03, 129.10, 129.20, 129.35 161.11, 161.16	131.17 132.52	166.03
в	150.68	138.67	149.55	132.60	147.51	106.99, 118.83, 122.20, 126.96 127.19, 128.52, 129.20, 129.41, 129.60, 130.08, 131.24, 133.14	131.36 132.74	166.05

міші додавали 30 мл розбавленого розчину бікарбонату натрію, органічний шар відділяли, сушили над сульфатом магнію і упарювали. До твердого залишку додавали 15 мл етилацетату, фільтрували, залишок упарювали.

3-[3(4-Хлорофеніл)-1-феніл-1Н-піразол-4-іл]-4-феніл-4Н-1,2,4-триазол (IV в). Суміш 1.16 г (0.003 моль) амідразону III г і 1.19 г (0.01 моль) ДМАДМФА в 25 мл бензолу в присутності каталітичної кількості *п*-толуолсульфокислоти кип'ятили з насадкою Діна–Старка впродовж 8 год. Реакційну суміш упарювали, твердий залишок промивали етанолом, гексаном і сушили.

3-[-4-Арил-1-феніл-1Н-піразол-4-іл]-4-феніл-4 Н-1,2,4-триазол-3-іл- акрилові кислоти (V а–в). До розчину (0.003 моль) амідразону III б–г у 20 мл тетрагідрофурану додавали 0.29 г (0.003 моль) малеїнового ангідриду в 10 мл тетрагідрофурану, залишали на 48 год, а потім кип'ятили 4 год. Реакційну суміш упарювали, до залишку додавали 10 мл гексану, твердий осад відфільтровували і кристалізували із 60 %-го етанолу (сполуки V а,б) або діоксану (сполука V в).

РЕЗЮМЕ. Взаимодействием 4-пиразолтиоамидов с гидразин-гидратом синтезированы N^3-фенил-(4-пиразол)карбоксамидразоны, циклоконденсация которых с этилортоформиатом, диметилацеталем диметилформамида или малеиновым ангидридом использована для получения новых 3-(4-пиразолил)-4*H*-1,2,4-триазолов.

SUMMARY. N^3-Phenyl-(4-pyrazol)carboxamidrazones were synthesized by interaction of 4-pyrazolthioamides with hydrazinehydrate; cyclocondensation of synthesized compounds with ethylformiate, dimethylformamide dimethylacetal or maleic anhydride was used to produce new 3-(4-pyrazolyl)-4*H*-1,2,4-triazoles.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Roger R., Neilson D.G.* // Chem. Rev. -1961. -№ 61. -P. 179—211.
2. *Neilson D.G. Roger R., Heatlie J.W.M., Newlands L.R.* // Ibid. -1970. -№ 70. -P. 151—170.
3. *Русанов А.Л.* // Усп. химии. -1974. -**43**, № 9. -P. 1669—1687.
4. *Зеленин К.Н., Солод О.В., Хрусталев.В.А.* // Хим. гетероцикл. соединений. -1989. -№ 7. -С. 867—887.
5. *Song Y., Clizbe L., Bhakta C. et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2003. -**13**, № 2. -P. 297—300.
6. *Mamolo M., Falagiani V., Vio L., Banfi E.* // Farmaco. -1999. -**54**, № 11. -P. 761—767.
7. *Gokhale N.H., Padhye S.B., Billington D.C. et al.* // Inorg. Chim. Acta. -2003. -**349**. -P. 23—29.
8. *Mamolo M.G.,Pellizer G.* // Arch. Pharm. -1988. -**321**. -P. 713—717.
9. *Gokhale N.H., Padhye S.B., Rathbone D.L.* // Inorg. Chem. Commun. -2001. -**4**. -P. 26—29.
10. *Ponticelli G.* // Trans. Met. Chem. -2006. -**31**. -P. 703—707.
11. *Kosary J., Kasztreiner E., Androsi F.* // Pharmazie. -1989. -**44**, № 3. -P. 191—193.
12. *Abboud K.A., Gnillet G.L., Hillesheim P.C. et al.* // New J. Chem. -2013. -**37**, № 1. -P. 119—131.
13. *Hage R., Prins R., Haasnoot J.G. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1987. -№ 6. -P. 1389—1396.
14. *Rathbone D.L., Parker K.I., Coleman M.D. et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2006. -**16**, № 4. -P. 879—883.
15. *Tanaka A., Mofoyoma Y., Tanasugi H.* // Chem. Pharm. Bull. -1994. -**42**, № 9. -P. 1828—-1834.
16. *Криволанов В.П., Бушуев М.В., Готилов Ю.В., Шкурко О.П.* // Изв. АН. Сер. Хим. -2010. -С. 1760—1768.
17. *Elmoghayar M.R.H., Elnagdi M.H., Ibrahim M.K.A., Sollam M.M.* // Helv. Chim. Acta. -1977. -**60**, № 11. -P. 2171—2176.
18. *Вовк М.В., Братенко М.К., Чорноус В.О.* 4-Функціональнозаміщені піразоли. -Чернівці: Прут, 2008.
19. *Панасенко Н.В., Братенко М.К., Вовк М.В.* // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 11. -С. 41—44.
20. *Li X., Lu X., Xing M. et al* // Bioorg. Med.Chem. Lett. -2012. -**22**, № 11. -P. 3589—3593.
21. *Pavidson J.S.* // Synthesis. -1979. -№ 5. -P. 359—381.
22. *Modzelewska-Banachiewicz B., Banachiewicz J., Chodkowska A. et al.* // Eur. J. Med. Chem. -2004. -**39**, № 10 . -P. 873—877.
23. *Romine J.L., Martin S.W., Gribkoft W.K. et al.* // J. Med. Chem. -2002. -**45**, № 814. -P. 2942—2952.
24. *Zhang A.,Peng Y., Wang X. I. et al.* // J. Med. Chem. -2007. -**50**, № 4. -P. 749—754.
25. *Modzelewska-Banachiewicz B., Michalek B., Kaminska T.* // Monatsh. Chem. -2009. -**140**, № 4. -P. 439—444.

Буковинський державний медичний університет, Чернівці
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 25.11.2013

УДК 54(64+183):544.723.3

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

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА КИНЕТИКУ АДСОРБЦИИ

Изучена кинетика адсорбции полимеров, отличающихся полярностью (поли-ε-капролактон и полибутадиен), в зависимости от молекулярной массы. Рассчитаны значения доли связанных сегментов, степени заполнения поверхности, энергии и теплоты адсорбции. Обсуждается влияние полярности исследуемых полимеров на структуру адсорбционного слоя.

ВВЕДЕНИЕ. Несмотря на большой объем исследований, выполненных в области адсорбции полимеров из растворов на твердых поверхностях, вопросы, связанные с теоретическим описанием процесса и экспериментальным обоснованием основных закономерностей, по-прежнему остаются в центре внимания [1—3]. Это связано с тем, что процессы адсорбции полимеров из растворов на твердых поверхностях представляют большой интерес с точки зрения развития представлений об адгезии, структуре и свойствах полимерных композиционных материалов [4, 5]. В последних важнейшие свойства определяются межфазным или адсорбционным взаимодействием на границе раздела двух фаз полимер—твердое тело. Условия возникновения адсорбционных связей на границе раздела должны зависеть от свойств макромолекулы — ее химической природы, молекулярной массы и гибкости полимерной цепи. Отсюда вытекает важность исследования адсорбции полимеров разной полярности, которая определяется химической природой, в зависимости от длины полимерной цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования были бинарные растворы гибкоцепных полимеров различных молекулярных масс: поли-ε-капролактон (ПКЛ) (M_w = 2 000, 30 000, 100 000; параметр термодинамической гибкости σ = 1.37; дипольный момент $\mu = 0.7 \cdot 10^{-29}$ к.м.) и цис-1,4-полибутадиеновый каучук (ПБ) (M_w = = 3 000, 50 000, 130 000; σ = 1.7; μ = 0).

Адсорбцию проводили на аэросиле А-300, который перед экспериментом прокаливали в муфельной печи при температуре 600 °С для удаления физически связанной воды. В качестве растворителей использовали хлористый метилен (CH_2Cl_2) для ПКЛ и четыреххлористый углерод (CCl_4) — для ПБ.

Исследовали бинарные разбавленные растворы ($C < C^*$) с концентрацией каждого полимера 0.075, 0.3, 0.6 г/100 мл. Значения критических концентраций для исследуемых полимеров определены по методике, представленной в работе [6]: $C^*_{ПКЛ(2000)}$ = 7.4, $C^*_{ПКЛ(30000)}$ = 4.5, $C^*_{ПКЛ(100000)}$ = 3.0, $C^*_{ПБ(3000)}$ = 3.5, $C^*_{ПБ(50000)}$ = 2.2; $C^*_{ПБ(130000)}$ = 0.6 г/100 мл.

Величину адсорбции (A, г/г) для каждого полимера рассчитывали по изменению его концентрации до и после адсорбции по данным ИК-спектроскопии. Концентрацию ПКЛ определяли по полосе валентных колебаний карбонильных групп при 1733 $см^{-1}$, концентрацию ПБ — по полосе валентных колебаний –CH=CH-групп при 3009 $см^{-1}$.

Для характеристики структуры адсорбционного слоя используются значения доли связанных сегментов, непосредственно взаимодействующих с поверхностью, так как, в отличие от адсорбции низкомолекулярных веществ, при адсорбции полимеров не все сегменты полимерной цепи могут быть связаны с поверхностью адсорбента одновременно. В работе [7] предложен метод определения доли связанных сегментов (p) по данным ИК-спектроскопии, который и был использован нами для оценки структуры адсорбционных слоев, образующихся в системах ПКЛ —CH_2Cl_2—аэросил, ПБ—CCl_4—аэросил.

Долю связанных сегментов рассчитывали по формуле:

© В.Н.Чорная, Г.Я.Менжерес, Т.Т.Тодосийчук, 2014

$$p = (D + \varepsilon_1)/L \cdot \Delta C \cdot (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\,, \qquad (1)$$

где $D = \lg I/I_0$ — оптическая плотность в максимуме поглощения функциональных групп; L — толщина кюветы; ΔC — разность между исходной и равновесной концентрацией полимера; ε_1, ε_2 — коэффициенты экстинции для свободных и связанных сегментов в максимуме поглощения [8].

Степень заполнения поверхности зависит от доли гидроксильных групп аэросила, участвующих в адсорбционном взаимодействии, и определяется по методике, предложенной в работах [9, 10], в которой по данным ИК-спектроскопии оценивается интегральная интенсивность полос связанных и свободных SiOH-групп аэросила в области валентных колебаний. Долю SiOH-групп, связанных макромолекулами ПКЛ и ПБ, рассчитывали по следующим уравнениям:

$$\theta_{ПКЛ} = S_{S,ПКЛ}/(S_{OH,3660} + S_{S,ПКЛ})\,; \qquad (2)$$

$$\theta_{ПБ} = S_{S,ПБ}/(S_{OH,3660} + S_{S,ПБ})\,, \qquad (3)$$

где S — относительная интегральная интенсивность, пропорциональная соответственно: $S_{OH,3660}$ — количеству свободных гидроксильных групп; $S_{S,ПКЛ}$ — количеству гидроксильных групп, связанных карбонильными группами ПКЛ; $S_{S,ПБ}$ — количеству гидроксильных групп, связанных –CH-группами ПБ, соседними с двойной связью.

Использование метода ИК-спектроскопии позволяет также определить энергию взаимодействия адсорбированных макромолекул с функциональными группами аэросила и теплоту адсорбции [11—13].

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре Тензор-37 с Фурье-преобразованием фирмы Bruker Optik (Германия). Погрешность измерения определяемых величин составила 5 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Многочисленные экспериментальные данные [14—16] указывают на то, что основным фактором, влияющим на характер адсорбции, является химическая природа полимеров: строение полимерной молекулы, ее полярность (наличие активных функциональных групп), определяющих сродство полимера к твердой поверхности и конформации адсорбированных цепей. Скорость установления адсорбционного равновесия, величина адсорбции также зависят от химической природы полимера, его молекулярной массы. Кинетические исследования адсорбции (A, г/г), определение доли связанных сегментов (p), степени заполнения поверхности (θ), энергии и теплоты адсорбции (Q, кДж/моль) дают возможность проследить за формированием во времени конформаций адсорбированных макромолекул, характеризующих толщину и структуру адсорбционного слоя.

На рис. 1, 2 приведены кинетические зависимости адсорбции из бинарных растворов ПКЛ в CH_2Cl_2 (рис. 1) и ПБ в CCl_4 (рис. 2) для трех

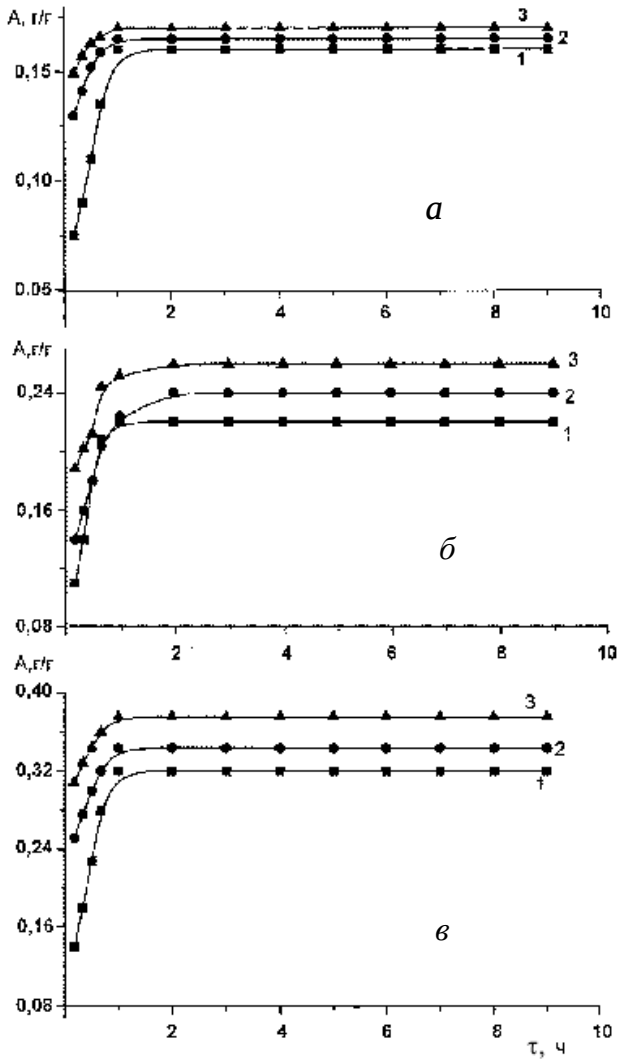
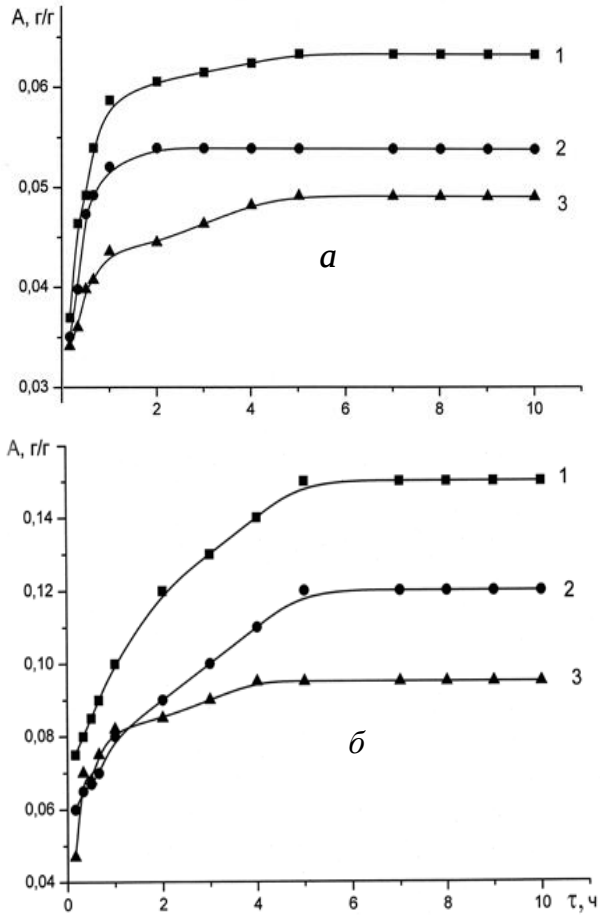


Рис. 1. Кинетические зависимости адсорбции из бинарных растворов ПКЛ—CH_2Cl_2 при концентрации 0.075 (*а*), 0.3 (*б*), 0.6 (*в*) г/100 мл для молекулярных масс 2000 (*1*), 30 000 (*2*), 100 000 (*3*).



значений молекулярных масс и трех концентраций полимеров — 0.075, 0.3, 0.6 г/100 мл. Как было сказано выше, для исследованных молекулярных масс ПКЛ и ПБ — это область разбавленных растворов ($C < C^*$), кроме ПБ с молекулярной массой 130 000, для которого концентрация 0.6 г/100 мл — критическая концентрация ($C = C^*$), соответствующая началу перекрывания макромолекулярных клубков. Из рисунков видно, что для всех молекулярных масс и концентраций адсорбция ПКЛ и ПБ увеличивается во времени, кинетические кривые асимптотически приближаются к равновесным значениям. По мере заполнения поверхности количество полимера, которое связывается с адсорбентом за единицу времени (скорость адсорбции), уменьшается, что характерно для всех концентраций и молекулярных масс ПКЛ и ПБ.

Определение скорости адсорбции показало, что общим для обоих полимеров является уве-

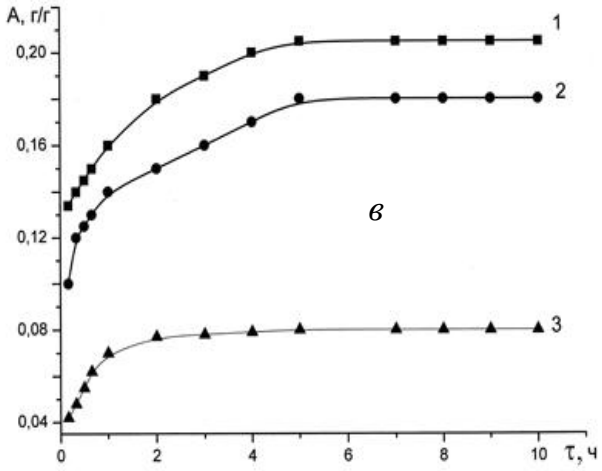


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции из бинарных растворов ПБ—CCl_4 при трех молекулярных массах: *1* — $3 \cdot 10^3$; *2* — $50 \cdot 10^3$; *3* — $130 \cdot 10^3$ и трех концентрациях: *а* — 0.075; *б* — 0.3; *в* — 0.6 г/100 мл.

личение этой величины при уменьшении молекулярной массы. Для исследованных молекулярных масс ПКЛ и ПБ скорость адсорбции максимальна в первый момент контакта раствора с поверхностью адсорбента. Определяющим фактором при этом является скорость диффузии макромолекул к поверхности. Гибкоцепные макромолекулы ПКЛ и ПБ меньших молекулярных масс, характеризующиеся большей подвижностью, гораздо быстрее диффундируют к поверхности адсорбента.

Однако влияние молекулярной массы ПКЛ и ПБ на величину адсорбции существенно отличается: при достижении равновесия для полярного ПКЛ с увеличением молекулярной массы наблюдается рост адсорбции, для неполярного ПБ с ростом молекулярной массы адсорбция уменьшается. Кроме того, равновесное значение адсорбции ПКЛ при всех исследованных молекулярных массах выше, чем ПБ.

Такой характер адсорбции ПКЛ и ПБ приводит к формированию различных по структуре адсорбционных слоев, которые мы оценивали по доле связанных сегментов. На рис. 3 представлена зависимость доли связанных сегментов ПКЛ и ПБ от $\log M$. Как видно из рисунка, для полярного ПКЛ наблюдаются максимальные величины доли связанных сегментов p (от 0.5 до 1 в зависимости от концентрации) и уве-

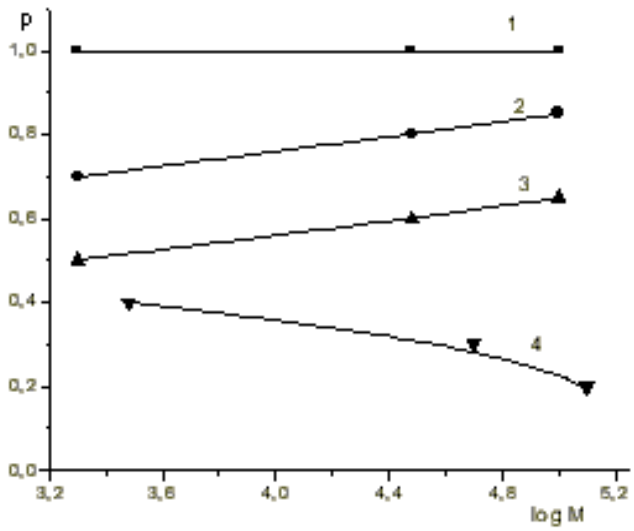


Рис. 3. Зависимость доли связанных сегментов от молекулярной массы ПКЛ (*1–3*) и ПБ (*4*) при концентрациях: *1* — 0.075; *2* — 0.3; *3* — 0.6 г/100 мл; *4* — (0.075–0.6 г/100 мл).

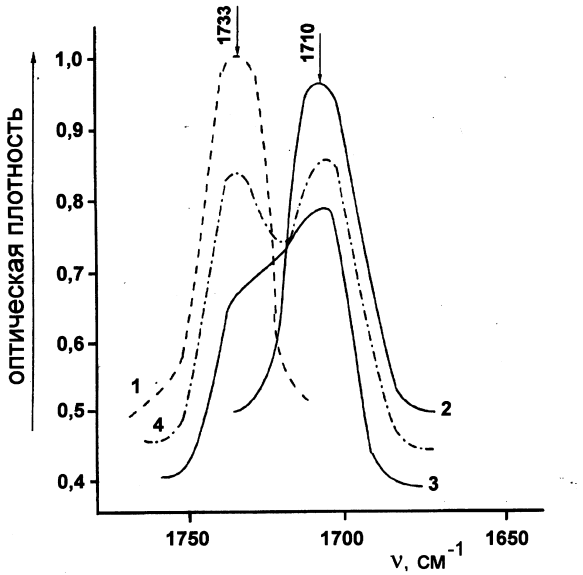


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров ПКЛ в интервале валентных колебаний групп C=O: *1* — ПКЛ в растворе до адсорбции; *2–4* — гели аэросила после адсорбции из растворов различных концентраций (*2* — 0.075, *3* — 0.3, *4* — 0.6 г/100 мл).

личение p с ростом молекулярной массы. Для неполярного ПБ доля связанных сегментов значительно меньше (0.18—0.4), практически не зависит от концентрации и уменьшается с ростом молекулярной массы. Полученные данные свидетельствуют о том, что конформации адсорбированных макромолекул существенно зависят от молекулярной массы и полярности полимерных молекул.

В области очень разбавленных растворов $C << C^*$ (C = 0.075 г/100 мл) значение p для ПКЛ исследованных молекулярных масс равно единице (рис. 3, кривая *1*), то есть адсорбированные молекулы ПКЛ на поверхности адсорбента имеют плоские конформации, обеспечивающие максимальное число контактов с активными центрами адсорбента.

С ростом концентрации и молекулярной массы полярного ПКЛ конформации его адсорбированных макромолекул изменяются; как видно из данных ИК-спектроскопии (рис. 4), положение и форма полосы поглощения валентных колебаний групп –C=O изменяются в зависимости от концентрации раствора ПКЛ. Если для концентрации 0.075 г/100 мл наблюдается только одна полоса валентных колебаний связанных карбонильных групп (спектр *2*), то при увеличении концентрации происходит перераспределение интенсивности этой полосы и, наряду с колебаниями связанных групп –C=O, в ИК-спектре регистрируются и колебания свободных карбонильных групп (спектр *3*), интенсивность которых возрастает при концентрации 0.6 г/ 100 мл (спектр *4*). Это свидетельствует о том, что при увеличении концентрации раствора конформация адсорбированных макромолекул ПКЛ переходит от полностью плоской (p =1) к чередованию последовательностей связанных участков цепи и фрагментов с участками петель и хвостов (p = 0.6—0.9).

Величина p для ПКЛ зависит от степени покрытия поверхности и имеет максимальное значение при наименьшей θ (табл. 1). С ростом молекулярной массы при одной и той же концентрации раствора степень заполнения поверхности возрастает, а изменение p свидетельствует о структурной перестройке адсорбционного слоя при заполнении поверхности.

Значительное сродство макромолекул ПКЛ к поверхности аэросила обусловлено образованием при адсорбции водородных связей между кислородом эфирной группы и свободными гидроксильными группами на поверхности адсорбента [17]. Расчет энергии адсорбционного взаимодействия показал, что для ПКЛ эта величина

Т а б л и ц а 1

Изменение во времени (τ, мин) **энергии адсорбционного взаимодействия** (*Q*, кДж/моль), **теплоты адсорбции** ($Q_{адс}$, кДж/ моль), **степени заполнения поверхности** (θ) **для ПКЛ из бинарных растворов трех молекулярных масс**

τ	c_1 = 0.075 г/100 мл			c_2 = 0.3 г/100 мл			c_3 = 0.6 г/100 мл		
	Q	$Q_{адс}$	θ	*Q*	$Q_{адс}$	θ	*Q*	$Q_{адс}$	θ
					M = 2 000				
10	25.8	25.8	0.80	25.0	20.0	0.88	24.9	11.1	0.90
600	25.6	25.6	0.82	25.6	15.4	0.92	25.0	8.0	0.93
					M = 30 000				
10	25.9	25.9	0.82	25.5	21.6	0.90	25.3	11.6	0.91
600	25.8	25.8	0.85	25.1	17.6	0.95	25.4	10.1	0.95
					M = 100 000				
10	25.6	25.6	0.85	25.3	24.8	0.94	25.3	12.6	0.94
600	25.8	25.8	0.86	25.4	20.3	0.97	25.4	11.43	0.98

имеет значение 25.4—25.8 кДж/моль (табл. 1) и практически не зависит от молекулярной массы и концентрации, так как относится только к парным взаимодействиям сегмент—поверхность. Более полно адсорбционное взаимодействие характеризует теплота адсорбции, которая учитывает адсорбцию макромолекулы в целом. В области разбавленных растворов при *C* = =0.075 г/100 мл, где доля связанных сегментов ПКЛ равна 1, значения энергии адсорбционного взаимодействия и теплоты адсорбции совпадают (табл. 1), что указывает на максимальное связывание макромолекул ПКЛ с группами SiOH аэросила.

С ростом концентрации ПКЛ теплота адсорбции уменьшается в результате конформационных изменений в структуре адсорбционного слоя. С ростом молекулярной массы ПКЛ в условиях адсорбционного равновесия при *C* = const теплота адсорбции и степень заполнения поверхности возрастают, что объясняется увеличением числа контактов карбонильных групп полимера с активными центрами адсорбента.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что гибкие неполярные макромолекулы при адсорбции на твердой поверхности также испытывают существенные конформационные изменения [18]. В отличие от полярных макромолекул они образуют адсорбционные слои с относительно короткими участками полимерной цепи, непосредственно взаимодействующими с поверхностью и значительными участками, направленными в объем раствора [19].

Рассчитанные нами значения доли связанных сегментов для гибкого неполярного полибутадиена, характеризующие структуру адсорбционного слоя, представлены на рис. 3 и согласуются с литературными данными [18, 19].

Из данных табл. 2 следует, что конформация макромолекулы на поверхности непосредственно зависит от длины полимерной цепи, то есть от молекулярной массы. С увеличением молекулярной массы ПБ уменьшается число контактов сегмент—поверхность, в адсорбционном слое начинают преобладать адсорбированные макромолекулы с большими фрагментами петель и хвостов, направленными в объем раствора. Такой механизм адсорбционного взаимодействия ПБ, в зависимости от молекулярной массы, подтверждают и полученные данные по теплоте адсорб-

Т а б л и ц а 2

Изменение во времени (τ, мин) **значения энергии адсорбционного взаимодействия** (*Q*, кДж/моль), **теплоты адсорбции** (*Q*·*p*, кДж/моль), **степени заполнения поверхности** (θ) **для ПБ из бинарных растворов трех молекулярных масс** (концентрационный интервал 0.075—0.6 г/100 мл)

τ	*Q*			*Q*·*p*			θ		
	$M = 3\cdot10^3$	$M = 50\cdot10^3$	$M = 130\cdot10^3$	$M = 3\cdot10^3$	$M = 50\cdot10^3$	$M = 130\cdot10^3$	$M = 3\cdot10^3$	$M = 50\cdot10^3$	$M = 130\cdot10^3$
10	22.7	21.5	20.5	10.22	7.53	5.0	0.70	0.60	0.50
600	22.3	21.0	20.0	8.92	6.3	3.86	0.75	0.70	0.55

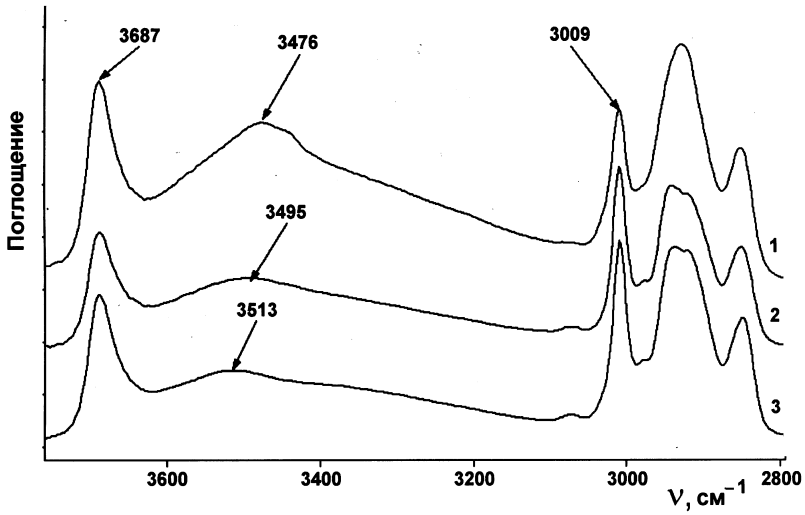


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции ПБ трех молекулярных масс (спектр *1* — $3 \cdot 10^3$; *2* — $50 \cdot 10^3$; *3* — $130 \cdot 10^3$) из бинарных растворов в области валентных колебаний SiOH-групп.

ции, степени заполнения поверхности (табл. 2). Из экспериментальных данных, представленных в табл. 2, видно, что с ростом длины цепи величины указанных параметров уменьшаются. Следовательно, сродство макромолекул ПБ к поверхности адсорбента, критерием которого является энергия адсорбционного взаимодействия, при увеличении молекулярной массы уменьшается.

Дополняют и объясняют полученные адсорбционные зависимости для ПБ и представленные фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции полибутадиена трех молекулярных масс (рис. 5). Из рисунка видно, что в области 3400—3600 $см^{-1}$ в спектрах появляется полоса, которая относится к связанным SiOH-группам, как результат адсорбционного взаимодействия между свободными гидроксильными группами адсорбента и π-$\bar{e}$-двойной связи в макромолекуле ПБ [9]. С ростом молекулярной массы полоса смещается в область больших волновых чисел: для ПБ с молекулярной массой 3 000 она соответствует 3476 $см^{-1}$, для ПБ с молекулярной массой 50 000 — 3495 $см^{-1}$. Такое смещение полосы в высокочастотную область свидетельствует об уменьшении энергии адсорбционного взаимодействия и, соответственно, теплоты адсорбции (табл. 2). Кроме смещения полосы, характеризующей адсорбционное взаимодействие, наблюдается и существенное уменьшение ее относительной интенсивности и интегральной интенсивности, что приводит к уменьшению величины адсорбции с ростом молекулярной массы.

Учитывая приведенные выше адсорбционные результаты для ПБ по доле связанных сегментов (рис. 3), теплоте адсорбции (табл. 2), можно предположить, что существующие продолжительные участки петель и хвостов в адсорбированных молекулах полибутадиена играют роль сетки с высокой плотностью зацеплений, затрудняющей в дальнейшем адсорбционное взаимодействие (рис. 2).

ВЫВОДЫ. Таким образом, при изучении кинетики адсорбции из бинарных растворов полимеров различной химической природы (поли-ε-капролактон и полибутадиен) показано, что именно полярность определяет конформации адсорбированных макромолекул, от которых, в конечном итоге, и зависит равновесное значение величины адсорбции. Конформации адсорбированных макромолекул, прежде всего, определяются наличием в полимерной цепи свободных активных реакционно-способных групп, определяющих адсорбционную активность полимерных молекул.

В настоящей работе конформации адсорбированных макромолекул, характеризующие структуру адсорбционного слоя, оценены долей связанных сегментов. Показано, что доля связанных с поверхностью сегментов является функцией концентрации раствора, присутствия в нем макромолекул разной длины (молекулярной массы), а также зависит от химической природы исследуемых полимеров и их полярности.

Установлено, что для полярного полимера (ПКЛ) с ростом молекулярной массы доля связанных сегментов увеличивается, то есть адсорбционный слой обогащается адсорбированными макромолекулами с большим количеством контактов сегмент—поверхность, что способствует увеличению адсорбционных характеристик (теплоты адсорбции и величины адсорбции).

Для неполярного компонента (ПБ) увеличение длины цепи приводит к уменьшению доли связанных сегментов, то есть в адсорбционном

слое преобладают адсорбированные макромолекулы со значительными участками петель и хвостов, не взаимодействующих с поверхностью адсорбента, что приводит к уменьшению как теплоты адсорбции, так и величины адсорбции.

Можно констатировать, что с ростом молекулярной массы для полярного ПКЛ сродство к поверхности аэросила увеличивается, в то время как для неполярного ПБ наблюдается противоположная зависимость.

РЕЗЮМЕ. Досліджено кінетику адсорбції полімерів, які відрізняються полярністю (полі-ε-капролактон і полібутадієн) у залежності від молекулярної маси. Розраховано значення долі зв'язаних сегментів, ступеня заповнення поверхні, енергії і теплоти адсорбції. Обговорюється вплив полярності досліджуваних полімерів на структуру адсорбційного шару.

SUMMARY. Adsorption kinetics of polymers with different polarity (poly-ε-caprolactone and polybutadiene) depending on their molecular weights was studied. The values of fraction of bound segments, surface coverage, energy and heat of adsorption were estimated. Both the effect of investigated polymers polarity on the adsorption layer structure.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Milchev A., Rostiashvili V., Bhattacharva S., Vilgis T.* // Nanophenomena at Surfaces Springer Series in Surface Sciences. -2011. - **47**, № 1. -P. 185—204.
2. *Linse P.* // Soft Matter. -2012. -**8**, № 7. -P. 5140—5150.
3. *Werzer O., Warr G., Atkin R.* // Langmuir. -2011. -**27**, № 7. -P. 3541—3549.
4. *Кохановская О.А., Раздьяконова Г.И., Лихолобов В.А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2012. -**54**, № 1. -С. 14—21.
5. *Guzman E., Ortega F., Baghdadli N. et al.* // Applied Materials and Interfaces. -2011. -**3**, № 8. -P. 3181—3188.
6. *Lipatov Yu.S., Todosiichuk T.T., Chornaya V.N.* // Composite Interfaces. -1994. -**2**, № 1. -P. 53—69.
7. *Peyser P., Tutas D., Stromberg S.* //J. Polym. Sci. -1967. -Pt A-1. -**5**, № 3. -P. 653—663.
8. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. -М.: Мир, 1969.
9. *Kawaguchi M., Kawarabayashi M., Nagata N. et al.* // Macromolecules. -1988. -**21**, № 8. -P. 1059—1062.
10. *Yamagiwa S., Kawaguchi M., Kawarabayashi M. et al.* // Ibid. -1989. -**22**, № 9. -P. 2199—2203.
11. *Curthoys G., Davidov V. Ya., Kiselev A.V., Kuznetsov B.V.* // J. Colloid Interface Sci. -1974. -**48**, № 1. -P. 58—72.
12. *Dietz E.* // Makromol. Chem. -1976. -**177**. -S. 2113—2137.
13. *Lipatov Yu., Chornaya V., Menzheres G., Todosijchuk T.* // J. Colloid Interface Sci. -2004. -**272**, № 2. -P. 281—287.
14. *Cohen Stuart M. A., Cosgrove T., Vincent B.* // Adv. Colloid Interface Sci. -1986. -**24**, № 1. -P. 143—239.
15. *Флир Г., Ликлема Я.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. IV гл. Адсорбция полимеров // Под ред. Г.Парфита, К.Рочестера. -М.: Мир, 1986. -С. 182—260.
16. *Lipatov Yu.S.* // Encyclopedia of surface and colloid science. -New York: Marcel Dekker, 2004. -P. 1—18.
17. *Kangming Nie, Sixun Zheng, Fei Lu, Qingren Zhu* // J. Polym. Sci. B. -2005. -**43**, № 18. -P. 2594—2603.
18. *Radeva Tsetska // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. -New York: Marsel Dekker, 2002. -P. 547—557.*
19. *Esumi K.* // Polymer Interfaces and Emulsions. -New York: Marsel Dekker, 1999. -P. 467—508.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступила 10.10.2013

УДК 678.643

М.М.Братичак, Г.М.Страп, П.Бруждзяк, Й.Гапонюк

СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИ-ОЛІГОМЕРНИХ СУМІШЕЙ У ПРИСУТНОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ

Показано можливість формування полімерних плівок сітчастої будови на основі епокси-олігоестерних сумішей, що складаються з промислової епоксидної смоли ЕД-20, олігоестеракрилату ТГМ-3, пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-24 та феноло-формальдегідного олігомеру (ФФО), що містить у бокових відгалуженнях ненасичені метакрилатні фрагменти або пероксидні групи, та поліетиленполіаміну. Вивчено вплив співвідношення компонентів суміші, температури і тривалості процесу на вміст гель-фракції та твердість плівок за ступінчастого структурування: спочатку за кімнатної температури впродовж 24 год, а потім за нагрівання до 383, 403 або 423 К протягом 15, 30, 45, 60 та 75 хв. ІЧ-спектроскопічними дослідженнями встановлено хімізм утворення тривимірної структури епокси-олігоестерних сумішей, що містять ФФО з реакційноздатними ненасиченими подвійними зв'язками або пероксидними групами.

ВСТУП. Суміші, до складу яких, крім епоксидної смоли, входять олігомери іншої природи, заслуговують на особливу увагу, оскільки, з одного боку, дають можливість здешевлювати вироби на основі епоксидів, а з іншого — покращують експлуатаційні властивості матеріалів на їх основі [1].

Найбільш простою в цьому плані є суміш, яка складається з епоксидної смоли ЕД-20 і олігоестеракрилату ТГМ-3 [2]. Структурування суміші відбувається за кімнатної температури з використанням як затвердника поліетиленполіаміну. Незважаючи на покращення експлуатаційних властивостей виробів на основі наведеної вище суміші, такі матеріали мають суттєвий недолік, який полягає в тому, що у процесі експлуатації полімерного виробу спостерігається "випотівання" олігоестеракрилату і тим самим погіршуються його властивості. Для усунення цього недоліку запропоновано, крім епоксидної смоли, олігоестеракрилату, додатково використовувати в сумішах пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-20 [3]. Формування тривимірної структури епокси-олігомерних сумішей за участю пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 проводять ступінчасто: спочатку за кімнатної температури впродовж 24 год, а потім — за нагрівання до 373 або 403 К протягом 15—75 хв.

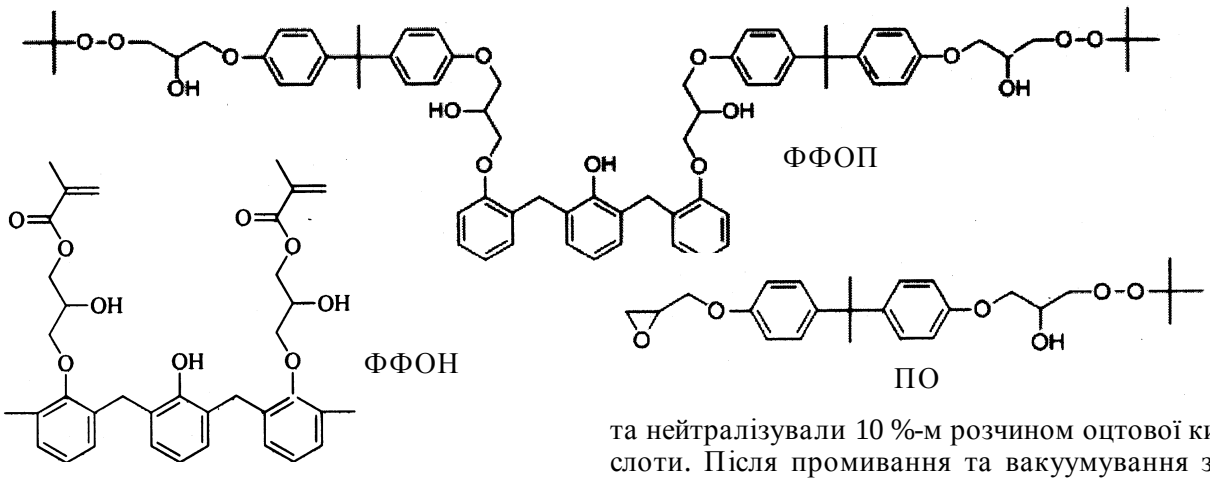
ІЧ-спектроскопічними дослідженнями встановлено, що пероксидна похідна епоксидної смоли ЕД-20, яка містить вільну пероксидну і епоксидну групи, слугує компонентом суміші, в якій хімічно зв'язані молекули немодифікованої епоксидної смоли ЕД-20 з молекулами олігоестеракрилату ТГМ-3 [4]. За кімнатної температури формування тривимірної структури відбувається внаслідок взаємодії епоксидних груп смоли ЕД-20 та її пероксидної похідної з молекулами поліетиленполіаміну з утворенням гідроксильних груп та збереження –О–О– зв'язків у пероксидній похідній. Нагрівання до 373 К і вище приводить до розкладу –О–О– зв'язків з утворенням вільних радикалів, які викликають прищеплення молекул олігоестеракрилату ТГМ-3 до зшитої структури на основі смоли ЕД-20 та її пероксидної похідної. Такі процеси приводять до збільшення гель-фракції та підвищення експлуатаційних властивостей виробів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі вивчена можливість формування тривимірних полімерних сіток на основі епокси-олігомерних сумішей за участю феноло-формальдегідних олігомерів, які в бічних відгалуженнях містять вільні ненасичені метакрилатні фрагменти або пероксидні групи (схема).

Молекули ФФОН і ФФОП містять ненасичені подвійні і реакційноздатні пероксидні групи відповідно, які можуть приймати участь у процесі формування тривимірної сітки, що дасть можливість створювати плівки з різних за природою олігомерів.

Для отримання полімерних плівок на основі епокси-олігомерних сумішей, крім поданих вище ФФОН або ФФОП, використовували епок-

© М.М.Братичак, Г.М.Страп, П.Бруждзяк, Й.Гапонюк , 2014



сидну діанову смолу марки ЕД-20 з молекулярною масою (Mn) 350 г/моль та епоксидним числом (е.ч.) 20.0 % і пероксидну похідну епоксидної смоли марки ЕД-24 (ПО) (схема) та промисловий олігоестеракрилат ТГМ-3 з Mn 280 г/моль. Затвердником епокси-олігомерних сумішей був поліетиленполіамін.

ПО синтезували за методом роботи [5] і для нього знайдено: Mn 420 г/моль, е.ч. 9.0 % і активний кисень ($[O_{акт}]$) 2.9 %.

ФФОН синтезували, виходячи із ФФО новолачного типу і гліцидилметакрилату за методом робіт [6, 7]. Для нього знайдено: Mn 640 г/моль. Метакрилатні фрагменти в ФФОН доведені присутністю в ІЧ-спектрі смуг поглинання при 1296, 1630 і 1712 $см^{-1}$, що відповідають валентним коливанням так званої естерної смуги, подвійному ненасиченому зв'язку та карбонільній групі в естерах відповідно.

Вихідний ФФО новолачного типу, який використовували для синтезу ФФОН та ФФОП, отримували за методом роботи [8].

ФФОП синтезували за розробленою нами методикою, змішуючи 50 г ФФО, розчиненого в 100 мл ізопропілового спирту, 10.4 г КОН, розчиненого у 40 мл спирту, та 111.64 г ПО — у 150 мл ізопропілового спирту. Реакційну масу перемішували при 323 К впродовж 6 год, охолоджували, додавали 500 мл толуолу та нейтралізували 10 %-м розчином оцтової кислоти. Після промивання та вакуумування за 320 К і залишковому тиску 2—3 мм рт.ст. отримано 136.8 г ФФОП з Mn 750 г/моль та вмістом $[O_{акт}]$ 1.2 %.

Епокси-олігомерні суміші, склад яких поданий у табл. 1, готували перемішуванням за кімнатної температури компонентів суміші до отримання однорідної суміші. До утвореної суміші при перемішуванні додавали поліетиленполіамін (ПЕПА). Суміші наливом наносили на попередньо знежирені скляні пластинки і проводили ступінчасте структурування, спочатку за кімнатної температури впродовж 24 год, а потім — при нагріванні (383, 403 або 423 К) протягом 15, 30, 45, 60 та 75 хв.

Контроль за структурними змінами здійснювали визначенням вмісту гель-фракції подрібнених зразків в апараті Сокслета при екстракції

Таблиця 1

Склад епокси-олігомерних сумішей

Компонент	Вміст компоненту в суміші, % мас.								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Смола ЕД-20	66.7	61.5	57.1	53.3	61.5	81.8	72.7	63.6	72.7
ТГМ-3	8.3	7.7	7.2	6.7	7.7	9.1	9.1	9.1	9.1
ПО	16.7	15.4	14.3	13.3	15.4	—	—	—	—
ФФОН	8.3	15.4	21.4	26.7	—	—	—	—	—
ФФОП	—	—	—	—	—	9.1	18.2	27.3	—
ФФО	—	—	—	—	15.4	—	—	—	18.2
ПЕПА	10.8	10.0	9.3	8.7	10.0	14.5	12.7	11.4	12.7

Примітки. ПЕПА розраховували, виходячи із співвідношення 20 г епоксидних груп : 14 % мас. ПЕПА; ЕД-20 — промислова епоксидна смола з Mn 340 г/моль і е.ч. 20.1 %, Mn олігоестеракрилату ТГМ-3 становить 280 г/моль.

Таблиця 2

Залежність вмісту гель-фракції (Г, %) **та твердості плівок** (Т, відн.од.) **від складу суміші, температури і тривалості структурування**

T, К	Номер суміші	Значення величин Г і Т за час структурування, хв											
		24 год ($T_{кімн}$)		15		30		45		60		75	
		Г	Т	Г	Т	Г	Т	Г	Т	Г	Т	Г	Т
383	II	74.0	0.35	79.5	0.50	81.4	0.70	87.0	0.76	87.2	0.81	88.2	0.83
	V	64.0	0.06	77.2	0.15	81.3	0.45	83.1	0.65	84.0	0.68	84.2	0.71
403	I	75.5	0.55	80.1	0.68	83.2	0.72	88.1	0.74	88.3	0.81	91.4	0.82
	II	74.0	0.35	79.8	0.51	83.2	0.74	86.9	0.82	87.4	0.83	88.5	0.84
	III	64.9	0.34	71.5	0.48	73.1	0.64	79.8	0.72	84.1	0.81	85.3	0.82
	IV	64.1	0.28	70.6	0.47	72.9	0.51	79.0	0.69	79.2	0.75	79.6	0.82
	V	64.0	0.06	77.2	0.18	82.0	0.55	85.1	0.59	86.2	0.69	87.0	0.77
423	II	74.0	0.35	84.2	0.79	88.2	0.82	89.3	0.84	91.1	0.86	91.5	0.86
	V	64.0	0.06	80.2	0.59	85.3	0.76	86.2	0.80	88.4	0.80	90.3	0.82

Примітки. Т — твердість плівок за маятниковим приладом М-3 при кімнатній температурі.

їх ацетоном протягом 12 год, визначенням твердості полімерних плівок на маятниковому приладі М-3 за кімнатної температури, а також ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі Therma Electron Corporation-Nicolet 8700 у спектроскопічній лабораторії кафедри фізичної хімії Гданського технічного університету. Апарат оснащений приставкою Specac Golden Gate, що містила діамантовий кристал ATR. Епокси-олігомерні суміші наносили тонким шаром на пластинку із KBr за допомогою механічного пристрою і знімали ІЧ-спектр. Пластинки з плівкою поміщали в ексикатор, витримували 24 год за кімнатної температури і знімали наступний спектр. Тоді проводили нагрівання до 383 К (30 хв) і знімали спектр, а далі — до 403 К (30 хв) і 423 К (30 хв).

З табл. 1 видно, що епокси-олігомерні суміші містять різну кількість вихідних компонентів, в тому числі, ФФОН і ФФОП. Крім цього, суміші, в склад яких входять ФФОН (суміші I–IV), містять ПО. Для порівняння вивчена суміш, яка замість ФФОН у своєму складі мала вихідний ФФО (суміш V). У випадку епокси-олігомерних сумішей на основі ФФОП — олігомер ПО не використовували (суміші VI–VIII). Для порівняння також була вивчена суміш, яка не містила ФФОП, а вихідний ФФО (суміш IX).

Результати, отримані внаслідок структурування епокси-олігомерних сумішей за участю ФФОН, наведені в табл. 2. Їх аналіз свідчить про те, що вміст гель-фракції у зразках та твердість полімерних плівок залежать від складу суміші, температури та тривалості структурування. Епокси-олігомерні суміші, які містять ФФОН, вже за кімнатної температури утворюють плівки, що значно перевищують твердість полімерних плівок, у склад яких замість ФФОН входить вихідний ФФО (суміші I–V). Це свідчить про те, що вихідний ФФО за кімнатної температури не здатний взаємодіяти з компонентами епокси-олігомерної суміші. Нагрівання плівок до 383 К і вище сприяє формуванню тривимірних сіток як для сумішей, що містять ФФОН (суміші I–IV), так і для вихідного ФФО (суміш V). Це дає можливість зробити припущення, що при нагріванні відбуваються реакції, які приводять до утворення зшитих структур. У випадку суміші V це реакція фенольних груп ФФО з епоксидними групами смоли ЕД-20 та олігомеру ПО. Крім того, у такій суміші за нагрівання можлива реакція розкладу пероксидних груп в ПО з утворенням вільних радикалів, які ініціюють полімеризацію за подвійними зв'язками в молекулі ТГМ-3. У випадку епокси-олігомерних сумішей, що містять ФФОН (суміші I–IV), вже за кім-

натної температури внаслідок часткового розкладу –О–О– зв'язків у молекулі ПО можлива кополімеризація між молекулами ТГМ та ФФОН, які містять у своїй структурі вільні ненасичені подвійні зв'язки. Підвищення температури до 383 К і вище прискорює реакцію розкладу –О–О– зв'язків у молекулі ПО, що приводить до збільшення швидкості реакції кополімеризації між молекулами ФФОН і ТГМ-3. Варто також відмітити, що ПО як джерело вільних радикалів, внаслідок вільної епоксидної групи, вже за кімнатної температури увійшов у зшиту за допомогою ПЕПА структуру на основі епоксидної смоли ЕД-20. Тому розклад пероксидних груп ПО, який знаходиться в уже зшитій структурі з ЕД-20, приводить до прищепленої кополімеризації молекул ФФОН і ТГМ до тривимірної структури на основі епоксидної смоли ЕД-20 і ПО.

Такі реакції, як видно з табл. 2, приводять до збільшення гель-фракції у зразках та підвищення твердості полімерних плівок.

Збільшення кількості ФФОН у епокси-олігомерній суміші приводить до зменшення як твердості полімерної плівки, так і вмісту гель-фракції зразків, структурованих за кімнатної температури, але практично не впливає на вищеназвані показники, отримані при нагріванні впродовж 75 хв. Підвищення температури процесу структурування практично не впливає на вміст гель-фракції та твердість утворених плівок. Це вказує на те, що основний вклад в утворення полімерних сіток в сумішах, що містять ФФОН (I–IV), вносять реакції, які відбуваються між епоксидними групами молекул ЕД-20 і ПО з амінними групами ПЕПА, та кополімеризації між молекулами ФФОН і ТГМ-3 внаслідок розкладу пероксидного зв'язку в молекулі ПО.

Для підтвердження наведеного вище припущення щодо хімізму процесу утворення полімерних сіток на основі епокси-олігомерних сумішей, що містять ФФОН, були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження. Для досліджень були вибрані суміш III, яка містила ФФОН, та V, в склад якої входив вихідний ФФО (табл. 1).

Контроль за структурними змінами проводили за смугами поглинання: 920 $см^{-1}$, яка відповідала валентним коливанням епоксидного кільця; 3440 $см^{-1}$ — валентним коливанням гідроксильної групи; 865 $см^{-1}$ — валентним коливанням аліфатичного скелету $C(C_3)O$, який відповідає $(CH_3)_3CO$-групі в пероксидному фрагменті, та 1712 $см^{-1}$, що відноситься до коливань карбонільної групи в естерах α,β-ненасичених кислот. Встановлено, що ІЧ-спектри сумішей II і V, зняті після приготування суміші, після витримки за кімнатної температури впродовж 24 год і після нагрівання не є ідентичними.

Як свідчать результати, подані на рис. 1, у вихідній полімерній суміші при 920 $см^{-1}$ знайдена достатньо інтенсивна смуга поглинання, що відповідає валентним коливанням епоксидного кільця в смолі ЕД-20 і олігомері ПО. Витримування суміші протягом 24 год за кімнатної температури та подальше нагрівання приводить до практичного зникнення такої групи. Це вказує на те, що епоксидні групи смоли ЕД-20 і олігомеру ПО за цих умов взаємодіють з молекулами-затвердниками ПЕПА з утворенням гідроксильних груп (рис. 2).

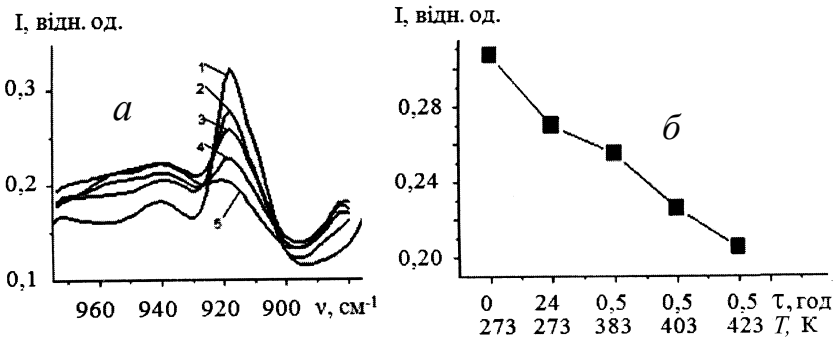


Рис. 1. Інтенсивність смуги поглинання (*а*) та зміна її інтенсивності (*б*) при 920 $см^{-1}$ у суміші II після приготування полімерної суміші (*1*), витримки за кімнатної температури впродовж 24 год (*2*) та при нагріванні впродовж 30 хв при 383 (*3*), 403 (*4*) і 423 К (*5*).

Аналогічні результати отримані при вивченні структурування суміші V.

Про участь у процесах формування плівок тривимірної будови молекули олігоестеракрилату ТГМ-3 і ФФОН (суміш II) та олігоестеракрилату ТГМ-3 (суміш V) свідчить зменшення інтенсивності смуги коливання карбонільної групи в естерних фрагментах ненасичених кислот (рис. 3). З рисунку знаходимо, що у суміші II вже за кімнатної температури внаслідок частково-

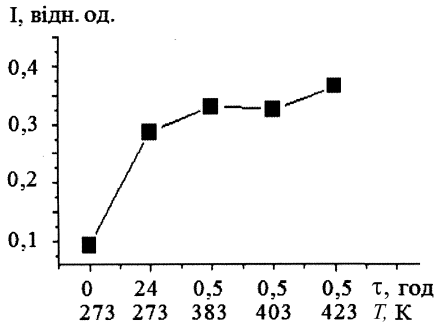


Рис. 2. Зміна інтенсивності смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп при 3440 $см^{-1}$ у суміші II в процесі структурування.

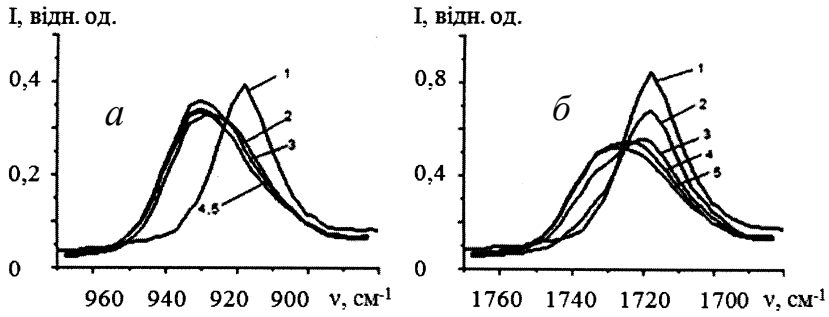


Рис. 3. Інтенсивність смуги поглинання карбонільної групи в молекулі ТГМ-3 у сумішах II (*а*) і V (*б*) після приготування полімерної суміші (*1*); витримки за кімнатної температури впродовж 24 год (*2*); нагріванні протягом 30 хв при 383 (*3*), 403 (*4*) і 423 К (*5*).

го розкладу молекул ПО відбувається полімеризація за подвійними зв'язками як у молекул ФФОН, так і ТГМ-3. Про це свідчить як зменшення інтенсивності смуги поглинання при 1720 $см^{-1}$, так і її зміщення в область 1730 $см^{-1}$, що відповідає валентним коливанням карбонільної групи в естерах насичених кислот ($–CH_2–C(O)–O–$). У суміші V, яка не містить молекул ФФОН, таке зміщення спостерігається (рис. 3,*б*) тільки при нагріванні до температури 383 К і вище.

Про можливість часткового розкладу пероксидних груп в олігомері ПО за кімнатної температури свідчать результати, подані на рис. 4.

Проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження підтверджують наведені вище міркування про те, що в процесі формування тривимірних структур на основі епокси-олігомерних сумішей, які містять ФФОП, приймають участь усі компоненти вихідної суміші.

Результати формування зшитих структур за участю ФФОП (суміші VI–IX) (табл. 1) подані в табл. 3. З наведених даних видно, що плівки, утворені із сумішей VI–IX за кімнатної температури впродовж 24 год, мають твердість, рівну "нулю". Це зумовлено тим, що вони при таких умовах є липкими, незважаючи на те, що має місце утворення тривимірних структур. Причому збільшення кількості ФФОП у суміші приводить до зменшення гель-фракції (суміші VI–VIII). Збільшення тривалості процесу структурування приводить як до збільшення нерозчинних продуктів, так і їх твердості. Підвищення температури реакції формування тривимірних структур на основі епокси-олігомерних сумішей приводить до незначного підвищення гель-фракції і твердості плівок. У випадку суміші, яка замість ФФОП містила вихідний немодифікований ФФО (суміш IX), незважаючи на незначне утворення продуктів тривимірної будови, твердість плівок на їх основі залишалася рівна "нулю". Такі результати відрізняються від даних, отриманих для суміші V (табл. 2), яка, крім ФФО, містила ПО, здатний при нагріванні розкладатися з утворенням вільних радикалів, які викликають по-

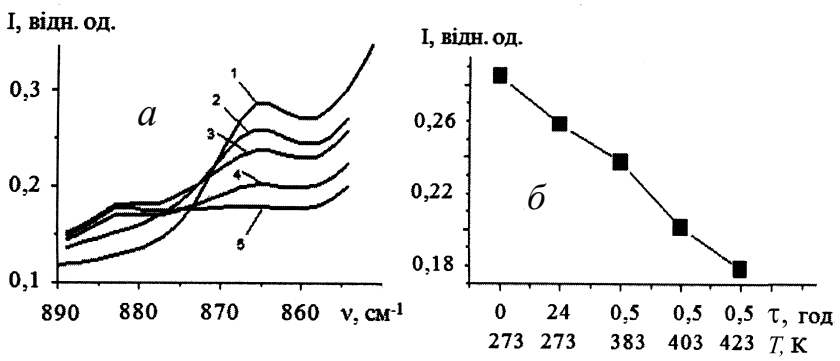


Рис. 4. Інтенсивність смуги поглинання (*а*) та зміна її інтенсивності (*б*) при 865 $см^{-1}$ у суміші II після приготування полімерної суміші (*1*); витримки за кімнатної температури впродовж 24 год (*2*); нагріванні протягом 30 хв при 383 (*3*), 403 (*4*) і 423 К (*5*).

Таблиця 3

Залежність вмісту гель-фракції (Г, %) **та твердості плівок** (Т, відн.од.) **від складу суміші, температури і тривалості структурування**

T, К	Номер суміші	Значення величин Г і Т за час структурування, хв											
		24 год ($T_{кімн}$)		15		30		45		60		75	
		Г	Т	Г	Т	Г	Т	Г	Т	Г	Т	Г	Т
383	VI	75.5	0	82.8	0.41	83.8	0.43	83.9	0.45	84.8	0.57	87.5	0.73
	VII	65.4	0	70.8	0.103	75.2	0.20	76.0	0.28	79.2	0.30	81.4	0.63
	VIII	41.9	0	65.9	0.09	66.9	0.14	67.5	0.16	68.3	0.25	73.0	0.37
	IX	50.1	0	50.5	0	51.3	0	52.2	0	54.7	0	56.8	0
403	VI	75.5	0	82.9	0.49	84.4	0.50	85.1	0.55	86.2	0.71	87.9	0.76
	VII	65.4	0	74.5	0.25	76.9	0.38	78.3	0.47	79.9	0.73	83.3	0.75
	VIII	41.9	0	69.4	0.12	72.2	0.18	74.4	0.28	76.6	0.45	78.6	0.66
	IX	50.1	0	11.8	0	5.28	0	59.5	0	61.76	0	63.0	0
423	VI	75.5	0	82.8	0.52	84.3	0.59	85.2	0.67	86.3	0.71	91.1	0.77
	VII	65.4	0	73.5	0.40	77.7	0.64	80.0	0.75	82.1	0.78	84.3	0.83
	VIII	41.9	0	73.5	0.15	74.2	0.19	80.4	0.30	82.0	0.61	84.0	0.74
	IX	50.1	0	58.8	0	60.1	0	62.1	0	64.23	0	65.3	0

Примітки. Т — твердість плівок за маятниковим приладом М-3 при кімнатній температурі.

лімеризацію молекул ТГМ-3.

Як і у випадку епокси-олігомерної суміші, що містила ФФОН (суміш II), суміш VII була використана для ІЧ-спектроскопічних досліджень. Для цього застосовували методику, описану вище. ІЧ-спектроскопічними дослідженнями встановлено, що в процесі структурування зменшується інтенсивність смуги поглинання при 920 $см^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням епоксидного кільця та збільшується інтенсивність при 3440 $см^{-1}$, характерна для валентних коливань гідроксильної групи. Це вказує на те, що при структуруванні, як і у випадку суміші II, що містить ФФОН, відбуваються процеси із розкриттям епоксидного кільця і утворенням гідроксильних груп. Крім цього, за кімнатної температури має місце частковий розклад пероксидних груп у молекулі ФФОП з утворенням вільних радикалів та полімеризація молекул ТГМ-3, про це свідчить зменшення інтенсивності смуги поглинання при 865 $см^{-1}$, що відповідає валентним коливанням –О–О– зв'язку в молекулі ФФОП (рис. 5,*а*) та при 1720 $см^{-1}$, яка характерна для подвійного зв'язку в молекулі ТГМ-3 (рис. 5,*б*). Підвищення як температури, так і тривалості процесу структурування приводить до зменшення інтенсивності цих смуг (рис. 5). Наслідком таких змін є збільшення кількості

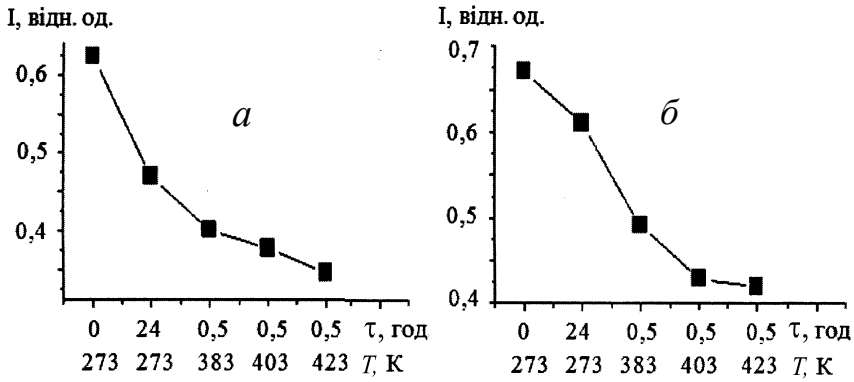


Рис. 5. Зміна інтенсивності смуги поглинання валентних коливань пероксидної групи при 865 $см^{-1}$ у ФФОП (*а*) та карбонільної групи в молекулі ТГМ-3 при 1720 $см^{-1}$ (*б*) у суміші VII у процесі структурування.

нерозчинних продуктів та підвищення твердості утворених плівок (табл. 3).

З отриманих результатів можна зробити висновок, що при структуруванні сумішей, в склад яких входить ФФОП, формування продуктів тривимірної структури відбувається окремо внаслідок взаємодії молекул ПЕПА з молекулами епоксидної смоли ЕД-20 і розкладу пероксидних груп у молекулі ФФОП та полімеризації молекул олігоестеракрилату ТГМ-3. Зшиті молекули смоли ЕД-20 хімічно не зв'язані зі зшитим кополімером на основі молекул ФФОП і ТГМ-3. Одержана структура, на відміну від продукту, утвореного за участю суміші, що містила ФФОН, є неоднорідною і містить дві різні сітки.

ВИСНОВКИ. Таким чином, на основі проведених досліджень встановлено, що ФФО, які у бічних відгалуженнях містять ненасичені метакрилові фрагменти або пероксидні групи, можуть знайти застосування як активні додатки до епокси-олігоестерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та олігоестеракрилату ТГМ-3. У випадку використання ФФО з бічними метакрилатними фрагментами утворюється просторовозшита структура, в якій модифікований феноло-формальдегідний олігомер входить у структуру зшитої діанової епоксидної смоли ЕД-20. У випадку використання феноло-формальдегідного олігомеру з пероксидними групами утворюється так звана "сітка в сітці", тобто формується окремо зшита структура на основі епоксидної смоли ЕД-20 та сітка, що виникла внаслідок радикальної тривимірної кополімеризації між молекулами олігоестеракрилату ТГМ-3 та модифікованого ФФО.

РЕЗЮМЕ. Изучено структурирование при комнатной температуре и при нагревании до 383, 403 или 423 К в течение 15, 30, 45, 60 и 75 мин эпокси-олигоэфирных смесей, состоящих из промышленной эпоксидной смолы ЭД-20, олигоэфиракрилата ТГМ-3, пероксидной производной эпоксидной смолы ЭД-24 и феноло-формальдегидного олигомера, содержащего ненасыщенные метакрилатные фрагменты или пероксидные группы в присутствии полиэтиленполиамина. Установлено влияние состава смеси, температуры и продолжительности структурирования на содержание гель-фракции в образцах и твердость полимерных пленок. С помощью ИК-спектроскопии подтвержден химизм образования пространственно сшитых структур таких эпокси-олигоэфирных смесей.

SUMMARY. Cross-linking of epoxy oligomeric mixtures consisting of industrial epoxy resin ED-20, oligoetheracrylate TGM-3, peroxide derivative of epoxy resin ED-24 and phenol-formaldehyde oligomer with unsaturated methacrylate fragments or peroxide groups was studied in the presence of polyethylenepolyamine at room temperature and heated to 383, 403 or 423 K for 15, 30, 45, 60 and 75 minute. The influence of mixture composition, temperature and cross-linking time on the content of gel fraction in the samples and the hardness of the polymer films was established. Using IR spectroscopy the formation of spatial structures of cross-linked epoxy oligomeric mixtures was confirmed.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Zhyltsova S., Mykhalchuk V., Platonova O., Biloshenko V.* // Chemistry and Chem. Technology. -2011. -**5**, № 1. -P. 49—54.
2. *Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та ін.* // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 6. -С. 124—127.
3. *Червінський Т.І., Братичак М.М., Гагін М.Б. та ін.* // Хімія і інженерія екологічна. -2004. -**11**, № 11. -С. 1225—1231.
4. *Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та ін.* // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 7. -С. 58—63.
5. *Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та ін.* // Там же. -2005. -**71**, № 5. -С. 50—54.
6. *Братичак М. М., Страп Г. М., Астахова О. Т.* // Доп. НАН України. -2013. -№ 4. -С. 104—109.
7. *Bratychak M., Strap G., Astakhova O., Shyshchak O.* // Chemistry and Chem. Technology. -2013. -**7**, № 2. -P. 173—184.
8. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. -Л.: Химия, 1972. -С. 247.

Національний університет "Львівська політехніка"
Гданський університет технології, Польща

Надійшла 24.09.2013

УДК 541.64 : 66.095.265

Н.В.Яровая

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОГО ФОТООТВЕРЖДАЕМОГО КОМПАУНДА

Исследованы особенности формирования оптически прозрачной фотоотверждаемой композиции с высоким показателем преломления на основе эпоксидной смолы. Релаксационные переходы в исходном и отвержденных в различных условиях компаундах изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Определены оптимальные соотношения компонентов, при которых происходит формирование трехмерных структур с высокими оптическими свойствами полимера.

ВВЕДЕНИЕ. Практика широкого применения полимеров в изделиях современной техники и электронного оборудования требует создания полимерных материалов многоцелевого назначения — эластичных оптически прозрачных защитных покрытий, а также селективных для определенной частоты облучения. Такие материалы упрощают технологический процесс изготовления сложных электронных приборов, обеспечивая их высокую эффективность и длительность эксплуатации.

Несмотря на все увеличивающееся количество разнообразных оптически прозрачных адгезивов, по-прежнему востребованными остаются оптические материалы на основе эпоксидных смол (ЭС), ввиду их большей экологичности и доступности [1]. Широко известны двухкомпонентные системы амин—эпоксид [2], однако их недостатками являются небольшая жизнеспособность и продолжительное время отверждения.

С целью улучшения технологичности процесса формирования полимерного материала в работах [3, 4] был предложен фотохимический способ отверждения, что позволяет создать одноупаковочный адгезив для оптики. Так, известны оптические клеи на основе фотополимеризуемых композиций, содержащих одновременно эпоксидные смолы и ненасыщенные соединения (акриловые, диеновые мономеры) [3, 5], образующие при УФ-облучении соединения с повышенной адгезией, термо- и влагостойкостью. Для отверждения этих композиций может применяться как УФ-излучение, так и нагревание.

В решении задач опто- и фотоэлектроники, лазерной оптики и техники достаточно актуальной проблемой является создание оптических материалов с высоким показателем преломления. Для повышения этого показателя, как правило, проводят модификацию уже известных оптических материалов путем введения в их полимерные цепи как ионов металлов, атомов галогенов (за исключением фтора), серы [6–8], кремния [9], так и наноразмерных дисперсных частиц оксидов металов TiO_2 [10, 11] и TiO_2 ZrO_2SiO_2 [12].

Наличие в структуре исходных соединений бензольных колец также повышает этот показатель, что делает более перспективным использование эпоксидиановых смол по сравнению с алифатическими и циклоалифатическими эпоксидными смолами [13]. Изучение особенностей формирования полимеров на основе эпоксидной смолы методом фотоотверждения и их теплофизических характеристик для создания оптически прозрачного адгезива с высоким показателем преломления представляет отдельный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объекты исследования — композиции на основе эпоксидной смолы Araldite GY 250 (ММ 700) фирмы Vantico Gmbrl и активного разбавителя — фенилглицидилового эфира (ФГЭ) фирмы Aldrich, массовая доля которого в композициях изменялась от 5 до 40 %. В качестве фотоинициатора использовали триарилсульфоний гексафторфосфат (50 %-й раствор в пропиленкарбонате) фирмы Aldrich.

Источником УФ-излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ-1000 с интенсивностью света 4.0 мВт/см^2. Кинетику фотополимеризации исследовали методом ИК-спектроскопии в тонких слоях на поверхности щелочно-галоидных монокристаллов КВг. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре фирмы Bru-

© Н.В.Яровая , 2014

ker (Германия) с Фурье-преобразованием. Показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-454 БМ при температуре 20 ± 1.0 °С. Плотность образцов при комнатной температуре измеряли методом гидростатического взвешивания в эталонном изооктане.

Теплофизические свойства изучали методом ДСК, используя дифференциальный сканирующий калориметр на диатермической оболочке в интервале температур 133—473 К, скорость нагрева составляла 2 град/мин. Погрешность измерений — ± 2–3 %.

Степень завершенности реакции сшивания (α) эпоксидных композиций оценивали по уравнению ди Бенедетто, применяемость которого для многих сетчатых полимерных систем, в том числе и эпоксидных, была подтверждена ранее [14]:

$$\alpha = \left[\frac{\Delta C_p}{\Delta C_{p0}} \cdot \frac{T_{c\infty} - T_c}{T_c - T_{c0}} + 1 \right]^{-1},$$

где T_{c0}, ΔCp_0 — температура стеклования и скачок теплоемкости при стекловании неотвержденной эпоксидной композиции; T_g, ΔC_p — соответствующие значения для исследуемого фотоотвержденного образца; $T_{p\infty}$ — температура стек- лования образца после доотвердження при 100 °С (60 мин).

Размеры областей кооперативных перегруппировок при стекловании рассчитывали по уравнению [15, 16]:

$$\nu_{коол} = kT_c^{\,2}\Delta C_p^{\,-1}/(\rho(\Delta T_c/2)^2),$$

где $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; C_p — скачок теплоемкости при стекловании; ρ — плотность; ΔT_c — ширина температурного интервала стеклования.

Характеристическую длину ζ каждой структурной составляющей (СС) областей кооперативных перегруппировок определяли с помощью формулы [17]:

$$\zeta = (3\nu_{коол}/4\pi)^{1/3}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Реакция фотополимеризации композиций на основе эпоксидных смол происходит по катионному механизму. В работах [6, 13] установлено, что кислоты Льюиса, образующиеся при фоторазложении солей диазония, могут инициировать катионную полимеризацию различных эпоксисоединений; показано, что в процессе структурирования полимеров, олигомеров и инициирования полимеризации могут использоваться продукты фотораспада не только катионной части солей диазония — арильные радикалы, но и анионной части.

Механизм фотолиза тиозамещенных производных триарилсульфония (в том числе и применяемого нами фотоинициатора) в растворителях и циклогексеноксиде исследован в работе [6] с помощью метода ЯМР-спектроскопии и жидкостной хроматографии. Авторы установили, что под воздействием УФ-излучения происходит фотолиз молекул инициатора, что в присутствии водородсодержащих растворителя или эпоксидного мономера приводит к образованию сильной протонной кислоты HPF_6, которая в дальнейшем и вызывает катионную полимеризацию. Композицию на основе эпоксидной смолы и инициаторов такого типа отличает длительная жизнеспособность и достаточно высокая скорость отверждения под действием актиничного света, что делает их перспективными для применения.

Для определения условий формирования и оптимального состава исследуемых композиций была изучена кинетика их отверждения методом ИК-спектроскопии. По характеристическим полосам в ИК-спектрах исходной и отвержденной эпоксидных композиций оценивали глубину процесса отверждения.

Кинетику процесса отверждения изучали по изменению относительной интенсивности полос поглощения, связанных с валентными колебаниями гидроксильных групп в области 3400—3550 $см^{-1}$ и полос, связанных с колебаниями в эпоксидном цикле (864, 917 $см^{-1}$).

На рис. 1 приведены изменения относительной интенсивности полос поглощения гидроксильной и эпоксидной функциональных групп в ходе реакции фотоотверждения. Как видно из рисунка, за время облучения 30 с происходят заметные изменения относительной интенсивности исследуемых полос: интенсивность полосы валентных колебаний ОН-групп при 3514 $см^{-1}$ возрастает и полоса смещается в низкочастотную область спектра от 3514 до 3467 $см^{-1}$, что объясняется образованием гидроксильных групп при раскрытии эпоксидных циклов и участием этих групп в образовании водородных связей. При этом интенсивность полосы поглощения, связанной с колебаниями в эпоксидном цикле

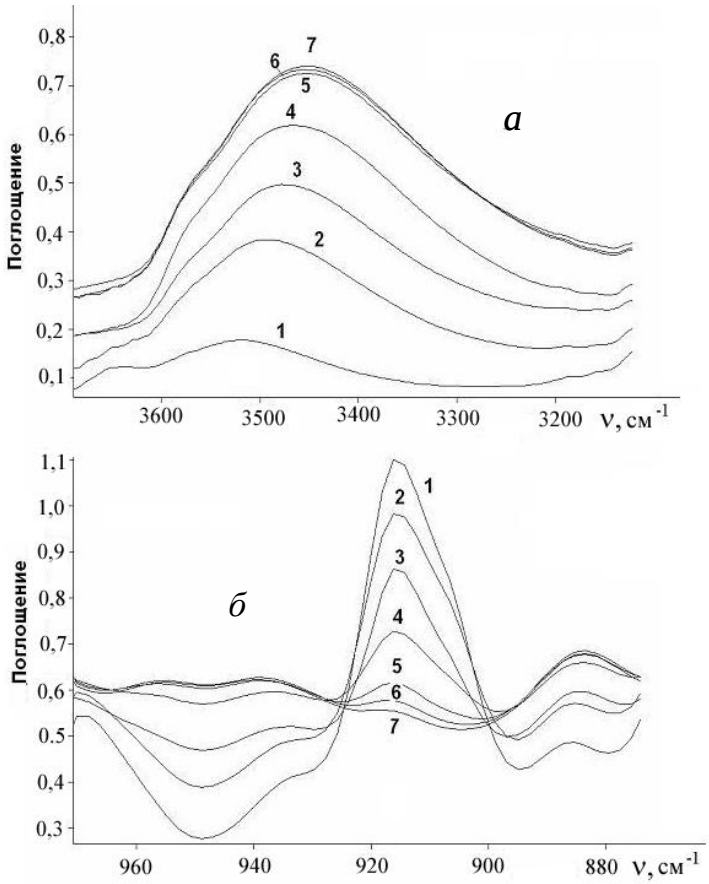


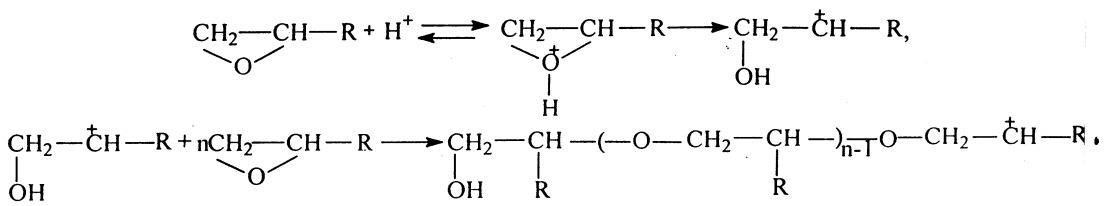
Рис. 1. Кинетика изменения относительной интенсивности полос поглощения гидроксильных (*а*) и эпоксидных групп (*б*) в процессе фотоотверждения: *1* – исходная композиция (до облучения); *2* – при облучении 30; *3* – 90; *4* – 180; *5* – 300; *6* – 420; *7* – 600 с.

(917 см $^{-1}$) (рис. 1,*б*), падает вплоть до ее полного исчезновения. Кроме того, существенно увеличивается интенсивность полосы поглощения 1080 см$^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям простых эфирных связей (ν C–O–C). Эти изменения в ИК-спектрах происходят в результате раскрытия эпоксидных циклов и последующей катионной полимеризации ЭС с помощью протонной кислоты по механизму образования карбониевых соединений [7]:

По данным ИК-спектроскопии было рассчитано изменение интенсивности полос поглощения функциональных групп в эпоксидной композиции в процессе фотополимеризации (рис. 2). Степень превращения (α, %) эпоксидных групп в процессе образования трехмерных полимеров оценивали по уменьшению интенсивности полосы 917 см$^{-1}$. В качестве полосы внутреннего стандарта выбрана полоса поглощения, соответствующая колебаниям фенильного кольца при 830 см$^{-1}$ (возможно также использование и других полос, связанных с колебанием фенильного кольца (1609, 1513 см$^{-1}$).

Существенное изменение интенсивности полос поглощения функциональных групп во времени наблюдается в течение 3 мин облучения, затем процесс постепенно замедляется и при дальнейшем воздействии УФ-излучения интенсивность полос поглощения функциональных групп практически не изменяется, достигая предельных значений (рис. 2).

Следует отметить, что увеличение количества простых эфирных связей и гидроксильных групп (рис. 2, кривые *1, 2)* замедляется по мере исчерпания эпоксидных циклов (рис. 2, кривая *3)*. В процессе фотоотверждения композиции не все эпоксидные группы претерпевают превращение (рис. 2). Так, относительная интенсивность полосы поглощения эпоксигрупп, равная 0.35 в исходной смоле, в процессе фотоотверждения снизилась до 0.16. Степень их превращения в этом случае составляет 55—60 % при массовой доле инициатора в композиции 3 % мас. Это объясняется тем, что в результате полимеризации при образовании трехмерной сетки подвижность эпоксидных групп уменьшается, вследствие чего часть реакционноспособных групп не вступает в реакцию. Кроме того, исследуемая композиция содержит в своем составе ароматические группы, повышающие жесткость полимерной цепи.



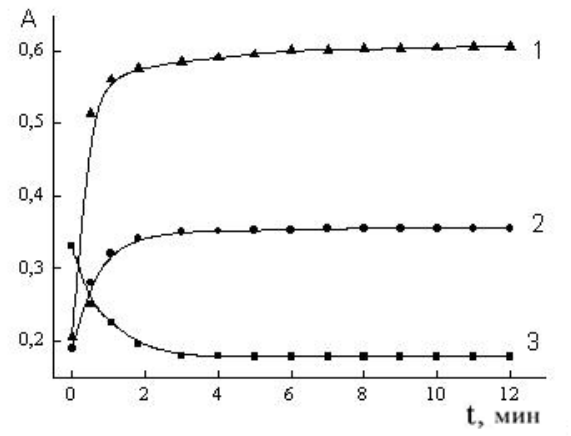


Рис. 2. Кинетика изменения интенсивности полос поглощения функциональных групп в эпоксидной композиции в процессе фотополимеризации для функциональных групп: *1* – С–О–С (1080 $см^{-1}$); *2* – гидроксильная (3514 $см^{-1}$); *3* – эпоксидная (917 $см^{-1}$). *A* – отношение оптических плотностей *i*-й полосы к внутреннему стандарту (D_i /D_{833}).

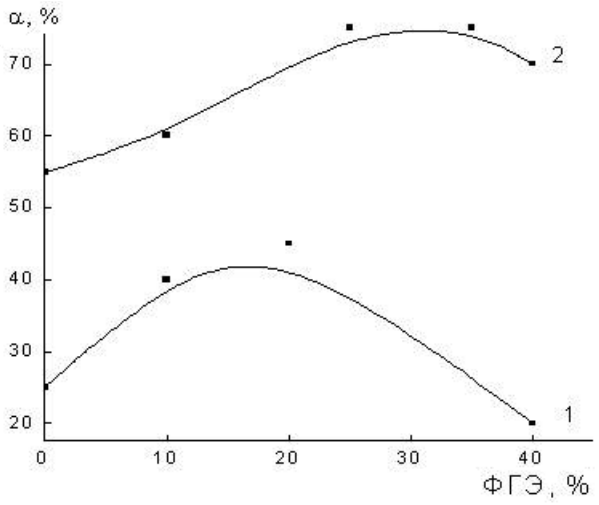


Рис. 3. Зависимость степени превращения эпоксигрупп от концентрации инициатора: *1* — 1.5; *2* — 3 % мас. Время облучения 10 мин.

Известно [18], что для регулирования вязкостных свойств эпоксидных композиций применяют на практике фенил- и крезилглицидиловый эфиры (ФГЭ). Наличие в ФГЭ эпоксидных групп обусловливает в условиях данных экспериментов возможность их раскрытия и сополимеризацию ФГЭ с ЭС. Введение ФГЭ в смолу влияет на глубину и, вероятно, скорость превращения композиций.

Для определения влияния соотношений компонентов на скорость отверждения были исследованы композиции с разными массовыми долями ЭС, ФГЭ и инициатора. На рис. 3 приведены полученные методом ИК-спектроскопии результаты этого эксперимента, из которых видно, что введение в смолу ФГЭ способствует увеличению степени превращения эпоксидных групп и эта зависимость имеет экстремальный характер.

Экстремальный характер зависимости скорости полимеризации от количества введенного в композицию ФГЭ (рис. 3) может быть обьяснен следующим образом. В процессе „темновой" постполимеризации по мере исчерпания доли протонной кислоты, образующейся в системе при облучении, и гибели активных центров начинается замедление процесса полимеризации. Кроме того, можно полагать, что в экстремальной точке состав исходной смеси соответствует составу образующегося сополимера, при избытке одного из сомономеров (соолигомеров) происходит их неполное превращение и наблюдается снижение скорости исчерпания эпоксидных групп.

При увеличении массовой доли ФГЭ в интервале 10—40 % содержание гель-фракции, определяемое при 24-часовом экстрагировании отвержденных композиций ацетоном, повышается от 47 до 93 %. Степень превращения исследуемой смолы также удается значительно повысить, увеличивая концентрацию инициатора. Как следует из рис. 3, при увеличении концентрации инициатора до 3 % мас. наблюдается рост степени превращения до 55, а в присутствии ФГЭ — до 75 %. Эти результаты сопоставимы с полученными ранее для фотополимеризующейся композиции на основе таких смол [10].

Таким образом, при фотоинициированной полимеризации эпоксидной композиции оптимальными концентрациями фотоинициатора и активного разбавителя с точки зрения более полного и быстрого ее отверждения являются 3 и 25—35 % соответственно.

Показатель преломления композиции составлял 1.62, спектральный коэффициент пропускания склеивающего слоя толщиной 10 мкм — не менее 98 %, светорассеяние — не более 2 %.

Исследование теплофизических свойств композиции оптимального состава показало, что изученная система характеризуется только одним температурным переходом (рис. 4). По-

Теплофизические характеристики исходной и отвержденных композиций

Образец	T_c, К	ΔT_c, К	C_p, Дж/(г·К)	α	$\nu_{кооп}$, нм	ζ, нм
Исходный	247	30	0.74	—	—	—
Пленка фотоотвержденная	264	36	0.42	0.33	1.31	0.68
Пленка, доотвержденная термоотверждением	325	40	0.24	1.0	6.09	1.14

скольку теплофизические характеристики индивидуальных компонентов микрофазоразделенной системы проявляются только при размерах микрообластей, превышающих 5—10 нм [18], проявление единственной температуры стеклования свидетельствует о совместимости компонентов исследуемой системы на данном масштабном уровне. При фотоотверждении изменяются теплофизические параметры — растет температура стеклования T_c и падает инкремент теплоемкости ΔC_p (рис. 4). Это связано с ограничением сегментальной подвижности цепей ком-

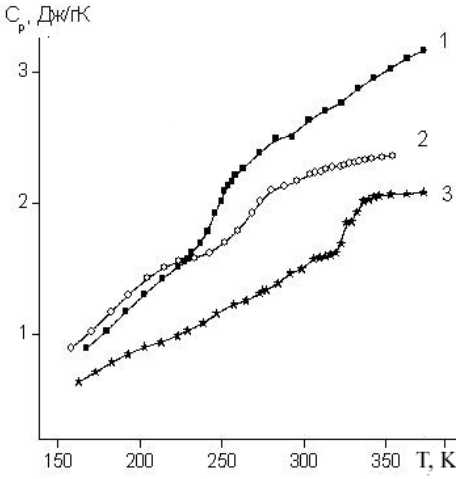


Рис. 4. Зависимости теплоемкости от температуры для исходной (*1*), фотоотвержденной (*2*) и доотвержденной термоотверждением (*3*) композиций.

понентов. При дальнейшем доотверждении, при температуре 100 °С в течение 1 ч, T_c растет, а ΔC_p падает по сравнению с исходной и фотоотвержденной композицией, что указывает на низкое число степеней свободы макромолекул и высокую степень упорядоченности полимера. Увеличение характеристической длины кооперативных перегруппировок ζ (таблица), которую по аналогии с сегментом Куна для линейных полимеров можно считать мерой жесткости макромолекулы [14—16], свидетельствует об уменьшении подвижности макромолекулярных сегментов в системе.

Таким образом, установлены особенности формирования оптически прозрачной полимерной композиции в зависимости от соотношения компонентов и концентрации инициатора и определены оптимальные условия ее отверждения. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены особенности теплофизического поведения оптически прозрачного компаунда при разных условиях отверждения. Показано, что фотополимеризация (и в дальнейшем термодоотверждение) приводит к увеличению температуры стеклования и уменьшению скачка теплоемкости исходной композиции. Установлено, что теплофизические параметры исследуемого компаунда связаны с молекулярной упаковкой молекул и степенью упорядоченности в полимерных композициях.

Проведенные исследования показали, что компаунд на основе ЭС, характеризующийся высоким показателем преломления, при оптимальном составе и выбранном способе отверждения является перспективным и может быть использован как экологически чистый адгезив или покрытие.

РЕЗЮМЕ. Досліджено особливості формування оптично прозорої композиції, яка затверджується під дією УФ-світла, з високим показником заломлення на основі епоксидної смоли. Релаксаційні переходи у вихідному і заполімеризованих у різних умовах компаундах вивчено методом диференційно скануючої калориметрії. Визначено оптимальні співвідношення компонентів, при яких відбувається формування тривимірних структур з високими оптичними властивостями полімера.

SUMMARY. Features of formation optically transparent photocured composition with a high rate of refraction on the basis of epoxy are investigated. Relaxa-

tion transitions in initial and polymerized compounds in various conditions are studied by a method of differential scanning calorimetry. Optimum ratios of components at which there is formation of three-dimensional structures with high optical properties of polymer are defined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Guan Chenq, Lu Chanq-Li, Liu Yi-Fei et al.* // J. App. Polym. Sci. -2006. -**102**, № 2. -С. 1631—1636.
2. *Чайко А.К., Рудько А.Р., Харченко В.И. и др.* // Композ. полимер. материалы. -1988. -№ 39. -С. 1—4.
3. *Левинок В.Е.* // Клеи. Герметики. Технологии. -2004. -№ 3. -С. 11—12.
4. *Пат. 7179528 США, МПК B 32B 7/10 (2006.01).* -Опубл. 20.02.2007; Бюл. № 1.
5. *Пат. 77337 UA, МПК (2006) C09J 175/04 C07C 31/00 C08K 13/00.* -Опубл. 15.11.06; Бюл. № 1.
6. *Пат. 247018 ГДР, МКИЗ C09 J 3/14, C 03 C 27/10.* -Опубл.24.06.87; Бюл. № 2.
7. *Crivello J.V.* // Adv. in Polym. Sci. -1984. -**62**. -P. 1—48.
8. З*аявка 102004061982 Германия, МКП C 08 K5/00 (2006.01) C 08 J 3/24 (2006.01)*. -Опубл. 06.07.2006.
9. *Tatsuhito M., Yasuaki F., Masahiro Y. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. -2000. -**76**, № 1. -С. 50—54.
10. *Tatsuhito M., Yasuaki F., Masahiro Y. et al.* // Ibid. -2000. -**76**, № 1. -С. 45—49.
11. *Lee Long-Hua, Chen Wen-Chang* // Chem. Mater. -2001. -**13**, № 3. -С. 1137—1142.
12. *Chiu Wei-Minq, Yanq Chanq Fenq, Chao Yi-Han* / J. Appl. Polym. Sci. -2007. -**103**, № 4. -С. 2271—2280.
13. *Guan Chenq, Lu Chanq-Li, Liu Yi-Fei et al.* // Ibid. -2006. -**102**, № 2. -С. 1631—1636.
14. *Montserrat S.* // Polymer. -1995. -**36**, № 2. -P. 435—436.
15. *Schroter K.* // J. Non-Crystalline Solids. -2006. -**352**, № 3. -P. 3249—3254.
16. *Korus J., Beiner M., Busse K. et al.* // Thermochim. Acta. -1997. -**304–305**, № 3. -P. 99—10.
17. *Donth E.* // J. Non-Crystalline Solids. -1991. -**131–133**. -Pt 1. -№ 11. -P. 204—206.
18. *Харченко В.И., Чайко А.К., Магдинец В.В. и др.* // Укр. хим. журн. -1985. -**51**, № 10. -С. 1084—1087.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступила 28.09.2013

УДК 541.64 : 66.095.265

Н.В.Яровая

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОГО ФОТООТВЕРЖДАЕМОГО КОМПАУНДА

Исследованы особенности формирования оптически прозрачной фотоотверждаемой композиции с высоким показателем преломления на основе эпоксидной смолы. Релаксационные переходы в исходном и отвержденных в различных условиях компаундах изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Определены оптимальные соотношения компонентов, при которых происходит формирование трехмерных структур с высокими оптическими свойствами полимера.

ВВЕДЕНИЕ. Практика широкого применения полимеров в изделиях современной техники и электронного оборудования требует создания полимерных материалов многоцелевого назначения — эластичных оптически прозрачных защитных покрытий, а также селективных для определенной частоты облучения. Такие материалы упрощают технологический процесс изготовления сложных электронных приборов, обеспечивая их высокую эффективность и длительность эксплуатации.

Несмотря на все увеличивающееся количество разнообразных оптически прозрачных адгезивов, по-прежнему востребованными остаются оптические материалы на основе эпоксидных смол (ЭС), ввиду их большей экологичности и доступности [1]. Широко известны двухкомпонентные системы амин—эпоксид [2], однако их недостатками являются небольшая жизнеспособность и продолжительное время отверждения.

С целью улучшения технологичности процесса формирования полимерного материала в работах [3, 4] был предложен фотохимический способ отверждения, что позволяет создать одноупаковочный адгезив для оптики. Так, известны оптические клеи на основе фотополимеризуемых композиций, содержащих одновременно эпоксидные смолы и ненасыщенные соединения (акриловые, диеновые мономеры) [3, 5], образующие при УФ-облучении соединения с повышенной адгезией, термо- и влагостойкостью. Для отверждения этих композиций может применяться как УФ-излучение, так и нагревание.

В решении задач опто- и фотоэлектроники, лазерной оптики и техники достаточно актуальной проблемой является создание оптических материалов с высоким показателем преломления. Для повышения этого показателя, как правило, проводят модификацию уже известных оптических материалов путем введения в их полимерные цепи как ионов металлов, атомов галогенов (за исключением фтора), серы [6–8], кремния [9], так и наноразмерных дисперсных ча стиц оксидов металов TiO_2 [10, 11] и TiO_2 ZrO_2SiO_2 [12].

Наличие в структуре исходных соединений бензольных колец также повышает этот показатель, что делает более перспективным использование эпоксидиановых смол по сравнению с алифатическими и циклоалифатическими эпоксидными смолами [13]. Изучение особенностей формирования полимеров на основе эпоксидной смолы методом фотоотверждения и их теплофизических характеристик для создания оптически прозрачного адгезива с высоким показателем преломления представляет отдельный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объекты исследования — композиции на основе эпоксидной смолы Araldite GY 250 (ММ 700) фирмы Vantico Gmbrl и активного разбавителя — фенилглицидилового эфира (ФГЭ) фирмы Aldrich, массовая доля которого в композициях изменялась от 5 до 40 %. В качестве фотоинициатора использовали триарилсульфоний гексафторфосфат (50 %-й раствор в пропиленкарбонате) фирмы Aldrich.

Источником УФ-излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ-1000 с интенсивностью света 4.0 мВт/см^2. Кинетику фотополимеризации исследовали методом ИК-спектроскопии в тонких слоях на поверхности щелочногалоидных монокристаллов КВг. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре фирмы Bru-

© Н.В.Яровая , 2014

ker (Германия) с Фурье-преобразованием. Показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-454 БМ при температуре 20 ± 1.0 °С. Плотность образцов при комнатной температуре измеряли методом гидростатического взвешивания в эталонном изооктане.

Теплофизические свойства изучали методом ДСК, используя дифференциальный сканирующий калориметр на диатермической оболочке в интервале температур 133—473 К, скорость нагрева составляла 2 град/мин. Погрешность измерений — ± 2–3 %.

Степень завершенности реакции сшивания (α) эпоксидных композиций оценивали по уравнению ди Бенедетто, применяемость которого для многих сетчатых полимерных систем, в том числе и эпоксидных, была подтверждена ранее [14]:

$$\alpha = \left[\frac{\Delta C_p}{\Delta C_{p0}} \cdot \frac{T_{c\,\infty} - T_c}{T_c - T_{c0}} + 1 \right]^{-1},$$

где T_{c0}, ΔCp_0 — температура стеклования и скачок теплоемкости при стекловании неотвержденой эпоксидной композиции; T_g, ΔC_p — соответствующие значения для исследуемого фотоотвержденного образца; $T_{p\infty}$ — температура стеклования образца после доотвердження при 100 °С (60 мин).

Размеры областей кооперативных перегруппировок при стекловании рассчитывали по уравнению [15, 16]:

$$\nu_{кооп} = kT_c^{\,2}\Delta C_p^{\,-1}/(\rho(\Delta T_c/2)^2),$$

где $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; C_p — скачок теплоемкости при стекловании; ρ — плотность; ΔT_c — ширина температурного интервала стеклования.

Характеристическую длину ζ каждой структурной составляющей (СС) областей кооперативных перегруппировок определяли с помощью формулы [17]:

$$\zeta = (3\nu_{кооп}/4\pi)^{1/3}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Реакция фотополимеризации композиций на основе эпоксидных смол происходит по катионному механизму. В работах [6, 13] установлено, что кислоты Льюиса, образующиеся при фоторазложении солей диазония, могут инициировать катионную полимеризацию различных эпоксисоединений; показано, что в процессе структурирования поимеров, олигомеров и инициирования полимеризации могут использоваться продукты фотораспада не только катионной части солей диазония — арильные радикалы, но и анионной части.

Механизм фотолиза тиозамещенных производных триарилсульфония (в том числе и применяемого нами фотоинициатора) в растворителях и циклогексеноксиде исследован в работе [6] с помощью метода ЯМР-спектроскопии и жидкостной хроматографии. Авторы установили, что под воздействием УФ-излучения происходит фотолиз молекул инициатора, что в присутствии водородсодержащих растворителя или эпоксидного мономера приводит к образованию сильной протонной кислоты HPF_6, которая в дальнейшем и вызывает катионную полимеризацию. Композицию на основе эпоксидной смолы и инициаторов такого типа отличает длительная жизнеспособность и достаточно высокая скорость отверждения под действием актиничного света, что делает их перспективными для применения.

Для определения условий формирования и оптимального состава исследуемых композиций была изучена кинетика их отверждения методом ИК-спектроскопии. По характеристическим полосам в ИК-спектрах исходной и отвержденной эпоксидных композиций оценивали глубину процесса отверждения.

Кинетику процесса отверждения изучали по изменению относительной интенсивности полос поглощения, связанных с валентными колебаниями гидроксильных групп в области 3400—3550 $см^{-1}$ и полос, связанных с колебаниями в эпоксидном цикле (864, 917 $см^{-1}$).

На рис. 1. приведены изменения относительной интенсивности полос поглощения гидроксильной и эпоксидной функциональных групп в ходе реакции фотоотверждения. Как видно из рисунка, за время облучения 30 с происходят заметные изменения относительной интенсивности исследуемых полос: интенсивность полосы валентных колебаний ОН-групп при 3514 $см^{-1}$ возрастает и полоса смещается в низкочастотную область спектра от 3514 до 3467 $см^{-1}$, что объясняется образованием гидроксильных групп при раскрытии эпоксидных циклов и участием этих групп в образовании водородных связей. При этом интенсивность полосы поглощения, связанной с колебаниями в эпоксидном цикле

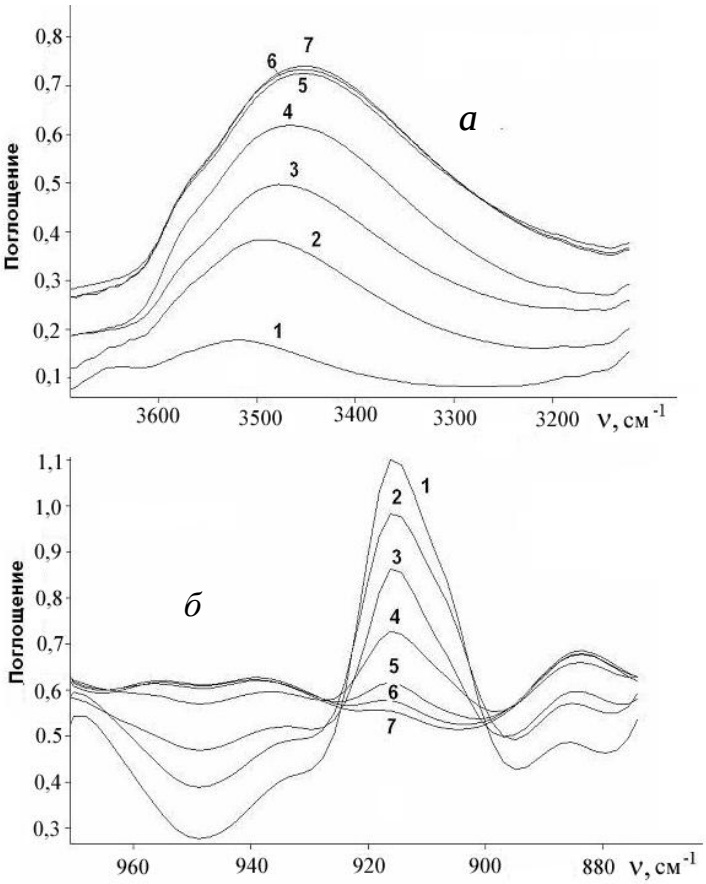


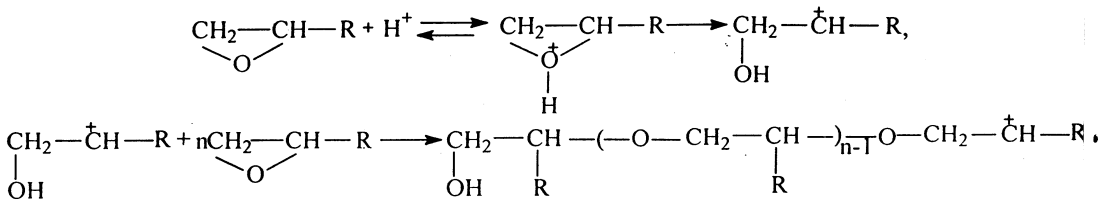
Рис. 1. Кинетика изменения относительной интенсивности полос поглощения гидроксильных (*а*) и эпоксидных групп (*б*) в процессе фотоотверждения: *1* – исходная композиция (до облучения); *2* – при облучении 30; *3* – 90; *4* – 180; *5* – 300; *6* – 420; *7* – 600 с.

(917 см $^{-1}$) (рис. 1,*б*), падает вплоть до ее полного исчезновения. Кроме того, существенно увеличивается интенсивность полосы поглощения 1080 см$^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям простых эфирных связей (ν C–O–C). Эти изменения в ИК-спектрах происходят в результате раскрытия эпоксидных циклов и последующей катионной полимеризации ЭС с помощью протонной кислоты по механизму образования карбониевых соединений [7]:

По данным ИК-спектроскопии было рассчитано изменение интенсивности полос поглощения функциональных групп в эпоксидной композиции в процессе фотополимеризации (рис. 2). Степень превращения (α, %) эпоксидных групп в процессе образования трехмерных полимеров оценивали по уменьшению интенсивности полосы 917 см$^{-1}$. В качестве полосы внутреннего стандарта выбрана полоса поглощения, соответствующая колебаниям фенильного кольца при 830 см$^{-1}$ (возможно также использование и других полос, связанных с колебанием фенильного кольца (1609, 1513 см$^{-1}$).

Существенное изменение интенсивности полос поглощения функциональных групп во времени наблюдается в течение 3 мин облучения, затем процесс постепенно замедляется и при дальнейшем воздействии УФ-излучения интенсивность полос поглощения функциональных групп практически не изменяется, достигая предельных значений (рис. 2).

Следует отметить, что увеличение количества простых эфирных связей и гидроксильных групп (рис. 2, кривые *1, 2)* замедляется по мере исчерпания эпоксидных циклов (рис. 2, кривая *3)*. В процессе фотоотверждения композиции не все эпоксидные группы претерпевают превращение (рис. 2). Так, относительная интенсивность полосы поглощения эпоксигрупп, равная 0.35 в исходной смоле, в процессе фотоотверждения снизилась до 0.16. Степень их превращения в этом случае составляет 55—60 % при массовой доле инициатора в композиции 3 % мас. Это объясняется тем, что в результате полимеризации при образовании трехмерной сетки подвижность эпоксидных групп уменьшается, вследствие чего часть реакционноспособных групп не вступает в реакцию. Кроме того, исследуемая композиция содержит в своем составе ароматические группы, повышающие жесткость полимерной цепи.



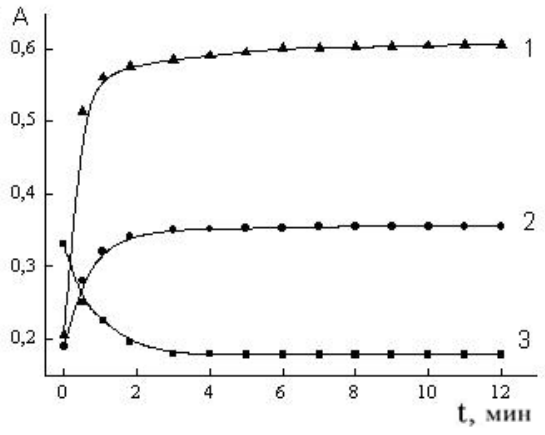


Рис. 2. Кинетика изменения интенсивности полос поглощения функциональных групп в эпоксидной композиции в процессе фотополимеризации для функциональных групп: *1* – C–O–C (1080 $см^{-1}$); *2* – гидроксильная (3514 $см^{-1}$); *3* – эпоксидная (917 $см^{-1}$). *A* – отношение оптических плотностей *i*-й полосы к внутреннему стандарту (D_i /D_{833}).

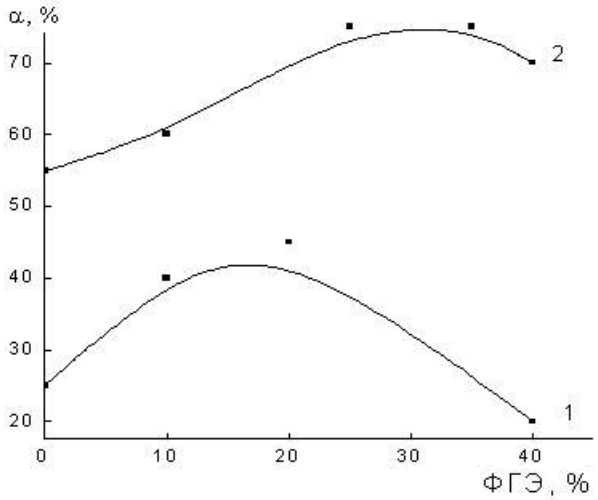


Рис. 3. Зависимость степени превращения эпоксигрупп от концентрации инициатора: *1* — 1.5; *2* — 3 % мас. Время облучения 10 мин.

Известно [18], что для регулирования вязкостных свойств эпоксидных композиций применяют на практике фенил- и крезилглицидиловый эфиры (ФГЭ). Наличие в ФГЭ эпоксидных групп обусловливает в условиях данных экспериментов возможность их раскрытия и сополимеризацию ФГЭ с ЭС. Введение ФГЭ в смолу влияет на глубину и, вероятно, скорость превращения композиций.

Для определения влияния соотношений компонентов на скорость отверждения были исследованы композиции с разными массовыми долями ЭС, ФГЭ и инициатора. На рис. 3 приведены полученные методом ИК-спектроскопии результаты этого эксперимента, из которых видно, что введение в смолу ФГЭ способствует увеличению степени превращения эпоксидных групп и эта зависимость имеет экстремальный характер.

Экстремальный характер зависимости скорости полимеризации от количества введенного в композицию ФГЭ (рис. 3) может быть обьяснен следующим образом. В процессе „темновой" постполимеризации по мере исчерпания доли протонной кислоты, образующейся в системе при облучении, и гибели активных центров начинается замедление процесса полимеризации. Кроме того, можно полагать, что в экстремальной точке состав исходной смеси соответствует составу образующегося сополимера, при избытке одного из сомономеров (соолигомеров) происходит их неполное превращение и наблюдается снижение скорости исчерпания эпоксидных групп.

При увеличении массовой доли ФГЭ в интервале 10—40 % содержание гель-фракции, определяемое при 24-часовом экстрагировании отвержденных композиций ацетоном, повышается от 47 до 93 %. Степень превращения исследуемой смолы также удается значительно повысить, увеличивая концентрацию инициатора. Как следует из рис. 3, при увеличении концентрации инициатора до 3 % мас. наблюдается рост степени превращения до 55, а в присутствии ФГЭ — до 75 %. Эти результаты сопоставимы с полученными ранее для фотополимеризующейся композиции на основе таких смол [10].

Таким образом, при фотоинициированной полимеризации эпоксидной композиции оптимальными концентрациями фотоинициатора и активного разбавителя с точки зрения более полного и быстрого ее отверждения являются 3 и 25—35 % соответственно.

Показатель преломления композиции составлял 1.62, спектральный коэффициент пропускания склеивающего слоя толщиной 10 мкм — не менее 98 %, светорассеяние — не более 2 %.

Исследование теплофизических свойств композиции оптимального состава показало, что изученная система характеризуется только одним температурным переходом (рис. 4). По- с

В.Ф.МАТЮШОВ, А.Л.ТОЛСТОВ, Е.В.ЛЕБЕДЕВ

Синтез и исследование фотокаталитически активных титанокремнеземов, полученных гидролизом тетрахлорида титана и полиалкоксисилоксана

В.Ф. МАТЮШОВ, О.Л. ТОЛСТОВ, Є.В. ЛЕБЕДєВ

Синтез та дослідження фотокаталітично активних титанокремнеземов, одержаних гідролізом тетрахлориду титану та поліалкоксисилоксану

V.F. MATYUSHOV, A.L. TOLSTOV, E.V. LEBEDEV

Synthesis and characterization of photocatalitically active titanosilicates prepared via hydrolysis of titanium(IV) chloride in a presence of polyalkoxysiloxane

М.М.БРАТИЧАК, Г.М.СТРАП, П.БРУЖДЗЯК, Й.ГАПОНЮК

Структурування епокси-олігомерних сумішей у присутності модифікованих фенол-формальдегідних смол

Cross-linking of epoxy-oligomeric mixtures in the presence of modified phenol-formaldehyde resins

Н.В.ЯРОВАЯ

Кинетика отверждения и теплофизические характеристики оптически прозрачного фотоотверждаемого компаунда

Н.В.ЯРОВА

Кінетика твердднення і теплофізичні характеристики оптично прозорого фотозатвердженого компаунду

N.V.YAROVA

Curing kinetics of and thermophysical characteristics of optically-clear photocurable additive